



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Estudio encaminado a comprender la problemática de recuperación
de plata en minerales manganoargentíferos mediante
caracterización comparativa de productos naturales y sintéticos.**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Francisco Galindo Murillo

Asesor:

Dr. Antonio Aragón Piña

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2017



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia porque son el motivo que me impulsa a seguir adelante en mis objetivos personales y profesionales.

A mi asesor el Dr. Antonio Aragón Piña por compartir sus conocimientos y confianza durante la realización de mi proyecto y a la M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla por los años de valiosas aportaciones y enseñanzas. También agradezco a mis sinodales por sus útiles observaciones y recomendaciones durante la revisión de mi tesis.

A mis amigos y compañeros de la maestría y del Instituto de Metalurgia por haber contribuido de alguna manera durante mis actividades en la maestría, en especial a Selene Padrón, Rubicelia Garnica e Hilario Chávez por sus palabras de aliento y útiles consejos.

A los siguientes Técnicos Académicos del Instituto de Metalurgia: Izanami López Acosta por la elaboración de los Análisis Químicos, Claudia Hernández Galván y Rosa Lina Tovar Tovar por los análisis de Difracción de Rayos X, Claudia Guadalupe Elías Alfaro por el análisis de microscopía de electrones por transmisión, José Manuel Martínez Gutiérrez por la asesoría técnica y la administración y disposición de material del laboratorio, Aurora Robledo Cabrera por las determinaciones de Áreas Superficiales mediante el método BET y al técnico Víctor Manuel Escot Espinoza por los análisis de Fluorescencia de Rayos X.

Finalmente a las autoridades de la UASLP, en especial a la Dra. María Isabel Lázaro Báez por haber respaldado mi solicitud para desarrollar mis estudios de maestría. También agradezco a la Unión de Asociaciones del Personal Académico de la UASLP por la beca otorgada.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
RESUMEN.....	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES GENERALES DE LOS ÓXIDOS DE MANGANESO	3
2.1. Generalidades de los óxidos de manganeso	3
2.1.1. Especies con estructuras tipo túnel.....	5
2.1.2. Especies con estructura tipo capa.....	7
2.2. Síntesis de óxidos de manganeso.	8
2.3. Propiedades de carga superficial en óxidos de manganeso.	10
2.3.1. Mecanismos de desarrollo de cargas eléctricas superficiales.	11
2.3.2. Adsorción de iones en óxidos	12
2.3.3. Mecanismos de intercambio iónico	13
2.3.4. Isotermas de adsorción.....	15
2.4. Técnicas analíticas de caracterización	16
2.4.1. Difracción de rayos X.....	16
2.4.2. Microscopía de electrones por barrido	16
2.4.3. Área superficial específica (S_{BET})	18
2.4.4. Técnicas químicas analíticas	21
2.5. Mecanismo de disolución de plata en solución de cianuro	22

3. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE MANGANESO, ESTUDIOS DE ADSORCIÓN CON MINERALES SINTÉTICOS Y NATURALES Y CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	24
3.1. Métodos de síntesis de óxidos de manganeso	24
3.1.1. Síntesis de pirolusita.....	24
3.1.2. Síntesis de criptomelano.....	25
3.1.3. Síntesis de birnesita.....	25
3.2. Digestión de muestras sólidas para ensayos químicos por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).....	25
3.3. Estudios de adsorción con iones plata en minerales sintéticos y naturales	26
3.3.1. Procedimiento experimental de cinéticas de adsorción.....	27
3.3.2. Procedimiento experimental de isothermas de adsorción	28
3.4. Pruebas de extractabilidad de plata.....	29
3.5. Preparación de muestra natural previo al estudio de caracterización y adsorción .	30
3.5.1. Lixiviación de carbonatos con ácido acético.....	30
3.5.2. Remoción de plata disponible	31
3.6. Caracterización Mineralógica de óxidos sintéticos, naturales y productos de adsorción	31
3.6.1. Determinación de superficie específica y distribución de tamaño de poros	31
3.6.2. Análisis por DRX.....	32
3.6.3. Análisis por MEB.....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE MINERALES SINTÉTICOS Y MUESTRA NATURAL	34
4.1. Obtención de productos sintéticos.....	34
4.2. Caracterización inicial de óxidos de manganeso sintéticos.....	35
4.2.1. Análisis de difracción de rayos X	35
4.2.2. Estudio de superficie específica.....	38
4.2.3. Análisis químicos y microscopía de electrones por barrido	43
4.3. Estudios de adsorción de plata en óxidos de manganeso sintéticos.....	46

4.3.1. Cinéticas del equilibrio de adsorción	46
4.3.2. Isotermas de adsorción.....	47
4.3.3. Formación de otras fases durante la adsorción de plata	50
4.3.4. Ajuste de isotermas experimentales con modelos de adsorción	53
4.3.5. Adsorción vs Área superficial	54
4.3.6. Intercambio iónico.....	57
4.4. Extractabilidad de iones adsorbidos en óxidos de manganeso sintéticos	63
4.5. Caracterización de muestra natural con alto contenido de manganeso	64
4.5.1. Análisis químicos elementales	64
4.5.2. Análisis por difracción de rayos X	65
4.5.3. Análisis de microscopía de electrones por barrido	66
4.5.4. Reconstrucción mineralógica	70
4.6. Pruebas de adsorción de plata en muestra natural.....	72
5. CONCLUSIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA.....	75
ANEXOS.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Relación de superficies específicas reportadas por varios autores.</i>	42
Tabla 2. <i>Ensayes químicos de óxidos de manganeso sintéticos</i>	43
Tabla 3. <i>Valores de las constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich</i>	54
Tabla 4. <i>Área superficial de birnesita designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH</i>	56
Tabla 5. <i>Área superficial de pirolusita designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH</i>	56
Tabla 6. <i>Área superficial de criptomelano designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH</i>	56
Tabla 7. <i>Extracción de plata en óxidos de manganeso mediante cianuro</i>	63
Tabla 8. <i>Ensaye químico de muestra natural con alto contenido de manganeso</i>	64
Tabla 9. <i>Ensaye químico de muestra natural con remoción de carbonatos</i>	64
Tabla 10. <i>Ensayes químicos secuenciales de plata</i>	64
Tabla 11. <i>Pruebas de adsorción de plata en muestra natural a pH natural (5.7)</i>	72
Tabla 12. <i>Desorción de elementos químicos durante pruebas de adsorción de plata en muestra natural</i>	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras de los óxidos de manganeso.....	4
Figura 2. Estructura cristalina de pirolusita.....	5
Figura 3. (a) Estructura de holandita, con $M^{+} = K^{+}$ o Ba^{+2} . (b) Estructura de criptomelano tipo K-OMS-2 con un tamaño específico de poro de 4.6 Å.....	6
Figura 4. Diagrama esquemático de un óxido de manganeso tipo birnesita con incorporación de cationes álcali.	8
Figura 5. Esquema general de la síntesis de óxidos de manganeso.	9
Figura 6. Representación esquemática de los sitios de inserción de iones metálicos en estructuras tipo laminar.....	14
Figura 7. Tipos de isotermas de adsorción.....	20
Figura 8. Tipos de Histéresis	21
Figura 9. Mecanismo de disolución de plata en cianuro.	23
Figura 10. Diagrama de distribución de especies para el sistema $Ag^{+1}-H_2O$ en función del pH.	27
Figura 11. Experimentos de adsorción.....	29
Figura 12. En (a) se observa la obtención de criptomelano sintético, mientras que en (b) se aprecia la formación del producto birnesita.	34
Figura 13. Pirolusita sintética antes de ser pulverizada.....	35
Figura 14. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético birnesita.....	36
Figura 15. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético de pirolusita.	37
Figura 16. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético de criptomelano....	37
Figura 17. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a birnesita sintética.....	39
Figura 18. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a pirolusita sintética.	40

Figura 19. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a criptomelano sintético.	41
Figura 20. Imágenes de SEM de birnesita sintética.....	43
Figura 21. Imágenes de SEM de pirolusita sintética.....	44
Figura 22. Imágenes de SEM de criptomelano sintético.....	44
Figura 23. Espectros EDS y cuantificaciones químicas de óxidos de manganeso sintéticos. En (a) birnesita, (b) criptomelano y (c) pirolusita.	45
Figura 24. Cinética de adsorción de birnesita sintética a distintos pH.	46
Figura 25. Cinética de adsorción de pirolusita sintética a distintos pH.	46
Figura 26. Cinética de adsorción de criptomelano sintético a distintos pH.	47
Figura 27. Isotermas de adsorción de plata en birnesita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.	48
Figura 28. Isotermas de adsorción de plata en pirolusita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.	49
Figura 29. Isotermas de adsorción de plata en criptomelano sintético. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.	50
Figura 30. Secuencia de espectros de DRX de birnesita con distintos contenidos de plata.	51
Figura 31. Secuencia de espectros de DRX de criptomelano con distintos contenidos de plata.....	52
Figura 32. Secuencia de espectros de DRX de pirolusita con distintos contenidos de plata.....	53
Figura 33. Adsorción de plata vs área superficial.	55
Figura 34. Liberación de iones potasio respecto al pH.	58
Figura 35. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.21 meq/L.	59
Figura 36. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.9 meq/L.	59

Figura 37. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 2.9 meq/L.	60
Figura 38. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.22 meq/L.	61
Figura 39. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.95 meq/L.	61
Figura 40. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 3.2 meq/L.	62
Figura 41. Difractograma de muestra natural con alto contenido de manganeso.	65
Figura 42. Difractograma de muestra natural sin la presencia de carbonatos.	66
Figura 43. Partícula de argentita en estado libre.	67
Figura 44. En (a) se muestra una partícula de óxido de manganeso con superficie lisa, mientras que en (b) se aprecia la morfología fibrosa del óxido.	67
Figura 45. En (a) se observa una partícula que por su contenido puede corresponder a coronadita. En (b) de morfología acicular óxido de manganeso, y la partícula porosa corresponde a un óxido de hierro.....	68
Figura 46. En (a) se aprecia el detalle superficial de una partícula de óxido de manganeso donde los huecos pudieron contener calcita. En (b) se muestran otras partículas de minerales de manganeso de hábito acicular.	68
Figura 47. Detalle de una partícula manganoargentífera y su microanálisis realizado en la zona marcada.	69
Figura 48. Partícula manganoargentífera y microanálisis realizado en la zona marcada.	70
Figura 49. Abundancia de especies minerales contenidas en la muestra sin carbonatos.	71

RESUMEN

Existen diversas especies minerales que resultan dóciles en su beneficio, sin embargo, otras especies no responden satisfactoriamente a los métodos de extracción convencionales, entre ellas se encuentran los llamados minerales manganoargentíferos. Tales especies, con capacidad de retener iones y moléculas foráneos debido a sus características estructurales, se les han denominado tamices moleculares.

En este trabajo se realizó un estudio comparativo de las características físicas y químicas entre minerales sintéticos y naturales de óxidos de manganeso, con la finalidad de entender el comportamiento de los minerales naturales a través de los sintéticos. El estudio ayudará a facilitar la compleja caracterización de los minerales naturales y entender más claramente la problemática de recuperación de plata.

Con lo anterior, se podrá evaluar el grado de interacción de iones plata en solución, con las distintas estructuras cristalinas que conforman algunos óxidos de manganeso presentes en los yacimientos naturales.

La metodología de trabajo consistió primeramente en la obtención de óxidos con estructuras tipo laminar y tipo túnel. Para el tipo laminar se sintetizó la especie birnesita; mientras que para las especies con estructuras tipo túnel se sintetizaron pirolusita y criptomelano, cada especie con arreglos de unidades octaédricas de dimensiones 1x1 y 2x2 respectivamente. Las características superficiales y cristalinas se confirmaron mediante análisis de difracción de rayos X y microscopía de electrones por barrido.

Los estudios de adsorción de iones plata en solución mostraron que la capacidad de retención depende del tipo de estructura cristalina, siendo la estructura tipo laminar la que puede albergar mayor contenido de iones, seguido de las especies con estructuras tipo túnel donde la adsorción también estará delimitada por las dimensiones de sus cavidades moleculares.

En los óxidos birnesita y criptomelano que poseen 6% y 3.2% de potasio en sus estructuras respectivamente, se analizó el intercambio iónico plata-potasio. En el análisis se determinó que el intercambio de iones ocurre simultáneamente hasta alcanzar un máximo de liberación de iones potasio. Se determinó que la estructura tipo laminar permite una mayor liberación o intercambio de iones potasio.

También se realizó un estudio de extracción de plata con cianuro en óxidos previamente cargados. Los resultados mostraron que la cantidad de plata contenida en birnesita es extraíble, mientras que en criptomelano sólo el 70% de plata se logró extraer. Esto sugiere que existe una mayor interacción de los iones plata con la superficie o los poros del criptomelano.

La comparación de los óxidos sintéticos se realizó con una muestra natural con alto contenido de manganeso y plata. La muestra ensayó inicialmente un contenido de 1100 g/ton de plata y 12.7% de manganeso (equivalente a una abundancia del 32% de óxidos de manganeso), con una matriz conformada por carbonatos; posteriormente se realizó una remoción de carbonatos para concentrar las especies de manganeso, incrementando el contenido de plata a 2580 g/ton y el de manganeso a 27%. Finalmente se sometió a una etapa de remoción de plata utilizando cianuro, donde el contenido de plata residual fue de 1870 g/ton.

Las características mineralógicas finales del residuo natural, correspondieron a una muestra con una alta concentración de especies manganoargentíferas y óxidos de hierro. Éste residuo fue sometido a pruebas de adsorción y caracterización mediante las técnicas analíticas utilizadas para los minerales sintéticos.

Derivado del estudio comparativo se determinó que, la respuesta de las capacidades de adsorción entre minerales sintéticos y naturales es muy diferente. Por un lado, la presencia de varios iones metálicos en las especies naturales, denotan una gran estabilidad de estos, nulificando la capacidad de adsorción o intercambio iónico. Mientras que los sintéticos poseen capacidades de intercambio y adsorción de iones de acuerdo al tipo de estructura cristalina.

1. INTRODUCCIÓN

La considerable abundancia de óxidos de manganeso y óxidos de hierro en suelos, y su gran capacidad de recolección de metales como plomo, zinc, cobalto, etc., han despertado el interés de algunos investigadores para desarrollar estudios encaminados a evaluar sus mecanismos y eficiencias de adsorción en sitios terrestres contaminados y marinos. En dichos estudios se han estado utilizando minerales tanto naturales como sintéticos (McKenzie, 1980; Nicholson & Eley, 1997). Sin embargo, la mayor parte de los estudios no incluyen a la plata y al enfoque del beneficio de los manganoargentíferos.

Entre los yacimientos minerales con valores económicos se pueden encontrar aquellos conformados por altos contenidos de manganeso (2-12% en peso) y plata (150-1000 g/ton), formando asociaciones que resultan ser refractarias para procesos convencionales de beneficio (Munive, et al., 2011).

En México, los estados de Jalisco, Coahuila, Zacatecas, Puebla y Sonora, cuentan con grandes yacimientos minerales con valores importantes de oro y plata que no han sido explotados por su problemática de recuperación asociada a la presencia de manganoargentíferos.

Los minerales que conforman estos yacimientos, generalmente conformados por mezclas de óxidos de manganeso, también se les conoce como minerales manganoargentíferos. Estos materiales registran bajas recuperaciones de plata en procesos metalúrgicos convencionales y pueden ser beneficiados con mejores resultados incorporándolos a métodos alternos, que resultan ser finalmente no redituables por el gran consumo de reactivos utilizados.

Las estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso comprenden formaciones laminares y oquedades tipo túnel, ambas constituidas por la unión de unidades octaédricas de óxidos de manganeso $(\text{MnO}_6)^{8-}$. Estos espacios moleculares de distintas dimensiones, generalmente son ocupados por diversos cationes (K, Na, Ca, Ba, Pb, Zn, Ag) y otras moléculas, formando soluciones sólidas intersticiales de composiciones variables.

Las formaciones naturales de los óxidos crean mezclas minerales con asociaciones muy complejas (hasta tamaños nanométricos), generando grandes inconvenientes para su completa separación y estudio. Aunado a esto, la fina diseminación de plata en los óxidos apenas es detectable por los equipos analíticos.

Estas peculiaridades, incrementan la dificultad de lograr una clara caracterización de los manganoargentíferos naturales, y así esclarecer la problemática de recuperación de plata. Es por esto que, se ha planteado un estudio a partir de óxidos de manganeso sintético, donde se pretende evaluar el grado de interacción de plata con respecto al tipo de estructura cristalina de algunos minerales representativos y la influencia de otros iones presentes durante los procesos de adsorción de plata en solución.

La homogeneidad y abundancia de los productos obtenidos también facilitará la caracterización de estos minerales mediante algunas técnicas analíticas como la difracción de rayos X (DRX) y microscopías de electrones por barrido (MEB) y por transmisión (MET), con el acoplamiento de microsondas de energía dispersa (EDS). Con éstas técnicas se tendrá la capacidad suficiente para adquirir información básica de índole estructural, química y cristaloquímica de cada producto sintético.

Los óxidos sintéticos que se estudiaron fueron la birnesita, pirolusita y criptomelano. La birnesita de estructura cristalina tipo laminar, es el óxido de manganeso más común en los suelos, encontrándose nódulos en desiertos y océanos (Burns & Burns, 1979; McKenzie, 1989; Post, 1999). La pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) es uno de los óxidos más estables, pero su abundancia en suelos es reducida; esta especie presenta una estructura tipo túnel análoga al rutilo (Burns & Burns, 1979). Y el criptomelano que pertenece a la familia de la holandita y contiene cadenas dobles de unidades octaédricas que conforman su estructura tipo túnel.

El estudio también se aplicó a una muestra natural conformada por un gran contenido de especies oxidadas de manganeso con un alto grado de plata no extraíble por cianuración (≈ 1800 g/ton) o asociada a especies manganoargentíferas.

El objetivo primordial de este trabajo es contribuir al entendimiento de la formación y comportamiento de los minerales manganoargentíferos mediante el estudio comparativo entre especies minerales sintéticas y naturales.

Una ventaja del estudio comparativo radica en que se podrán determinar y asociar algunas características estructurales y superficiales que difícilmente pudieran ser obtenidas a partir de especímenes naturales.

2. ANTECEDENTES GENERALES DE LOS ÓXIDOS DE MANGANESO

2.1. Generalidades de los óxidos de manganeso

Más de 30 minerales oxidados de manganeso ocurren en una amplia variedad de ambientes geológicos. Estos óxidos se encuentran en suelos y sedimentos, involucrándose en una variedad de reacciones químicas que afectan la composición de suelos y aguas del subsuelo (Post, 1999). Según Taylor (1987), los óxidos de manganeso ocurren como pequeños cristales con tamaños de 0.02 micrómetros y 0.1 micrómetros para birnesita y litioforita respectivamente.

En el año de 1977, Mckenzie reportó que la mineralogía del Mn comparada a la de óxidos/hidróxidos de hierro, aluminio, zinc, entre otros, resulta ser más complicada, debido a la gran sustitución entre los distintos estados de oxidación (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) del manganeso para formar un gran número de óxidos e hidróxidos naturales. Tales sustituciones modifican la longitud del enlace Mn-O y consecuentemente cambian el tamaño de la celda unitaria, a esto también se acompaña la sustitución de O^{2-} por OH^- para mantener la neutralidad de cargas eléctricas.

Debido a la importante variabilidad tanto en el número de oxidación del manganeso, como en el contenido de cationes, resulta difícil presentar una fórmula de composición definida para cada especie mineral, por lo tanto, la mayoría de los óxidos de manganeso son compuestos no estequiométricos. Algunos óxidos más comunes y de interés son: pirolusita (MnO_2), hausmanita (Mn_3O_4), birnesita ($Mn_7O_{13.5}H_2O$), bixbyita (Mn_2O_3), criptomelano (KMn_8O_{16}), groutita ($MnO(OH)$), manganosita (MnO), todorokita ($(Mn^{+2},Ca)Mn_{54}O_{114}H_2O$) y rodocrosita ($MnCO_3$). Se ha reportado que la pirolusita, criptomelano y ramsdelita son las formas naturales más estables.

Los arreglos estructurales de los óxidos de manganeso están conformados por el ensamblaje de unidades octaédricas de MnO_6 . La unión de octaedros por sus bordes y esquinas da lugar a una gran variedad de formaciones tipo túnel y laminar. Los túneles y sitios interlaminares pueden albergar iones metálicos y moléculas de agua. La mayor parte del manganeso en los óxidos es tetravalente, pero debido a la presencia de otros estados de oxidación (+2,+3), ocurre la inserción de diversos iones metálicos para compensar cargas eléctricas.

Klein & Hurlbut en el 2006, denominaron a la inserción de iones o moléculas en los huecos estructurales como: *soluciones sólidas intersticiales* o *sustituciones intersticiales*.

En la figura 1 se aprecian esquemas de estructuras tipo túnel y laminar. Los óxidos de manganeso: pirolusita, ramsdelita, holandita, romanechita, todorokita, y la especie sintética $Rb_{0.27}MnO_2$, tienen estructuras tipo túnel de: (1 x 1), (1 x 2), (2 x 2), (2 x 3), (3 x 3) y (2 x 5) unidades octaédricas respectivamente. Por otra parte, los óxidos de manganeso como la birnesita y buserita tienen estructuras tipo laminar con espaciamientos basales de alrededor de 0.7 y 1.0 nanómetros respectivamente.

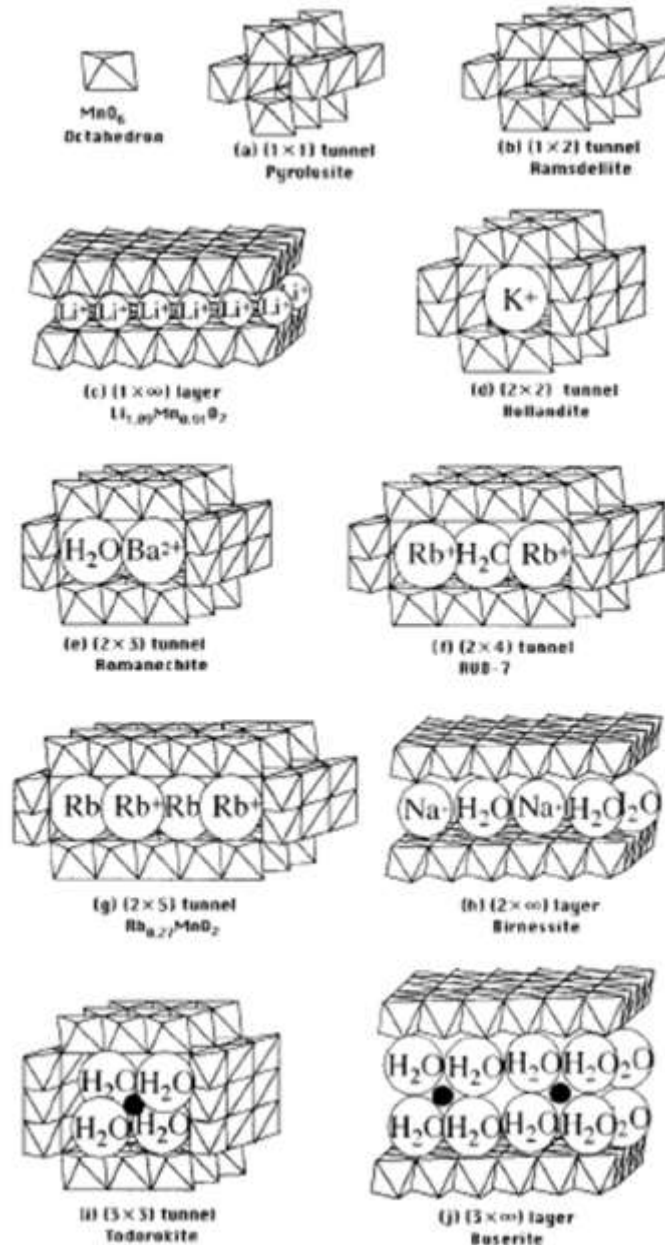


Figura 1. Estructuras de los óxidos de manganeso.

Los óxidos de manganeso al igual que las zeolitas y arcillas, forman armazones o estructuras con grandes espacios de interconexión o canales, y debido a estas propiedades se les ha utilizado como materiales adsorbentes o catalizadores (Kijima, Yasuda, Sato, Yoshimura, 2001).

2.1.1. Especies con estructuras tipo túnel

Jeffrey E. Post en 1999, menciona que se conocen tres minerales polimorfos del MnO_2 , la pirolusita es el más estable y abundante, y los otros son ramsdelita y nsutita. La pirolusita comúnmente ocurre en depósitos hidrotermales de baja temperatura o en reemplazamiento de otros óxidos de manganeso como ramsdelita y manganita.

En la estructura de la pirolusita (β - MnO_2), que es análoga al rutilo (TiO_2), cadenas simples de octaedros unidas por sus esquinas, crean marcos que dan lugar a la formación de túneles con secciones cuadradas de dimensiones 1x1 unidades octaédricas ($2.3 \times 2.3 \text{ \AA}$); todos los octaedros son equivalentes y la distancia promedio Mn-O es de 1.88 \AA . La dimensión de su celda unitaria es de 2.87 \AA que representa la distancia entre los núcleos Mn -- Mn a través de octaedros vecinos. Este es el parámetro básico de celda que se utiliza en la mineralogía de los óxidos de manganeso (Burns & Burns, 1977).

En la figura 2 se observa que la formación estructural de cadenas octaédricas de la pirolusita, es semejante a la encontrada en los piroxenos (mineralogía de silicatos), conformados por cadenas de SiO_4 .

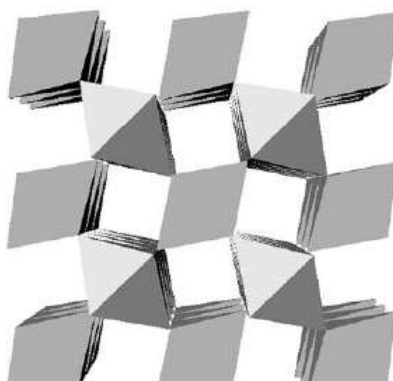


Figura 2. Estructura cristalina de pirolusita.

Otros óxidos con estructura tipo túnel, son aquellos que conforman el grupo de la holandita. En 1960, Hewett y Fleischer mencionaron que tales óxidos ocurren en gran variedad de ambientes como zonas de oxidación de depósitos de manganeso y en depósitos sedimentarios.

La fórmula general del grupo de la holandita es $A_x(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$, donde A puede ser Ba^{+2} , Pb^{+2} o K^+ . Los diferentes minerales del grupo de la holandita están definidos en base al catión predominante dentro del túnel: holandita (Ba), criptomelano (K), coronadita (Pb) y manjoirita (Na). La ausencia de cationes de radio iónico grande a menudo conduce a la formación de otras estructuras de MnO_2 , como nsutita en lugar de holandita (McKenzie, 1977).

Especies como el criptomelano, son capaces de albergar iones con radios iónicos de hasta 1.4 Å en sus túneles de 4.6 Å. Los radios iónicos de algunos cationes son K^+ 1.33 Å, Pb^{2+} 1.20 Å, Mn^{2+} 0.80 Å, Na^+ 0.95 Å, Ba^{2+} 1.35 Å, Al^{3+} 0.50 Å, Fe^{3+} 0.60 Å, Ag^+ 1.28 Å y agua 1.38 Å (Byström & Byström, 1950). Las cargas en los túneles están balanceadas por la sustitución de cationes de más bajas valencias (por ejemplo Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) por algunos Mn^{4+} (Post, 1999).

Estos óxidos son comúnmente denominados tamices moleculares octaédricos u OMS-2 (en su denominación inglesa), debido a que sus estructuras están constituidas de cadenas dobles de unidades octaédricas, las cuales se unen por sus bordes para formar túneles de 2x2 unidades o su equivalencia de 4.6 x 4.6 Å, como se muestra en la siguiente figura 3:

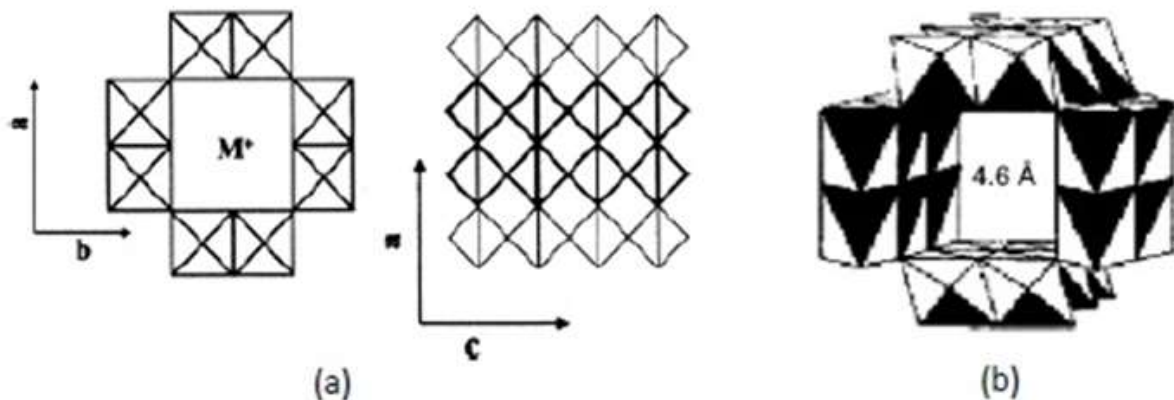


Figura 3. (a) Estructura de holandita, con $M^+ = \text{K}^+$ o Ba^{+2} . (b) Estructura de criptomelano tipo K-OMS-2 con un tamaño específico de poro de 4.6 Å.

Estos materiales son los más estudiados debido a su excelente desempeño en catálisis heterogénea. Se ha demostrado que la presencia de iones Ag^{+1} en materiales de este tipo, tienen una alta actividad en control de emisiones, oxidación de CO y otros procesos catalíticos. Tales comportamientos pueden ser atribuidos a su gran área superficial y abundantes defectos de bordes o celdas (Feng, Kanoh & Ooi, 1998).

2.1.2. Especies con estructura tipo capa

De acuerdo con Feng *et al.* (1999), muchos óxidos de manganeso tipo laminar han sido reportados. Las estructuras laminares de $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, birnesita y buserita contienen capas o láminas de unidades octaédricas de óxidos de manganeso unidas por sus vértices, entre éstas láminas se sitúan cationes, normalmente alcalinos o alcalinotérreos junto a moléculas de agua para compensar el exceso de carga negativa producido por las láminas octaédricas de manganeso. *“La estructura de las capas intermedias parece consistir en cationes Mn^{2+} y Mn^{3+} coordinados a iones OH^- y moléculas de agua, conteniendo además cationes extraños como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} ”* (Julien *et al.*, 2003).

En el año 1999, Post señaló que la birnesita fue originalmente descrita en la localidad de Birness, Escocia, y desde entonces se le ha reconocido en una amplia variedad de ambientes geológicos. Es abundante en suelos y nódulos oceánicos y se encuentra generalmente como producto de alteración de depósitos ricos en manganeso. Participa en las reacciones de óxido-reducción y en el intercambio de cationes, por lo tanto juega un papel importante en la química de suelos y aguas subterráneas.

La birnesita en su estado natural se compone de granos finos y cristalinidad relativamente pobre. Es uno de los óxidos de manganeso sometidos a mayor controversia en cuanto a su denominación y estructura. Está presente en la naturaleza (suelos, depósitos de minerales, nódulos marinos, etc.) y puede ser producido sintéticamente (hidrotérmicamente, sol-gel, etc.) (Feng, 2010).

La fórmula molecular de la birnesita puede escribirse como $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pero al igual que sucede con el criptomelano, estudios más detallados incluyen cationes extraños dentro de la citada fórmula (Nakayama, 2010), por lo que dicha fórmula estructural puede escribirse como $\text{A}_x\text{MnO}_{2-y} \cdot z(\text{H}_2\text{O})$, donde A representa el catión interlaminar.

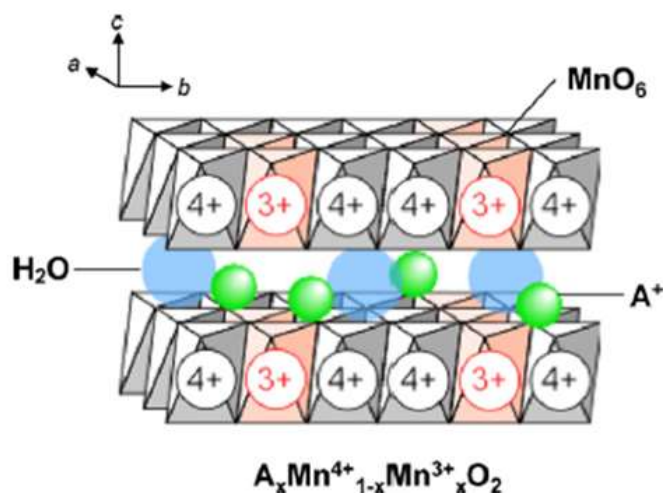


Figura 4. Diagrama esquemático de un óxido de manganeso tipo birnesita con incorporación de cationes alcali.

El espaciado entre capas es aproximado a 7.2 Å (Feng *et al.*, 1998), pero tras la hidratación el espaciado puede aumentar hasta 10 Å (buserita). También se ha obtenido e identificado una forma deshidratada con espaciado laminar de aproximadamente 5.5 Å.

En 1973, Anderson *et al.*, reportaron que los óxidos de manganeso de baja cristalinidad tipo birnesita, mostraban un alto grado de adsorción de plata. Los investigadores atribuyeron la gran recepción de plata al intercambio iónico superficial y estructural de manganeso, potasio y sodio.

2.2. Síntesis de óxidos de manganeso.

Durante la formación de los yacimientos de manganeso, éste se comporta análogamente al hierro, de tal forma que puede ser transportado mediante soluciones acuosas (hidrotermales) hasta posteriormente precipitarse en fases precursoras transitorias que gradualmente dan lugar a fases más estables (Klinkhammer y Bender, 1980; Roy, 1981; Grill, 1982; Dasgupta *et al.*, 1989). El comportamiento de estas soluciones acuosas ricas en manganeso está sujeto a las condiciones de óxido-reducción (redox). El manganeso es transportado en solución bajo condiciones reductoras y ácidas (Borchert, 1980).

La síntesis de óxidos de manganeso puede ser realizada en dos etapas. Primero, un óxido de manganeso tipo túnel o laminar es preparado usando un patrón de iones o moléculas para guiar la dimensión del túnel o lámina según corresponda. En la segunda etapa, los iones o moléculas patrón son removidos de los túneles o espacios interlaminares, para finalmente obtener el tamiz iónico o molecular (Feng *et al.*, 1998).

Las diferentes estructuras de óxidos de manganeso pueden ser preparadas por una variedad de procesos. Estos procesos pueden ser en seco (fundición de sales), húmedos (precipitación, procesos hidrotermales), y mediante geles.

En la figura 5 se muestra un esquema donde se observa que la mayoría de los métodos de síntesis involucran condiciones de oxidación altamente alcalinas. Esas condiciones raramente ocurren en la naturaleza, por lo que probablemente en condiciones naturales la oxidación ocurre bajo la acción bacteriana.

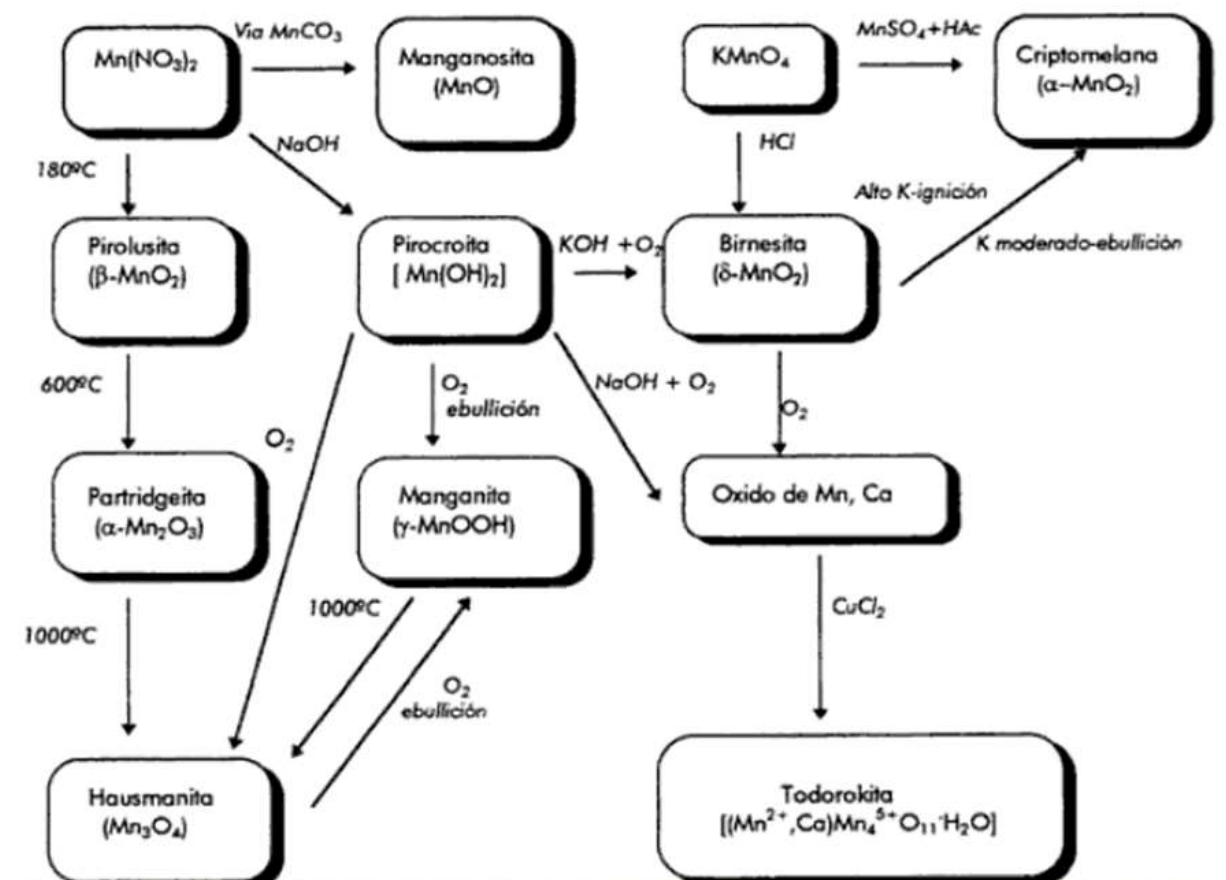


Figura 5. Esquema general de la síntesis de óxidos de manganeso.

Birnesita y holandita son preparadas frecuentemente mediante procesos de precipitación donde se involucran sales de Mn^{2+} y/o reducción de sales MnO_4^- en solución. La birnesita puede ser obtenida en soluciones alcalinas o débilmente ácidas, mientras que la holandita se obtiene sólo en condiciones ácidas (Feng *et al.*, 1998).

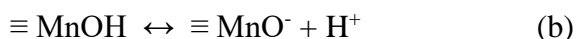
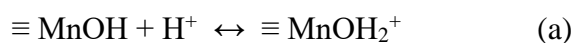
Los métodos más comunes de síntesis de birnesita (δ - MnO_2) consisten en la oxidación de hidróxido manganoso o la reducción de permanganato de potasio, usando una variedad de agentes reductores y oxidantes. Birnesitas con bajo contenido de potasio son convertidas a γ - MnO_2 o a criptomelano mediante ebullición.

El criptomelano (α - MnO_2) es un dióxido de manganeso que ocurre naturalmente, contiene potasio como constituyente esencial y su contenido es variable, pero nunca excede la cantidad requerida para llenar aproximadamente el 50% de los sitios de la red cristalina asociados a este elemento. Los productos obtenidos a nivel laboratorio son llamados α - MnO_2 , y también se incluyen a los isomorfos: coronadita y holandita.

Por otra parte, la pirolusita (β - MnO_2) se prepara usualmente por la ignición de nitrato manganoso.

2.3. Propiedades de carga superficial en óxidos de manganeso.

La carga superficial de los óxidos es la suma de sitios cargados positiva y negativamente. Estas cargas son el resultado de reacciones de protonación y desprotonación de grupos hidroxilos fijados a la superficie. Schindler en 1972 describió que las superficies oxidadas están cubiertas de grupos hidroxilos ácidos y básicos, los cuales se forman a partir de la adsorción química de moléculas de agua. Una molécula de agua fijada a la superficie del metal se disocia en un grupo hidroxilo y en un protón, el cuál reacciona con la superficie oxidada para formar otro grupo hidroxilo. Por esta razón, la naturaleza ácido-base del MnO_2 puede ser atribuida a los grupos hidroxilos superficiales de acuerdo con las siguientes reacciones:



Donde $MnOH$, $MnOH_2^+$ y MnO^- representan tres especies superficiales del adsorbente. Un grupo hidroxilo ácido se disocia en H^+ y en un sitio negativo al que se le añade electrostáticamente un electrolito (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc.); mientras que el grupo hidroxilo es protonado por la liberación del ión OH^- para convertirse en un sitio positivo, a donde se puede unir electrostáticamente un anión (NO_3^- , Cl^- , etc.) (Schindler, 1977).

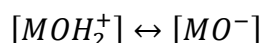
2.3.1. Mecanismos de desarrollo de cargas eléctricas superficiales.

Langmuir en 1997, Stumm y Morgan en 1996 describieron cinco diferentes mecanismos responsables del desarrollo de la carga eléctrica superficial de los sólidos. A continuación se muestran tales mecanismos:

1. La carga superficial de un óxido hidratado puede ser explicada por el comportamiento ácido-base del grupo hidroxilo superficial $\equiv SOH$ de acuerdo con las reacciones (a) y (b). Sin embargo, en algunos otros sólidos, la carga surge de la reacción química o de la ionización de grupos funcionales superficiales como $-OH$ y $-SH$.
2. La carga permanente superficial se origina de la sustitución isomorfa en la red cristalina del sólido. Por ejemplo, una estructura cargada negativamente se obtendría cuando un átomo de Si se reemplaza por otro de Al en cualquier parte del sólido de SiO_2 , teniéndose una estructura cristalina tetraédrica.
3. Los defectos cristalinos en un sólido, como el déficit de Mn^{+4} octaédricos o capas intermedias de K^+ , las cuales son características comunes en los sólidos, pueden resultar también en la generación de carga superficial.
4. Enlaces rotos o incompletos localizados en bordes y esquinas de la estructura cristalina conllevan a la ionización de grupos superficiales, resultando usualmente en carga negativa debido a la exposición de iones O^{2-} y OH^- .
5. La adsorción de especies hidrofóbicas o iones surfactantes sobre la superficie oxidada puede también producir carga superficial.

De acuerdo con el primer mecanismo, las partículas oxidadas en un medio acuoso adquieren cargas eléctricas superficiales, no obstante, a cierto valor de pH donde la superficie sólida no posee carga neta, se le conoce como punto de carga cero (PCC).

El PCC se define como el valor de pH en el cual la carga neta total es cero, es decir donde las cargas positivas totales son iguales a las negativas. La protonación y desprotonación de los grupos hidroxilos superficiales pueden ser representados como (Parks & Bruyn, 1962):



Donde MOH_2^+ y MO^- representan los sitios superficiales positivos y negativos respectivamente. Un pequeño cambio en el pH puede conducir a un gran incremento o decremento de las interacciones electrostáticas entre los iones y los sitios superficiales ionizables dependiendo de la curva de valoración. El conocimiento del PCC es importante para entender los procesos de adsorción de iones sobre la interfaz mineral/solución.

Los óxidos de manganeso exhiben un pH bajo en el punto de carga cero (PCC) y pueden desarrollar una gran carga negativa superficial sobre el rango de pH de interés en la mayoría de las aguas naturales (Stumm y Morgan, 1995).

2.3.2. Adsorción de iones en óxidos

La adsorción de cationes y aniones en óxidos minerales puede ser generalizada por los siguientes puntos:

1. La adsorción depende fuertemente del pH, incrementándose usualmente en un estrecho rango de pH.
2. Los valores de pH donde se lleva a cabo la adsorción, son usualmente más característicos del catión adsorbido que del material adsorbente.
3. La zona de adsorción para diferentes metales es similar a la formación de las especies hidrolizadas.
4. Protones son liberados (o OH^- consumidos) como resultado de las reacciones de adsorción.

La adsorción de iones sobre óxidos minerales puede involucrar predominantemente interacciones electrostáticas (no específicas) o químicas (específicas) con la superficie del óxido. Estos dos tipos de interacciones resultan en comportamientos muy diferentes de adsorción y se pueden clasificar como sigue:

Adsorción no específica:

1. La adsorción toma lugar sobre superficies de carga opuesta, pero cierta adsorción se lleva a cabo sobre áreas neutras o de carga similar.
2. La densidad de adsorción decrece con el incremento de la fuerza iónica.

Adsorción específica:

1. La adsorción es indiferente a la carga superficial.
2. La adsorción es indiferente a la fuerza iónica.

En el caso de adsorción no específica, la carga superficial del mineral controla el proceso de adsorción y la identidad del soluto es de poca importancia. La adsorción no específica se lleva a cabo mediante la atracción de fuerzas electrostáticas de la carga superficial y la del ion soluto. A esta adsorción se le refiere como adsorción física y los solutos forman complejos de esfera externa con la superficie mineral.

La adsorción específica implica enlace químico entre el soluto y la superficie mineral. Esta adsorción puede resultar en una inversión de carga superficial, lo cual implica que los iones adsorbidos son capaces de superar la repulsión electrostática. A la adsorción específica también se le conoce como adsorción química y los solutos forman complejos de esfera interna con la superficie mineral (Smith, 1999).

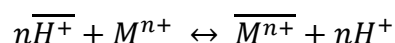
De acuerdo a lo anterior, la adsorción de cationes de metales pesados sobre superficies oxidadas puede ser física (no específica) o química (específica). En el caso de adsorción física, las interacciones electrostáticas son responsables del enlace. Los contraiones suelen ser puntos de carga que equilibran cargas superficiales o regiones cargadas de moléculas polarizables que son retenidas en la parte difusa de la doble capa eléctrica. No obstante, la adsorción específica puede ocurrir sobre superficie neutra o incluso sobre carga con mismo signo del catión.

La adsorción de cationes de metales pesados en óxidos es altamente sensible al pH. Al incrementarse el pH del sistema, la adsorción aumenta en un cierto rango de pH. El rango de pH de máxima adsorción está linealmente relacionado a la primera constante de hidrólisis de los iones metálicos. McKenzie en 1977 reportó que la adsorción específica del óxido de manganeso puede ser tan fuerte que difícilmente se puede diferenciar entre los iones adsorbidos superficialmente y aquellos incorporados en los sitios estructurales. Otros factores responsables del proceso de adsorción son la temperatura, tiempo de contacto y la interacción de los iones.

2.3.3. Mecanismos de intercambio iónico

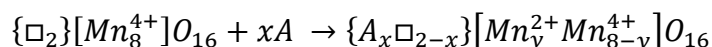
La inserción y/o extracción de iones metálicos en óxidos de manganeso porosos ocurre básicamente mediante los mecanismos de intercambio iónico y reacciones *redox*.

En los óxidos con estructura cristalina tipo túnel, el mecanismo de intercambio iónico H^+/M^{n+} puede ser representado por la siguiente reacción:



Donde $\overline{H^+}$ denota un protón intercambiable en la fase sólida.

Por otro lado, el mecanismo redox se representa por la ecuación:



Donde $\{\}$ denota un hueco, $[]$ son sitios octaédricos ocupados por manganeso, \square son sitios estructurales vacantes y A es un ion metálico.

Ambos mecanismos ocurren en distintos sitios superficiales que han sido denominados sitios *redox* y sitios de intercambio iónico. El número de sitios *redox* y los de intercambio iónico se correlacionan con la cantidad de iones trivalentes de Mn y con los defectos de iones Mn en la estructura del óxido. Estos dos tipos de sitios se mezclan y forman una sola fase de solución sólida.

La reacción de inserción de iones en sitios *redox* requiere de una reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} y también una oxidación de OH^- (o H_2O) a oxígeno gaseoso (y una pequeña porción de Mn^{4+} son reducidos a Mn^{3+} y otros oxidados a Mn^{7+}) en la superficie sólida. La difusión de iones metálicos a través de los túneles, se acompañan también de una difusión de electrones sobre los átomos de Mn que constituyen la estructura del óxido. Por otra parte, la extracción de iones en medio ácido da lugar a la producción de pequeñas cantidades de Mn^{2+} , debido a la reacción redox $Mn^{3+} \rightarrow \frac{1}{2}Mn^{4+} + \frac{1}{2}Mn^{2+}$, donde el Mn divalente es soluble.

La inserción del tipo intercambio iónico toma lugar en los huecos o túneles, donde los protones localizados en la estructura son desplazados o substituidos por los iones metálicos.

Los iones metálicos contenidos en los espacios interlaminares de los óxidos de manganeso tipo birnesita, pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes. La localización de los cationes en éstas estructuras se pueden situar en dos sitios, dependiendo de la dimensión de su radio iónico. En la figura 6 se muestran los sitios de inserción de iones en óxidos tipo birnesita:

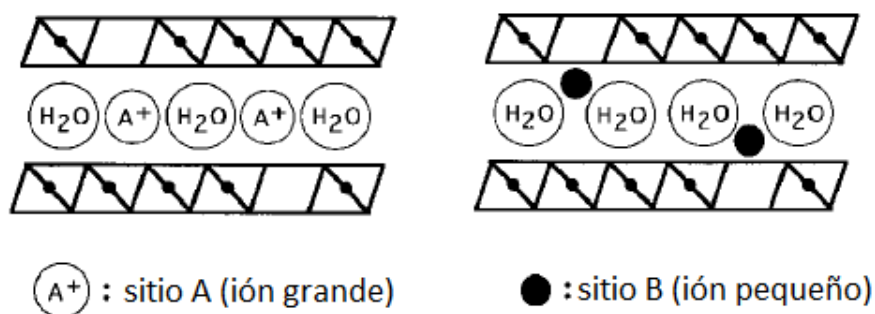


Figura 6. Representación esquemática de los sitios de inserción de iones metálicos en estructuras tipo laminar.

Para iones grandes, el sitio de inserción se sitúa entre las láminas de moléculas de agua (sitio A), mientras que los iones pequeños pueden ser localizados en las vacancias generadas entre las moléculas de agua y las láminas octaédricas de MnO_6 (sitio B).

Los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos con radios iónicos grandes, son localizados en los sitios A, mientras que los metales de transición de radio iónico pequeño (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) son insertados en los sitios B.

Durante la extracción de iones localizados en sitios basales, se origina también una reacción redox de Mn^{3+} entre los espacios interlaminares, causando la formación de sitios vacantes en la lámina octaédrica de MnO_6 . El Mn^{2+} soluble puede ser readsorbido en los sitios B del óxido. En los óxidos con estructuras tipo túnel, la formación de Mn divalente ocurre sobre la superficie del cristal y no causa vacancias en la masa del mismo.

Debido a que la estructura laminar de la birnesita se mantiene principalmente por las fuerzas de atracción electrostáticas originadas entre las cargas negativas de las láminas de MnO_6 y las positivas de los iones metálicos insertados, la densidad de carga de las hojas octaédricas tienen una gran influencia durante los procesos de inserción y extracción de cationes. Las reacciones de inserción/extracción de cationes causan cambios en los espaciamientos basales de la birnesita. Una alta densidad de carga dificulta la expansión de los espacios basales durante la inserción de cationes (Feng et al., 1997).

2.3.4. Isotermas de adsorción

La descripción cuantitativa de la adsorción de materia en una superficie en condiciones isotermas y a presión constante, se representa por las denominadas isotermas de adsorción, que relacionan la cantidad de material adsorbido y la concentración de equilibrio.

Los métodos más frecuentemente utilizados son los experimentos en columna y en *batch*. En ambos casos, los ensayos se realizan con diferentes concentraciones del catión, diferentes fuerzas iónicas para las soluciones y diferentes rangos de pH, con el fin de valorar el efecto de estas variables en la adsorción del ion de interés. Los resultados se representan y ajustan a isotermas de adsorción, que representan la partición, de unas especies en particular, entre una fase acuosa y las partículas sólidas del soluto (Carretero & Pozo, 2007).

Las isotermas más usadas son:

Isoterma de Freundlich: en la que se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Se define por la ecuación:

$$q = k_f \cdot C^{1/n}$$

Donde k_f es la constante de capacidad de adsorción y n es la constante de intensidad de adsorción.

Isoterma de Langmuir: se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. La isoterma está representada por la ecuación:

$$q = \frac{q_m k C}{1 + k C}$$

Siendo C la concentración del adsorbato en equilibrio (en mg/L), q_m la capacidad máxima de adsorción (en mg/g) y k es la constante de Langmuir de afinidad o energética en unidades de L/mg (Stumm & Morgan, 1995).

2.4. Técnicas analíticas de caracterización

2.4.1. Difracción de rayos X

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. Así, pueden compararse un difractograma de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (Skoog & West, 2001).

2.4.2. Microscopía de electrones por barrido

Hoy en día, el microscopio de electrones por barrido (MEB) es una técnica versátil muy usada en laboratorios industriales y de investigación y desarrollo. Debido a su gran resolución lateral,

profundidad de enfoque y su facilidad para microanálisis por rayos X, el MEB es utilizado frecuentemente en las ciencias de los materiales para observar las estructuras microscópicas o diferenciar fases.

Las ventajas de un MEB como un instrumento de imagen (alta resolución espacial, gran profundidad de campo) la hacen una herramienta invaluable en las siguientes ramas de la Geología: paleontología, sedimentología, mineralogía y petrología. Y de acuerdo a las características propias del equipo MEB-Rayos X, es útil en las áreas de asignatura: petrología descriptiva, identificación de minerales, petrología experimental, geotermobarometría, determinación de edades, estudios de difusión, análisis modal y localización de fases raras (Breed, 2001).

La señal generada en MEB es el resultado de interacción entre el haz de electrones incidente y una delgada superficie de muestra. Los electrones primarios son partículas cargadas que interactúan fuertemente con las partículas cargadas de los átomos en la muestra. Se dice que la interacción es *inelástica*, si hay pérdida de energía durante la interacción, es decir, que existe una transferencia de electrones a la muestra o espécimen, generándose así los llamados electrones secundarios. Por otra parte, en la interacción *elástica*, la trayectoria del haz de electrones incidente es modificada dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones mientras que una fracción es expulsada a través de la misma superficie por la que penetran, generándose así los electrones retrodispersados (Michler, 2008).

De las interacciones antes mencionadas se derivan las definiciones de electrones secundarios y retrodispersados, ambos tipos de electrones que son emitidos desde la muestra, son usados para la formación de imágenes.

El microscopio de electrones por barrido generalmente está equipado con dos tipos de espectrómetros de rayos X. Los de energía dispersa (EDS) recopilan información de energías de rayos X simultáneamente y las reproduce en forma de un plano de intensidad contra energía fotónica de rayos X. Los de tipo de longitud de onda dispersa (WDS) hacen uso de la reflexión de Bragg por un cristal, y opera en modo “serial”, el espectrómetro se ajusta solamente a una longitud de onda a la vez. Algunos cristales de distintos espacios interplanares son necesarios para cubrir el rango de longitud de onda requerida. La resolución espectral es mejor que la del tipo ED pero este último es más rápido y conveniente para usar (Goodhew, Humphreys & Beanlan, 2001).

Una importante cualidad de la técnica es la facilidad para la preparación de las muestras. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño

por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad.

2.4.3. Área superficial específica (S_{BET})

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (Gregg & Sing, 1982).

La fisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma de BET en su forma linealizada, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P del soluto, P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m AN}{M}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida (0.162 nm^2).

Tamaño de poro y potencial de adsorción. La forma de las isothermas de adsorción de fluidos puros sobre superficies planas y materiales porosos depende de la interacción entre la fuerza de fluido-pared y fluido-fluido, así como también de la estabilidad termodinámica de los fluidos confinados en los poros (Lowell, Shields, Thomas & Thommes, 2006). La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), (Sing, Everett, Haul, Pierotti, Ruoquerol & Siemieniewska, 1985) establece la clasificación de poros por su anchura interna (la anchura de poro se define como el diámetro en el caso de un poro cilíndrico y como la distancia entre paredes opuestas en el caso de poros hendidos), señalando los siguientes tres grupos:

- *Microporos*: poros de anchura interna menor de 2 nanómetros.
- *Mesoporos*: poros de anchura interna entre 2 y 50 nanómetros.
- *Macroporos*: con de anchura mayor a 50 nanómetros.

La IUPAC también clasifica las isothermas de adsorción en seis grupos los cuales son:

- Isoterma tipo I, característica de materiales microporosos con un área específica pequeña.
- Isoterma tipo II, peculiar de sólidos no porosos a macroporosos. Contiene un punto B correspondiente a dos etapas continuas: adsorción completa consistente en formar una monocapa sobre la superficie y comienzo de la adsorción en multicapas.
- Isoterma tipo III, se presenta en algunas ocasiones cuando las fuerzas de adsorción son débiles entre el adsorbato-adsorbente.
- Isoterma tipo IV, característica de materiales mesoporosos; además exhibe un ciclo de histéresis relacionado a la condensación capilar de los mesoporos. Se puede apreciar una isoterma semejante a la tipo II a presiones bajas, seguido de la condensación a presiones relativamente altas.
- Isoterma tipo V, puede presentarse en sólidos porosos, detalla cierta similitud con la isoterma tipo III, característica de fuerzas de adsorción débiles (poca afinidad) entre adsorbato-adsorbente.
- Isoterma tipo VI, exhibe una adsorción en multicapas con respecto a una superficie no porosa.

En la figura 7 se muestra la representación gráfica de las isothermas de adsorción.

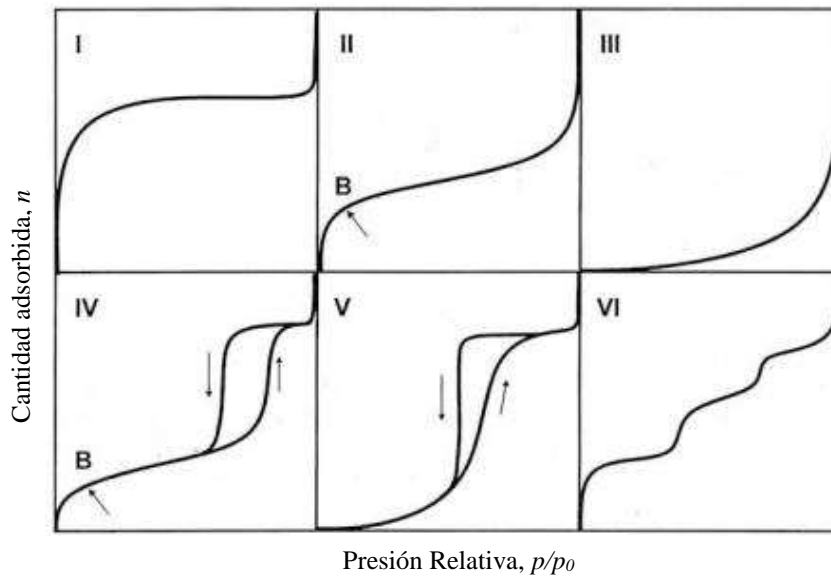


Figura 7. Tipos de isothermas de adsorción.

Tipos de Histéresis. La histéresis aparece durante el trazo de adsorción en multicapa a altas temperaturas, derivativo de la condensación capilar en la estructura de mesoporos, a continuación se presentan estas histéresis en la figura 8, así como su descripción:

- Tipo H1, característica de materiales porosos; predispone geometría esférica uniforme en forma aglomerada o compacta, además presenta una distribución de tamaño de poro estrecha dentro de una matriz relativamente regular.
- Tipo H2, se ha mostrado en algunos adsorbentes porosos, constituida por una distribución de tamaño y forma de poros no definidos.
- Tipo H3, prevalece en partículas con morfología aglomerada o placas con poros en forma de hendidura.
- Tipo H4, contempla poros estrechos en forma de hendidura. Característica de la isoterma tipo I.

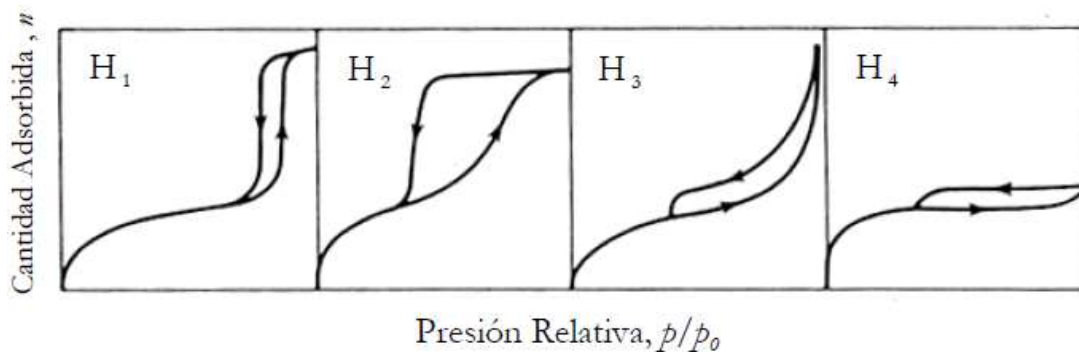


Figura 8. Tipos de Histéresis

2.4.4. Técnicas químicas analíticas

Para cuantificar los elementos químicos presentes en los productos minerales sintéticos y naturales que se obtuvieron durante el estudio, se utilizaron las técnicas de espectrometría de absorción atómica (EAA) y fluorescencia de rayos X (FRX)..

Espectrometría de Absorción Atómica. Los métodos de espectroscopia atómica se utilizan en la determinación cualitativa y cuantitativa de más de 70 elementos. Es habitual que permitan detectar partes por millón o por billón y en algunos casos incluso menores concentraciones. Los métodos espectroscópicos atómicos son además rápidos, convenientes y, generalmente de alta selectividad.

La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo puede efectuarse en un medio gaseoso, donde están muy separados entre sí los átomos o iones elementales. Por consiguiente, el primer paso en todo procedimiento de espectroscopia atómica es la atomización, proceso en el que una muestra se volatiliza y descompone de manera que se produzcan átomos e iones en fase gaseosa. La eficacia y reproducibilidad de la etapa de atomización puede influir mucho en la sensibilidad, precisión y exactitud del método. En pocas palabras, la atomización es un paso crítico en la espectroscopia atómica (Skoog D. , West, Holler, & Crouch, 2005).

Esta técnica analítica se considera corrientemente como un procedimiento en “húmedo”, ya que la muestra original debe estar completamente disuelta en una solución antes de analizarse. Para lograr la disolución de las muestras se escoge el mejor procedimiento para su descomposición. Normalmente se utilizan ácidos, como el clorhídrico (HCl), sulfúrico (H₂SO₄), fluorhídrico (HF) o incluso una mezcla de ácidos. Comúnmente es necesario calentar la muestra para hacerla soluble. Una vez que la muestra está en disolución, se somete al análisis de EAA para determinar cuantitativamente los elementos deseados.

Fluorescencia de Rayos X. Esta técnica analítica, llamada también *espectrografía de emisión por rayos X*, se utiliza en la mayoría de los laboratorios de investigación que estudian la química de las sustancias inorgánicas. En esta técnica la muestra es irradiada (durante un corto periodo de tiempo) con los rayos X generados en un tubo de rayos X de alta intensidad. Estos rayos se absorben fundamentalmente siguiendo la ley de Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = K_d \Delta d$$

En donde I_0 es la intensidad de los rayos X incidentes, I la intensidad del haz no absorbido por la muestra, K_d es una constante de proporcionalidad y Δd es el espesor de la muestra. La energía de rayos X que se absorbe en la muestra da lugar a la generación de un *espectro de emisión de rayos X característico* de cada elemento de la muestra (Klein & Hurlbut, 2006).

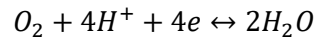
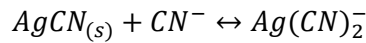
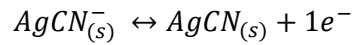
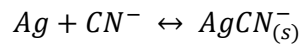
2.5. Mecanismo de disolución de plata en solución de cianuro

El proceso de cianuración es ampliamente usado para la extracción de oro de minerales y concentrados. La plata coexiste en muchos minerales de oro y es coextraída durante la cianuración de oro. La disolución de la plata en soluciones de cianuro es un proceso electroquímico en el cual la reacción anódica es la oxidación de la plata mientras la reacción catódica es la reducción del oxígeno (Luna & Lapidus, 2000). Las etapas secuenciales del proceso de disolución de plata por cianuración son:

1. Absorción o solubilización del oxígeno por la solución.
2. Mezcla turbulenta de los reactantes.
3. Transporte del oxígeno disuelto y del cianuro desde el seno de la solución hasta la interfase sólido-líquido.
4. Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
5. Reacción electroquímica.
6. Desorción de los complejos solubles de plata cianurada y otros productos desde la superficie del sólido.
7. Transporte de los productos desorbidos hacia el seno de la solución.
8. Mezcla de los productos.

Las reacciones heterogéneas tienen lugar en la interfase sólido-líquido durante el proceso de disolución de plata.

El proceso de disolución de plata en soluciones de cianuro se representa por las siguientes reacciones (Habashi, 1967):



La figura 9 resume el mecanismo de formación de complejos de plata en soluciones de cianuro. Se presenta como primera medida la formación de un complejo de $AgCN_{(s)}^-$ que es adsorbido sobre la superficie del metal, posteriormente este complejo adsorbido reacciona con el cianuro libre en exceso y forma el complejo estable $Ag(CN)_2^-$.

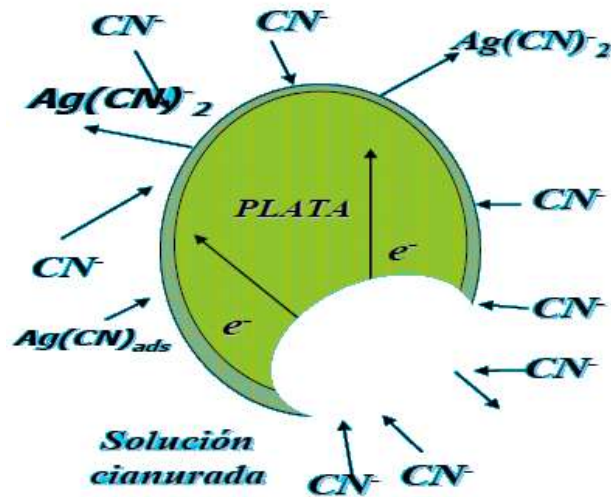


Figura 9. Mecanismo de disolución de plata en cianuro.

3. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE MANGANESO, ESTUDIOS DE ADSORCIÓN CON MINERALES SINTÉTICOS Y NATURALES Y CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Para cumplir con el objetivo y meta de este proyecto de tesis, se desarrollaron dos líneas de trabajo. Por una parte se realizó el estudio con productos sintéticos de óxidos de manganeso, donde se inició con su síntesis para después llevar a cabo los estudios de adsorción y finalmente caracterizar los productos mediante diversas técnicas analíticas. Finalmente se realizaron pruebas de extracción de iones utilizando algunos sólidos cargados con plata.

La otra línea de trabajo comprendió el estudio de una muestra mineral natural con alto contenido de manganeso. En ésta serie se incluyó un tratamiento previo al mineral donde, la muestra se sometió a una remoción ácida de carbonatos y de plata extraíble (argentita, querargirita, etc.) con cianuro. El producto final se incorporó a los estudios de caracterización y adsorción, el cuál contenía únicamente especies minerales oxidadas entre las que se incluyen las manganoargentíferas.

3.1. Métodos de síntesis de óxidos de manganeso

En la elección de los métodos de síntesis empleados, se optó por aquellos que involucraran reacciones químicas *redox* que pudieran equipararse a las condiciones que ocurren naturalmente durante la formación de los yacimientos de óxidos de manganeso, sin el propósito de obtener productos con determinadas especificaciones fisicoquímicas.

3.1.1. Síntesis de pirolusita

1. Una solución de nitrato manganoso se evaporó hasta casi sequedad y se calentó en mufla a 180° C durante 48 horas.
2. El producto se lavó con agua y se calentó al menos 24 horas.
3. Finalmente el sólido obtenido se pulverizó en mortero.

El punto de carga cero (PCC) determinado para la pirolusita sintética ha sido evaluado y reportado por distintos autores y su valor varía de 4.3 a 6.5. (Cristiano et al., 2011)

3.1.2. Síntesis de criptomelano

1. Una solución de 0.35 moles de KMnO_4 en 800 ml de agua a 60°C se vertió en otra solución de 0.5 moles de MnSO_4 contenidos en 1 litro de ácido acético 2N.
2. La mezcla se calentó a 80°C y se agitó durante 5 minutos.
3. El precipitado obtenido se filtró, lavó y se secó.

Para criptomelano se tomó como referencia un PCC de 2.2. Dicho valor fue reportado por McKenzie en el año 1980. Por otra parte, Xion-han et al., en el 2006 reportaron un valor de 2.10.

3.1.3. Síntesis de birnesita

1. Se adicionaron 2 moles de HCl concentrado a una solución hirviendo en agitación vigorosa de 1 mol de permanganato de potasio contenido en 2.5 litros de agua.
2. La mezcla se hirvió por más de diez minutos.
3. El precipitado obtenido se filtró, lavó y secó.

Para birnesita se tomó como referencia un PCC de 2.0, el cual fue también reportado por McKenzie en 1980. Así mismo, Xion-han et al., en el 2006 reportan un valor de 1.75.

3.2. Digestión de muestras sólidas para ensayos químicos por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)

La digestión de todos los sólidos que fueron analizados por EAA, se sometieron al siguiente procedimiento:

1. Se pesaron 0.2 g de muestra y se colocaron en un vaso de precipitado de 150 ml.
2. Al vaso se agregaron 20 ml de agua regia y 2 gotas de ácido fluorhídrico.
3. El vaso se colocó en una placa de calentamiento y la solución se llevó hasta casi sequedad.
4. Posteriormente se agregaron 40 ml de ácido clorhídrico 1:1 y se calentó nuevamente hasta ebullición.
5. La solución final se filtró y se aforó en 200 ml con agua destilada.

La cuantificación en EAA se realizó utilizando estándares puros certificados.

3.3. Estudios de adsorción con iones plata en minerales sintéticos y naturales

Para desarrollar el estudio de adsorción primeramente se determinó el tiempo de contacto en que la solución con iones plata y los óxidos de manganeso alcanzan el equilibrio.

Una vez establecido el tiempo donde se alcanza el equilibrio de adsorción, se procedió a obtener las isotermas y los puntos máximos de saturación bajo condiciones variables de pH y electrolito de respaldo. En la construcción de isotermas se realizaron pruebas con 0.1 g de sólidos y 0.1 L de solución de nitrato de plata a cierto rango de concentraciones. La proporción sólido:líquido está basada en el estudio que desarrollaron Ravikumar y Fuerstenau en 1997.

La realización de los estudios de adsorción se llevaron a cabo en un espacio con poca luz y todos los recipientes donde se depositaron soluciones de nitrato de plata se cubrieron completamente con papel aluminio para evitar la foto-reducción de plata en solución.

También es importante mencionar que todo el material con que se realizaron los experimentos de adsorción se lavó en solución de ácido nítrico al 5% y posteriormente se enjuagó con agua desionizada y sin uso de jabones; todo esto para evitar la presencia de cloruros que precipitaran la plata en solución por la formación de cloruro de plata.

Material:

- ✓ Nitrato de plata (AgNO_3)
- ✓ Nitrato de potasio (KNO_3)
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH)
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3)
- ✓ Agua desionizada
- ✓ Óxidos de manganeso sintéticos.
- ✓ Mineral natural con alto contenido de manganeso y sin carbonatos.
- ✓ Embudo de vidrio y papel filtro de poro cerrado.
- ✓ Placas de agitación.
- ✓ pHmetro.

3.3.1. Procedimiento experimental de cinéticas de adsorción

A continuación se agrega el procedimiento de las pruebas para establecer los tiempos de equilibrio para cada producto sintético:

1. En un matraz aforado de 200 ml se preparó una solución 1×10^{-3} M de AgNO_3 . El matraz previamente se cubrió con papel aluminio.
2. La solución preparada se pasó a un matraz Erlenmeyer previamente cubierto, y se agregaron 0.2 g de mineral sintético, ajustando el pH sobre los valores del PCC antes referidos para cada producto sintético; esto para garantizar una superficie negativa cargada con iones oxidrilo y promover la adsorción de los cationes plata debido a la atracción electrostática.
3. Las mezclas se mantuvieron en agitación continua y se muestrearon a cada cierto tiempo para determinar concentración de plata en solución y verificar pH.
4. El punto de equilibrio se estableció en el momento en que las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron significativamente entre sí.

En los valores de pH a los que se llevaron a cabo las pruebas de adsorción se mantiene el catión plata monovalente. En la figura 10 se muestra el diagrama de especiación en medio acuoso donde se verifica el predominio de la especie referida. El diagrama fue creado utilizando el programa Medusa-Hydra.

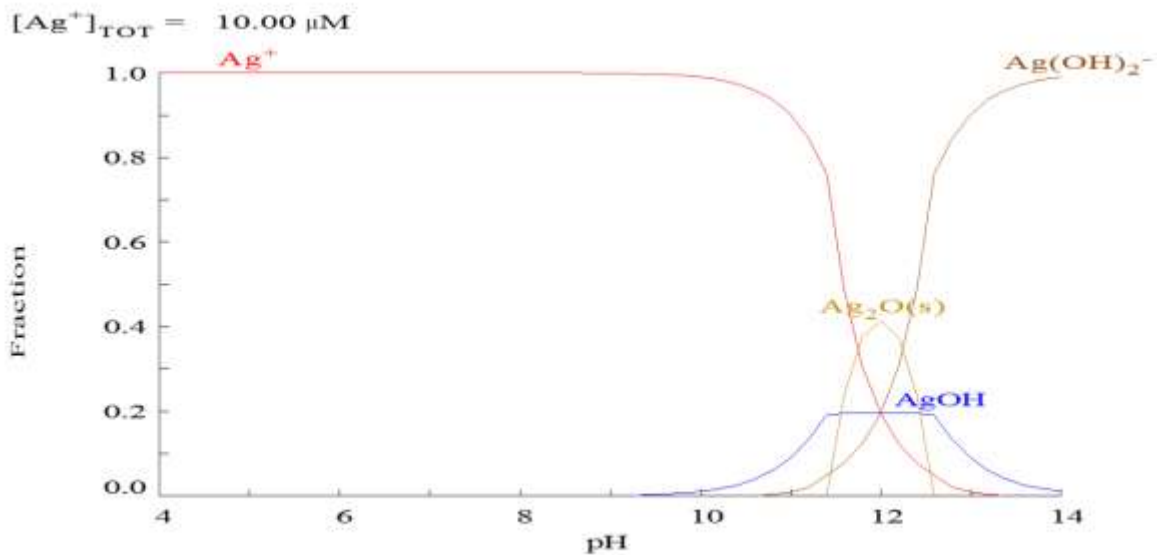


Figura 10. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Ag}^+1\text{-H}_2\text{O}$ en función del pH.

3.3.2. Procedimiento experimental de isothermas de adsorción

El procedimiento experimental para llevar a cabo las pruebas de isothermas de adsorción y determinación de puntos máximos de adsorción es el siguiente:

1. Se preparó una solución madre de nitrato de plata, de la cual se tomaron diferentes volúmenes para elaborar soluciones a distintas concentraciones (desde 20 mg/L hasta 530 mg/L). De la misma forma, se preparó una solución madre de nitrato de potasio como electrolito de respaldo, para disponer de volúmenes necesarios para los sistemas de adsorción. Las isothermas que se realizaron con electrolito de respaldo fueron para birnesita y criptomelano a pH 5 y 7, mientras que para pirolusita a pH 6 y 7.
2. Se depositaron en matraces aforados de 100 ml los volúmenes conocidos de solución madre de nitrato de plata y finalmente se aforaron con agua desionizada. A cada solución ya preparada se le extrajo una alícuota para ensaye químico por EAA y determinar la concentración inicial de plata en solución.
3. Las soluciones de nitrato de plata aforadas se depositaron en matraces Erlenmeyer de 200 ml que ya contenían 0.1 g de sólidos (minerales sintéticos o naturales sin carbonatos) a sus tamaños de partícula originales, teniendo en todos los casos una granulometría de 100% a menos 38 micrómetros.
4. Los matraces se colocaron en una placa de agitación y se ajustó el pH mediante la adición de un ácido (HNO_3) o una base (NaOH) hasta obtener el valor deseado. Posteriormente se monitoreó periódicamente el pH para verificar y/o ajustar el valor requerido.
5. Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 24 horas y a temperatura ambiente (22 °C).
6. Una vez transcurrido el tiempo señalado se suspendió la agitación y las mezclas se dejaron reposar para clarificar el sobrenadante. Una vez sedimentados los sólidos se tomaron alícuotas para su análisis químico por EAA.
7. El resto de la mezcla se filtró en embudo con papel filtro de poro cerrado y finalmente los sólidos retenidos se lavaron con agua y se secaron en estufa.

La masa de plata adsorbida se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V (C_i - C_e)}{m}$$

Donde V es el volumen de la solución en contacto con el adsorbente, (L); C_i es la concentración inicial de soluto en la solución, (mg/L); C_e es la concentración final de soluto en la solución, (mg/L) y m es la masa de adsorbente, (g).

En la figura 11 se ilustran los matraces Erlenmeyer donde se llevaron a cabo las pruebas de adsorción.



Figura 11. Experimentos de adsorción.

Los datos experimentales recabados en las isotermas se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, estimando sus correspondientes constantes mediante un método de mínimos cuadrados. También se calculó para cada isoterma un porcentaje de desviación promedio, usando la siguiente ecuación:

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \right) \times 100$$

Donde q_{cal} representa la cantidad de plata adsorbida que se calcula con la isoterma y q_{exp} es la cantidad de plata adsorbida que se determinó experimentalmente.

3.4. Pruebas de extractabilidad de plata

Para el desarrollo de estas pruebas se utilizaron óxidos de manganeso sintético cargados previamente con plata. La extracción de iones se realizó con cianuro, simulando el proceso de recuperación de plata mediante cianuración; las concentraciones de cianuro en solución se prepararon en base a la cantidad necesaria para acomplejar la plata contenida en cada óxido, más un 50% de exceso. El procedimiento seguido para cada óxido se describe a continuación:

-
1. En un matraz Erlenmeyer de 200 ml de capacidad, se agregaron 0.2 g de sólidos y 100 ml de solución de cianuro. Para birnesita y criptomelano con un contenido de plata del 2%, la concentración de cianuro en solución fue de 200 ppm, mientras que para pirolusita con un contenido de 0.4%, la concentración fue de 100 ppm.
 2. A las pulpas se les ajustó el pH a 9.5 y se agitaron en placa de agitación durante 24 horas.
 3. Después de transcurrir el tiempo indicado, se suspendió la agitación para pasar a la separación de fases mediante filtración, donde se lavaron los sólidos en repetidas ocasiones con agua desionizada y finalmente se secaron a una temperatura de 40°C.

El líquido obtenido se ensayó mediante AA por plata y los residuos se analizaron mediante las técnicas de: pistola de fluorescencia de rayos X (XRF) y microanálisis EDS en MEB, para confirmar contenido de plata.

3.5. Preparación de muestra natural previo al estudio de caracterización y adsorción

La muestra en su estado inicial fue analizada químicamente mediante AA y FRX para corroborar el contenido de elementos presentes. Posteriormente los residuos obtenidos en cada etapa de preparación también fueron analizados por ambas técnicas.

3.5.1. Lixiviación de carbonatos con ácido acético

Para concentrar las especies de óxidos de manganeso en la muestra, es necesario remover algunos otros minerales presentes. Los carbonatos pueden removerse fácilmente mediante lixiviación con ácido acético. A continuación se muestra el procedimiento de disolución de carbonatos el cual está basado en el propuesto inicialmente por Gallegos García (2004):

1. En un vaso de precipitado se agregaron 100 ml de agua destilada por cada 10 g de mineral.
2. Se calentó la pulpa hasta llegar a una temperatura de 35°C.
3. A la pulpa en agitación y a dicha temperatura, se le agregó esporádicamente ciertas cantidades de ácido acético hasta provocar efervescencia. La adición de ácido continuó hasta notar un aparente cese de efervescencia. La agitación de la pulpa continuó por 24 horas para asegurar la completa disolución de carbonatos.
4. Posterior a las 24 horas, la pulpa se dejó sedimentar hasta clarificar. El sobrenadante es decantado y el resto filtrado y lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada hasta que el pH del líquido fuera constante.
5. Los sólidos se secaron en estufa a 40 °C y se utilizaron para el siguiente procedimiento.

3.5.2. Remoción de plata disponible

Los sólidos libres de carbonatos obtenidos en la etapa anterior, se sometieron a la eliminación de especies de plata que forman complejos con cianuro, o que corresponden al contenido de plata disponible (no refractario). A continuación se describe el procedimiento realizado:

1. En un vaso de precipitado de 500 ml, se agregaron 50 g de sólidos y 250 ml de solución de cianuro a 1000 ppm, ajustando el pH a 11 con NaOH.
2. Se agitó la pulpa durante 48 horas monitoreando y ajustando el pH en caso de requerirse.
3. Al término de este tiempo se filtró la pulpa y se lavaron los sólidos en repetidas ocasiones.
4. Finalmente los sólidos se secaron y se prepararon para su posterior análisis.

3.6. Caracterización Mineralógica de óxidos sintéticos, naturales y productos de adsorción

3.6.1. Determinación de superficie específica y distribución de tamaño de poros

Ésta determinación sólo fue realizada para los tres óxidos sintéticos. Los resultados obtenidos se muestran en gráficas de isotermas de adsorción y desorción de gas nitrógeno y los valores son producto de una regresión lineal realizada por el mismo equipo. El procedimiento realizado para el análisis fue el siguiente:

1. Los sólidos fueron previamente secados en estufa a 40 °C durante 24 horas para eliminar completamente humedad y asegurar total sequedad.
2. Se introdujeron 0.3 g de sólidos en un tubo porta muestras y se procedió a colocarlo en uno de los puertos de desgasificación.
3. Se inició con la etapa de desgasificación, ésta operación se realizó gradualmente iniciando a una temperatura de 100 °C e incrementándola después de dos horas a 200 °C. El tiempo requerido de desgasificación fue de 24 horas.
4. Posteriormente se desmontó el tubo porta muestra y se pesó junto con la muestra para determinar el peso final de la muestra después de desgasificar.
5. Por último se colocó el tubo porta muestra en el puerto de análisis de adsorción de nitrógeno y se desarrolló el análisis automático por medio del software del equipo.

3.6.2. Análisis por DRX

El análisis de difracción de rayos X se realizó para comprobar las fases de los productos sintéticos obtenidos. También se realizó el análisis de manera secuencial a la muestra natural para determinar las especies contenidas originalmente y a su posterior remoción en las etapas de preparación ácida.

A excepción de los productos sintéticos con tamaños de partícula muy finos, la muestra natural fue pulverizada a un tamaño de grano menor a 38 micrómetros (-400 mallas). Cada muestra fue montada en portamuestras convencionales con profundidad de 1 mm y capacidad para contener cantidades de material en el orden de gramos.

Los análisis se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance Da Vinci. Los barridos se realizaron en medición modo convencional 2theta/theta bajo las condiciones siguientes: 2theta con inicio en 4° y terminando en 90°, tamaño de paso del 0.02, a un voltaje de 40 kV y amperaje de 36 mA. La interpretación de espectros se realizó utilizando el software Draffac.Eva versión 3.1.

En cada barrido se obtuvo un espectro problema y dado que cada fase cristalina produce un patrón de difracción característico ya sea estando en estado puro o como constituyente de una mezcla, es posible realizar un análisis cualitativo al comparar el espectro problema con un banco de patrones de difracción de rayos X. De esta manera se identifican las especies contenidas en la muestra siempre y cuando se encuentren en concentración suficiente (>4%) para que se visualicen en el espectro problema.

3.6.3. Análisis por MEB

Cada producto o muestra se preparó de acuerdo a sus características y tipo de información (morfología, contraste de fases, microanálisis elementales) que se desea obtener. El montaje directo es utilizado para obtener información morfológica en tres dimensiones, definiendo texturas, relieves o dimensiones de las partículas. En el montaje en probeta se obtiene un corte transversal de las partículas logrando apreciar una superficie plana y lisa de condiciones óptimas para una clara visualización del contraste de fases y la realización de microanálisis elementales puntuales.

Las muestras al no ser conductoras del calor y la electricidad, se recubrieron con una fina capa de oro o carbón para facilitar el flujo de cargas durante la observación y de esta manera obtener imágenes nítidas y libres de estática.

Los análisis se realizaron en un equipo marca Jeol modelo JSM-6610LV, con un analizador EDS acoplado marca Oxford modelo X-Max.

I. Montaje Directo. Los productos sintéticos iniciales de óxidos de manganeso, así como aquellos cargados con plata (productos de adsorción) fueron montados de esta forma. Por otra parte, el

mineral natural producto de la remoción de carbonatos y de minerales de plata soluble, al resultar de una granulometría muy fina, también se montó de esta forma.

Existen varios métodos de montaje directo, los cuáles resultan ser de preparaciones rápidas, sencillas y generalmente no requieren agentes dispersantes. Un método empleado fue el de dispersión por espolvoreo en el que, con la ayuda de una espátula se esparce el material sobre una cinta adhesiva de doble faz adherida a un portamuestras de aluminio. Las partículas caen al azar, por gravedad sobre la superficie de la cinta. Una desventaja de éste método es la dispersión poco homogénea y la superposición de partículas en algunas zonas de la cinta adhesiva.

En los casos donde se requirió una mayor dispersión de partículas, se optó por realizar el montaje mediante el método de suspensión líquida. Las partículas fueron suspendidas en agua desionizada formando una suspensión muy diluida, después con la ayuda de una pipeta Pasteur se tomó una pequeña alícuota y se colocó una gota sobre la cinta adhesiva adherida al portamuestras. La gota se dejó secar a temperatura ambiente, y ya con las partículas fijadas sobre la cinta, se procedió a aplicar el recubrimiento conductor para su análisis por MEB.

II. Montaje en probeta. El montaje en probeta es un medio de infiltración o embebido donde resina líquida penetra en los materiales o muestras previamente colocados en moldes apropiados. Después de cierto tiempo, la resina se polimeriza y se vuelve sólida, fijando en ésta a los sólidos que serán posteriormente expuestos mediante desbaste y pulido.

Este montaje se realizó agregando cierta porción de muestra a un molde de plástico donde se adicionó resina líquida de baja viscosidad. La mezcla se dejó fraguar durante 24 horas para posteriormente extraer la probeta del molde plástico. Ulteriormente se procedió con el desbaste y pulido, utilizando lijas de distintas rugosidades y paño hasta lograr exposición de superficie de la muestra con un acabado tipo espejo.

Finalmente la probeta con superficie de acabado espejo se preparó para su recubrimiento conductor y poder ser observada al MEB.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE MINERALES SINTÉTICOS Y MUESTRA NATURAL

Siguiendo el plan de trabajo mencionado en la Metodología, se obtuvieron primeramente tres óxidos de manganeso sintéticos, los cuáles fueron analizados en una primera etapa de caracterización, para posteriormente ser sometidos al estudio de adsorción con iones plata. Derivado del estudio de adsorción y de una caracterización posterior, se definieron las interacciones que presentaron los óxidos de manganeso en presencia de iones plata en solución.

Por otra parte, se desarrolló el estudio a partir de una muestra con minerales naturales y un alto contenido de manganeso y plata, iniciando con una caracterización general y una etapa posterior de concentración de óxidos de manganeso. Una vez preparada la muestra natural, se procedió a detectar las partículas manganoargentíferas para una caracterización final.

Las características mineralógicas y superficiales entre los óxidos de manganeso sintéticos y naturales fueron comparadas y evaluadas mediante algunas técnicas de analíticas de caracterización.

4.1. Obtención de productos sintéticos

Los óxidos de manganeso: birnesita y criptomelano fueron obtenidos en sistemas acuosos de donde se recuperaron precipitados que después de filtrado, lavado y secado presentaron características macroscópicas de polvos finos en tonalidades marrones o café oscuro.



Figura 12. En (a) se observa la obtención de criptomelano sintético, mientras que en (b) se aprecia la formación del producto birnesita.

Por otra parte, en la síntesis de pirolusita que se llevó a cabo mediante la ignición de nitrato manganoso, se obtuvo un residuo color negro metálico adherido al crisol, que posteriormente fue pulverizado en mortero.



Figura 13. Pirolusita sintética antes de ser pulverizada.

4.2. Caracterización inicial de óxidos de manganeso sintéticos

4.2.1. Análisis de difracción de rayos X

Se obtuvieron tres productos sintéticos siguiendo los métodos antes descritos, las determinaciones de las fases obtenidas se realizaron mediante la técnica de difracción de rayos X. Cabe señalar que la dificultad de estudio de los minerales de manganeso sean naturales o sintéticos radica en la gran variabilidad de su composición química, así como también en el desorden estructural y en sus tamaños de partícula. Por lo anterior, la técnica de difracción de rayos X presenta cierta limitante en cuanto a la identificación de fases en este tipo de materiales ya que los espectros obtenidos presentan conteos muy bajos y picos muy anchos, dando lugar a que algunas fases no aparezcan e incluso se traslapen bajo el área de los mismos picos. A continuación se muestran los espectros de difracción de cada producto.

En la figura 14 se aprecia el espectro con picos que alcanzan bajos conteos y de gran anchura, denotando una baja cristalinidad. Debido a esto, tres patrones de difracción ajustan dentro del área de éstas bandas. Los patrones corresponden a polimorfos de Birnesita con las siguientes cristalinidades: $K_{0.27}(Mn_{0.96}O_2)(H_2O)_{0.69}$: romboédrico, $K_{0.314}(Mn_{0.985}O_2)(H_2O)_{0.5}$: ortorrómbico y $K_{0.312}(Mn_{0.976}O_2)(H_2O)_{0.37}$: monoclinico.

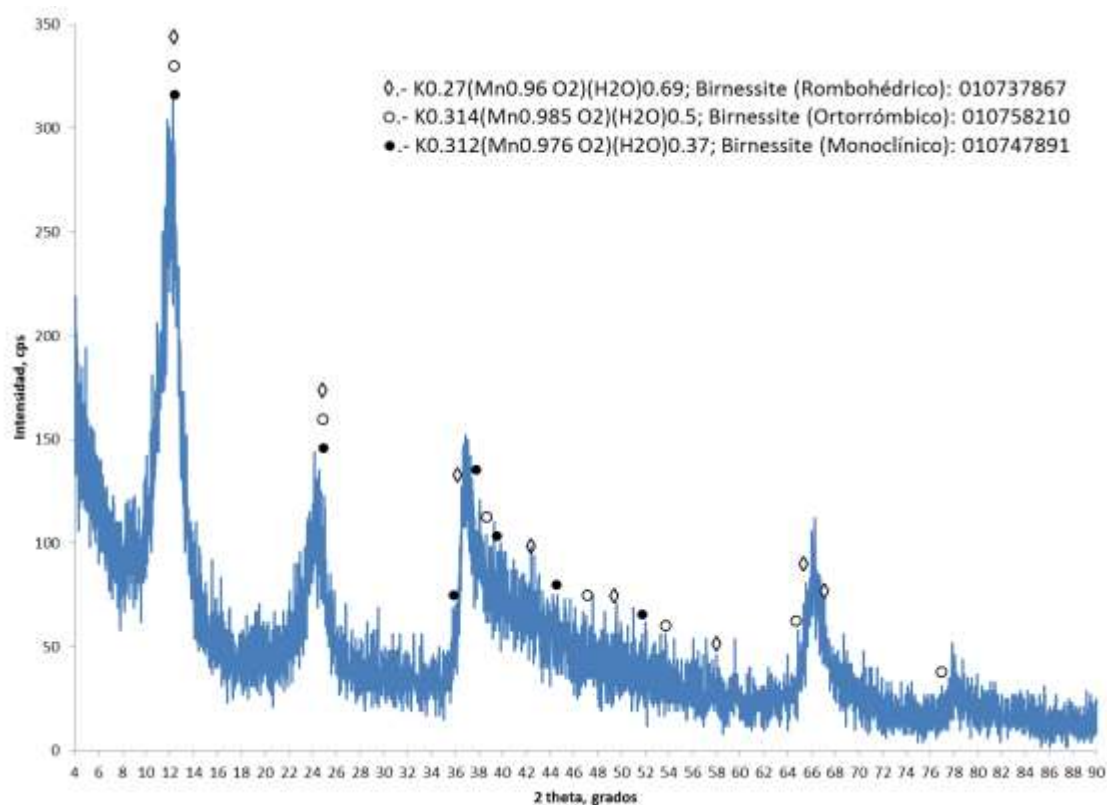


Figura 14. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético birnesita.

El espectro correspondiente a pirolusita sintética se muestra en la figura 15, en donde la intensidad de los picos denotan una mediana cristalinidad y ajustan con el patrón de pirolusita: MnO_2 .

Por último, en la figura 16 se presenta un difractograma donde nuevamente se aprecian características propias de una estructura de baja cristalinidad, el cuál ajusta con el patrón de criptomelano: KMn_8O_{16} .

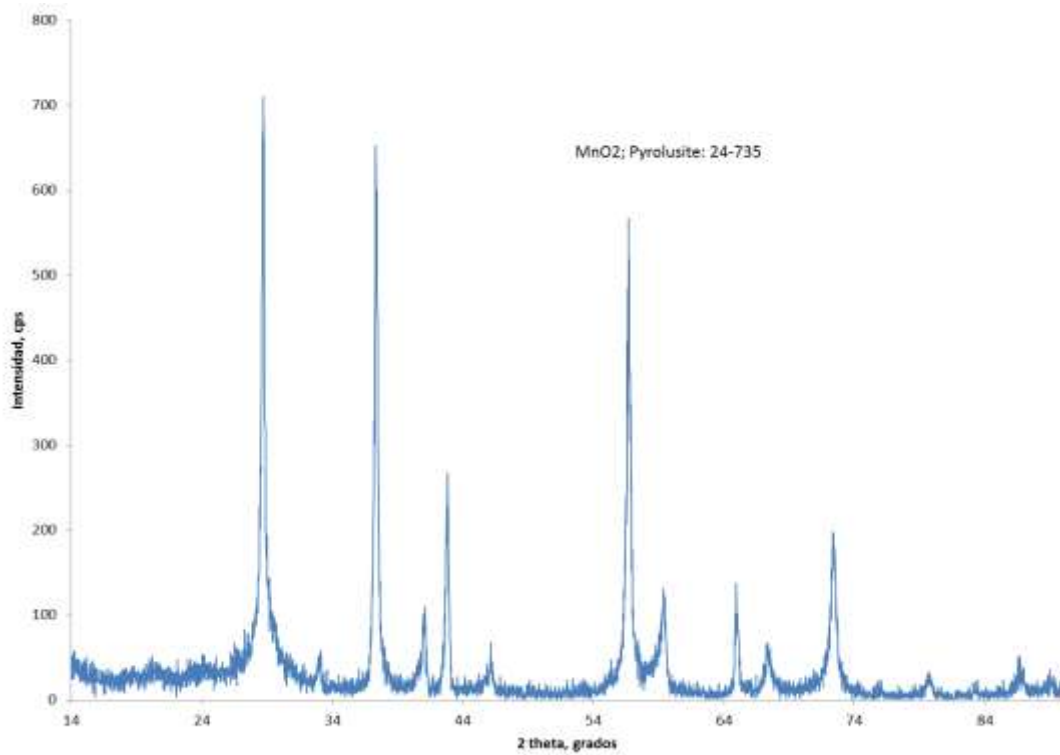


Figura 15. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético de pirolusita.

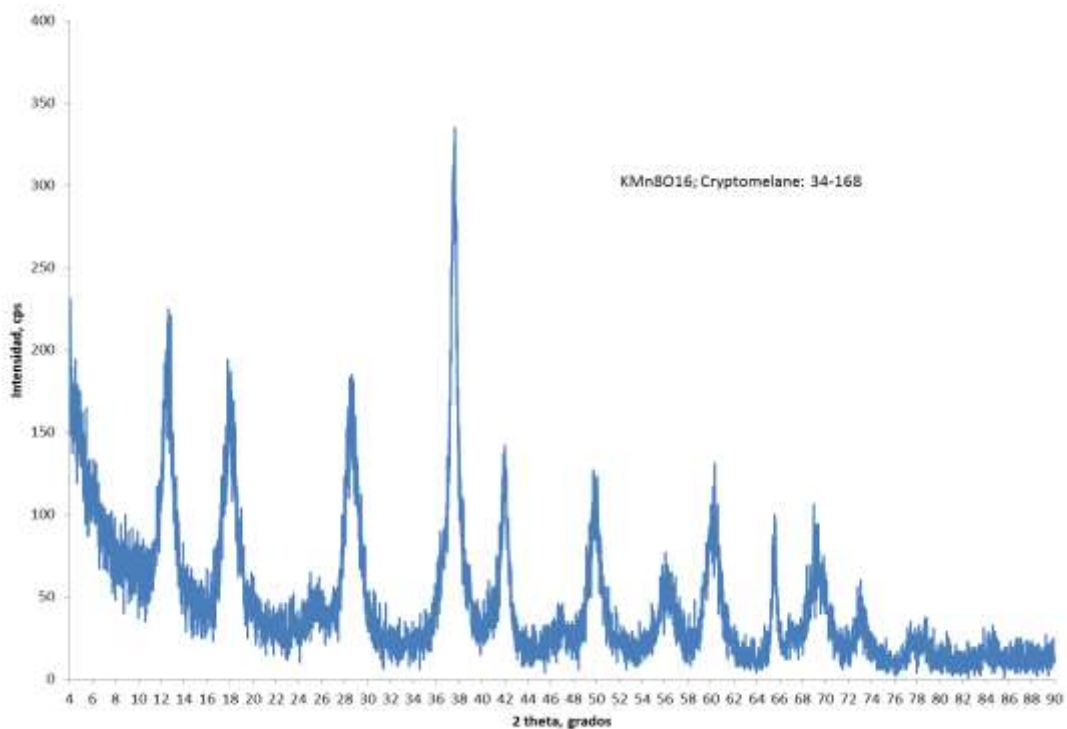


Figura 16. Difractograma de rayos X obtenido del producto sintético de criptomelano.

4.2.2. Estudio de superficie específica

Para determinar el área superficial y la distribución de poro de cada uno de los óxidos sintéticos, se realizaron mediciones mediante la técnica BET de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. En las figuras 17, 18 y 19 se muestran las isotermas de adsorción-desorción y las gráficas de distribución de tamaño de poros.

Las tres isotermas presentan una línea convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. También se observan ciclos de histéresis en los tres casos, los cuales están asociados con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. De acuerdo con las características observadas, estas isotermas se pueden clasificar en las de tipo V, las cuales son típicas para materiales microporosos o mesoporosos.

La forma de los poros, puede ser evaluada por su vinculación con el lazo de histéresis. Las histéresis observadas en cada isoterma pueden ser asociadas a las de tipo H3 y H4, que se generan comúnmente de materiales con poros de placas paralelas o de tipo rejilla. Este tipo de histéresis se caracterizan por no presentar una plataforma de adsorción límite, en condiciones de presión relativas altas, cercanas a la presión de saturación.

Para el caso de pirolusita el valor de superficie específica con magnitud pequeña ($4.8 \text{ m}^2/\text{g}$), puede asociarse a que las partículas presentan características morfológicas cercanas a la esfericidad y con tamaños relativamente grandes. Para birnesita se obtuvo un valor de magnitud mayor ($70.52 \text{ m}^2/\text{g}$), denotando que la morfología de las partículas puede ser pseudoesférica y de menor tamaño que las de pirolusita. Por otra parte, del criptomelano se tiene una mayor área superficial ($133.3 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que puede interpretarse en morfologías tipo laminar o fibrosa y de tamaños de grano muy pequeños.

Por otra parte, las gráficas de volumen acumulado de poro, arrojan resultados particulares para cada producto. Para birnesita se determina que el 80% del volumen total se encuentra a tamaños clasificados como mesoporos (2-50 nm de diámetro, según la clasificación de la IUPAC), mientras que el 20% restante se acumula en macroporos. En pirolusita se registra aproximadamente un 64% de volumen acumulado en la zona de mesoporos, y ocupándose el 36% restante en diámetros macroporosos. Finalmente, el óxido criptomelano presenta un 96% de volumen acumulado a tamaños de hasta 50 nm, lo que significa que la mayor parte del volumen de poros se concentra en tamaños mesoporosos, y solamente el 4% del volumen es ocupado en tamaños macroporosos. Los óxidos birnesita y criptomelano que en su método de síntesis son obtenidos como precipitados, desarrollaron distribuciones morfológicas más homogéneas, esto puede verificarse en la verticalidad de las curvas de volumen total acumulado, en contraste, el óxido pirolusita registró un mayor rango de tamaños mesoporosos que pudo ser debido al proceso de molienda manual al que fue sometido posterior a su obtención.

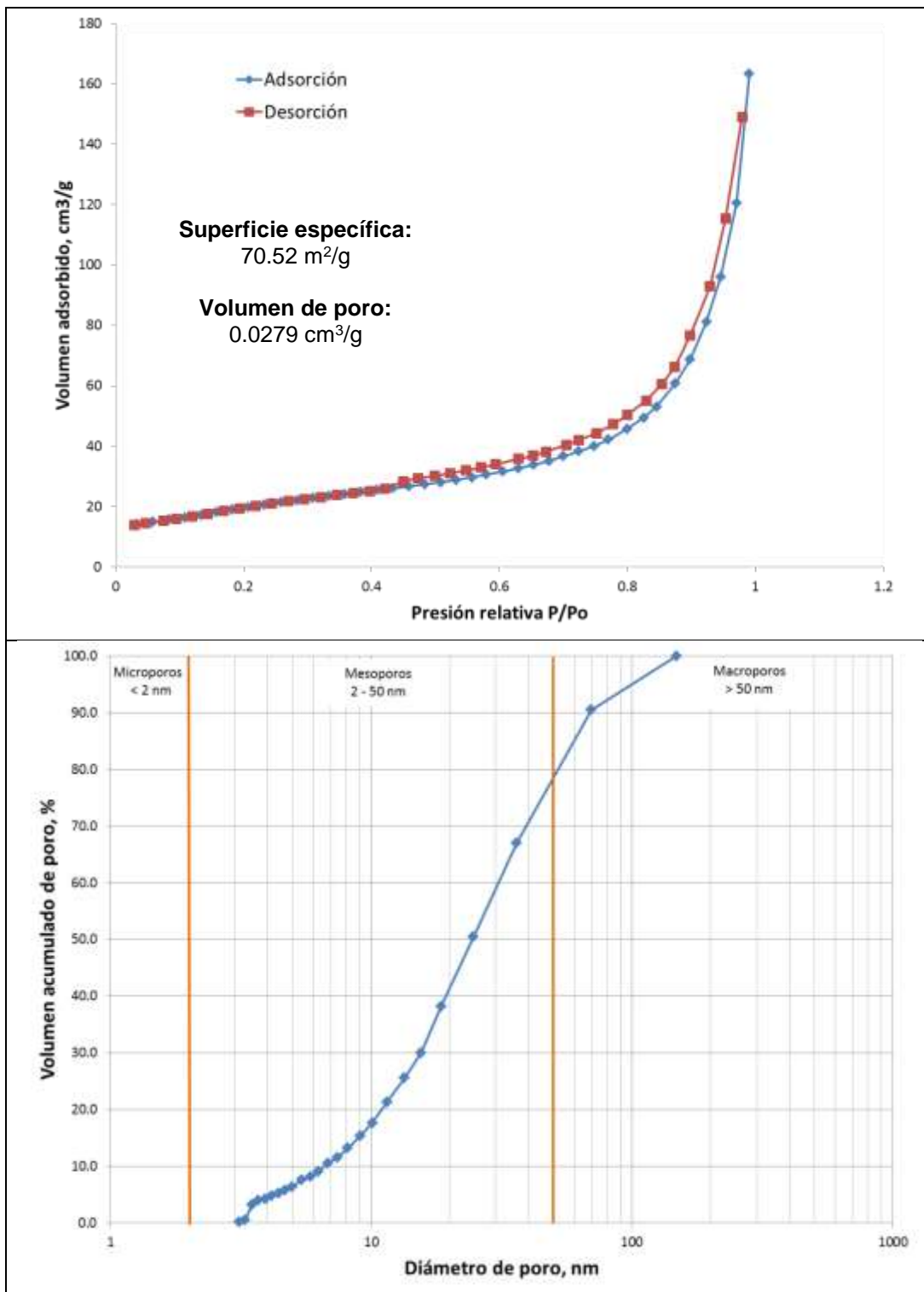


Figura 17. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a birnesita sintética.

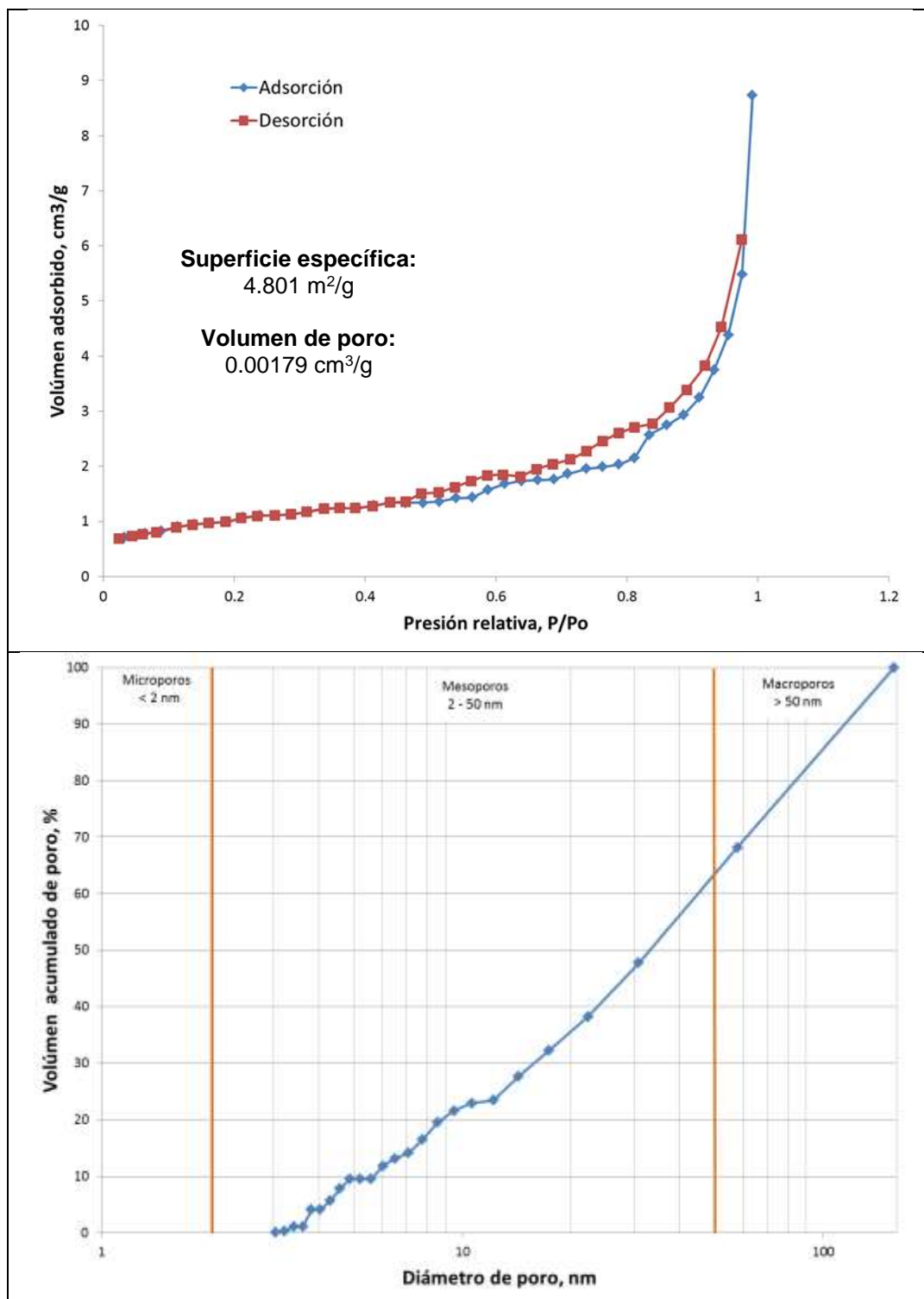


Figura 18. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a pirolusita sintética.

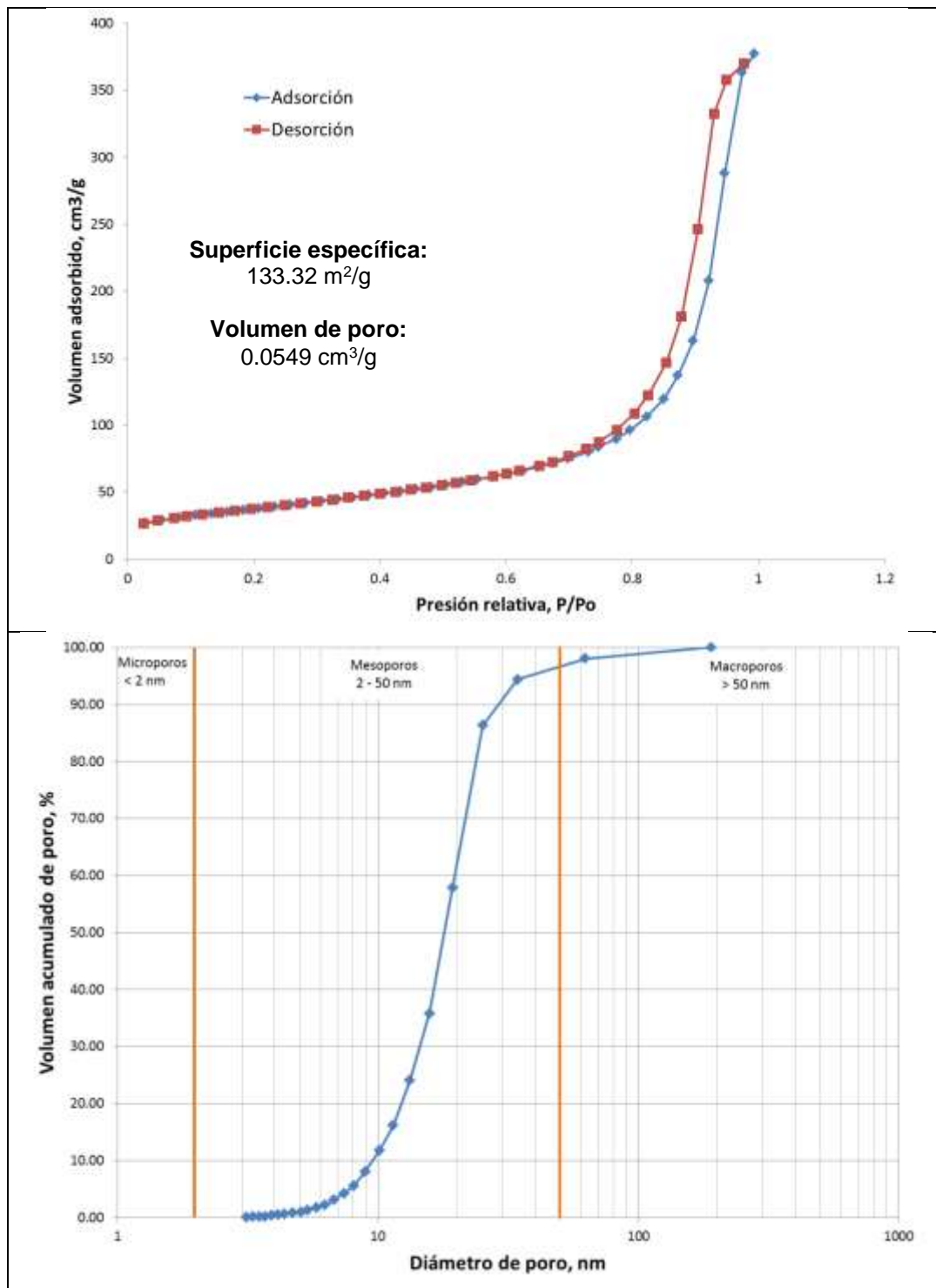


Figura 19. Gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro correspondientes a criptomelano sintético.

Finalmente, en la tabla 1 se muestra una comparación de las superficies específicas de los productos obtenidos con otros valores reportados por varios autores:

Tabla 1. *Relación de superficies específicas reportadas por varios autores.*

Producto	SE, m²/g	Referencia
Birnesita	70.5	En éste estudio
	78.2	Tan et al., 2008
	48.3	Xion-han et al., 2006
	48.3	Han et al., 2006
	35.4	O'Reilly, 2002
	32.0	Mckenzie, 1980
	32.0	Mckenzie, 1971
Pirolusita	4.8	En éste estudio
	0.15	O'Reilly, 2002
	39.0	Mckenzie, 1980
	3.0	Mckenzie, 1971
Criptomelano	133.3	En éste estudio
	130.7	Tan et al., 2008
	130.7	Han et al., 2006
	130.1	Xion-han et al., 2006
	23.2	Ravikumar & Fuerstenau, 1997
	475.0	Krishnamurti & Huang, 1988
	220.0	Mckenzie, 1980
	222.0	Mckenzie, 1971

Los valores mostrados en la tabla corresponden a productos obtenidos mediante los mismos métodos utilizados en el presente estudio. Como se puede apreciar, algunos valores reportados poseen magnitudes muy similares a la de los tres productos que se sintetizaron.

Complementando la información de estos análisis con lo obtenido en DRX, se pueden asociar los valores de superficie específica con el grado de cristalinidad de cada producto. A menor grado de cristalinidad como en birnesita y criptomelano, la superficie específica tiende a aumentar; mientras que pirolusita con el valor más bajo, presenta una mayor cristalinidad. Esta correlación puede deberse al ordenamiento estructural de los sólidos.

4.2.3. Análisis químicos y microscopía de electrones por barrido

Los óxidos sintéticos se ensayaron por Absorción Atómica para determinar contenidos de potasio y manganeso para el caso de birnesita y criptomelano, y sólo manganeso para pirolusita. En la tabla 2 se muestran estos resultados:

Tabla 2. *Ensayes químicos de óxidos de manganeso sintéticos*

Producto	Mn, %	K, %
Birnesita	51.6	6.0
Pirolusita	45.2	----
Criptomelano	58.0	3.2

Los tres productos sintéticos fueron preparados en montaje directo para su análisis microscópico. Del análisis realizado se obtuvieron imágenes morfológicas y texturales, y microanálisis elementales.

En la figura 20 se observan imágenes del producto birnesita. Se puede apreciar que las partículas poseen geometría aproximadamente esférica con una distribución de tamaños uniforme y un diámetro aproximado de 300 nanómetros. Se observan estructuras aparentemente porosas con morfología similar a la de una esponja.

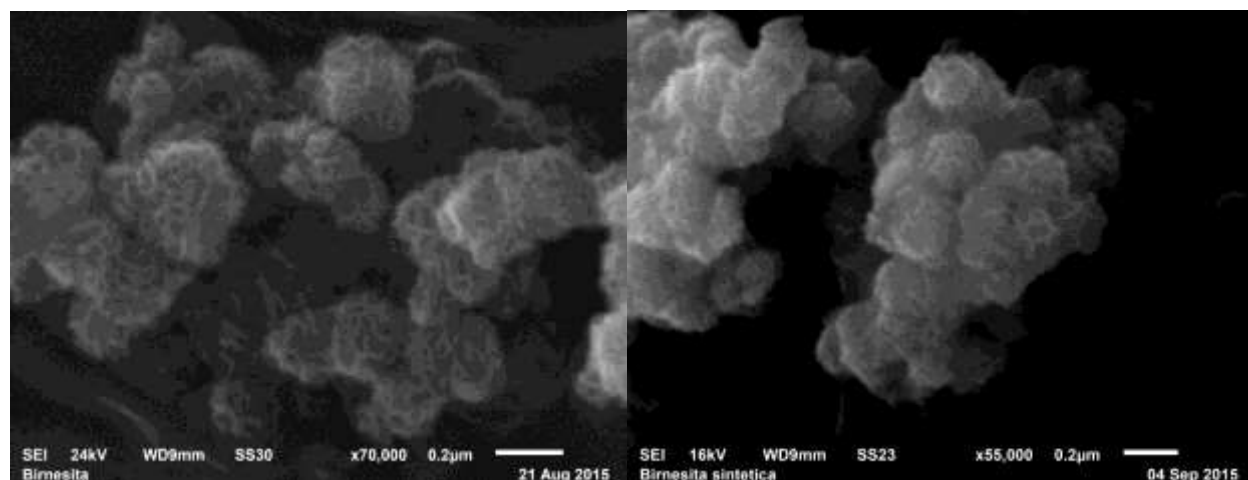


Figura 20. Imágenes de SEM de birnesita sintética.

Las imágenes de MEB de la muestra correspondiente a pirolusita se aprecian en la figura 21. Las partículas poseen una geometría y distribución de tamaño irregular, con una aparente aglomeración de cristales. La irregularidad morfológica y de tamaño puede ser debido al proceso de síntesis en donde el residuo obtenido tuvo que ser pulverizado manualmente mientras que su aparente baja porosidad se comprueba con el valor de superficie específica obtenida.

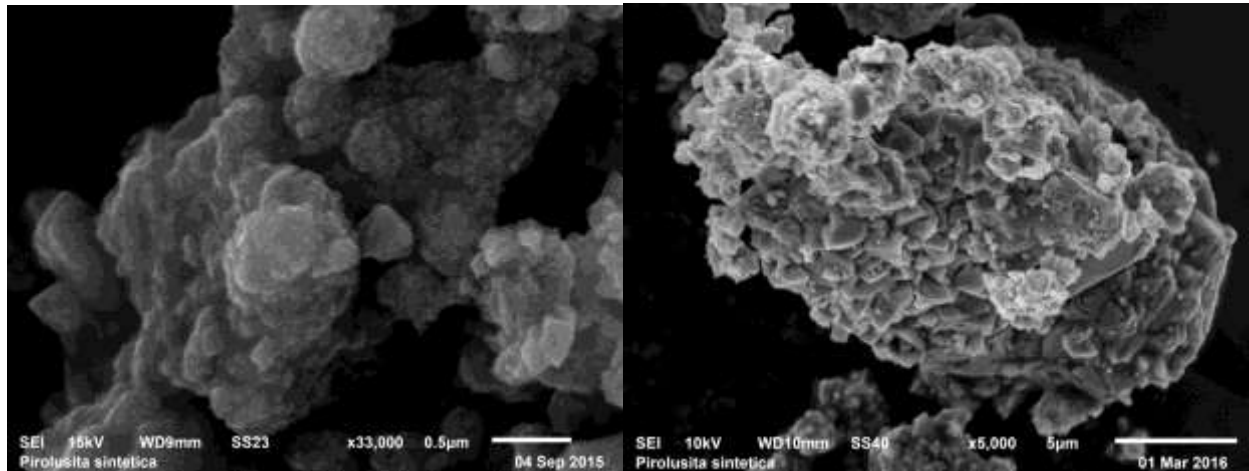


Figura 21. Imágenes de SEM de pirolusita sintética.

Las imágenes correspondientes a criptomelano, mostradas en la figura 22, poseen una morfología fibrosa y una distribución de tamaño uniforme. El diámetro aproximado de las fibras es de 15 nanómetros. Estas características estructurales evidencian la existencia de una gran superficie específica, la cual ya fue ratificada en el análisis de BET.

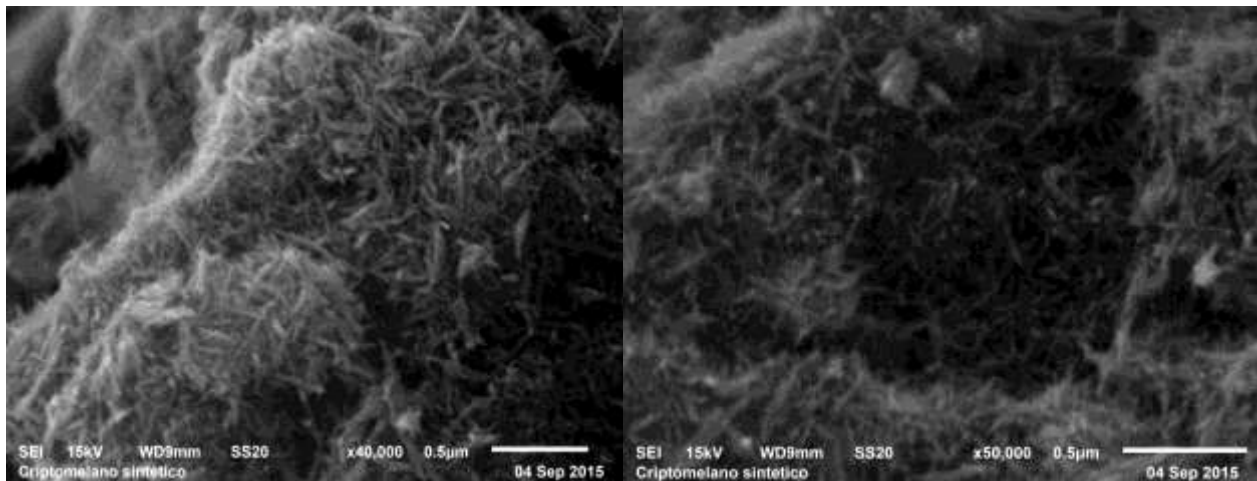
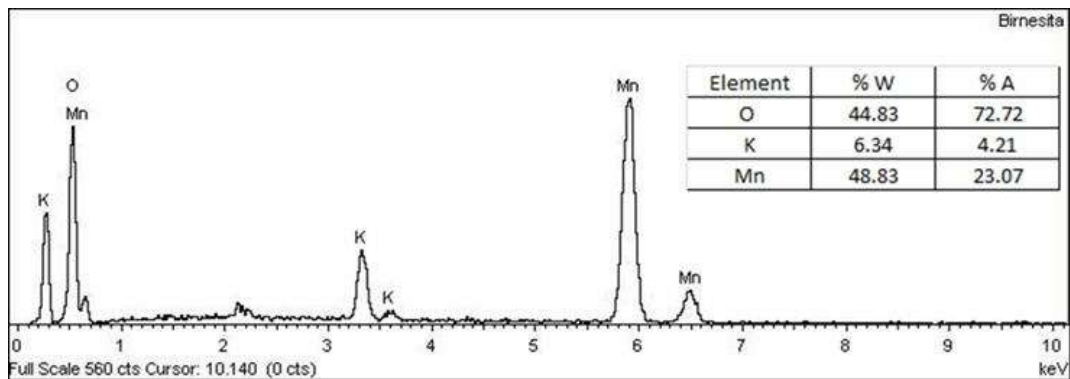
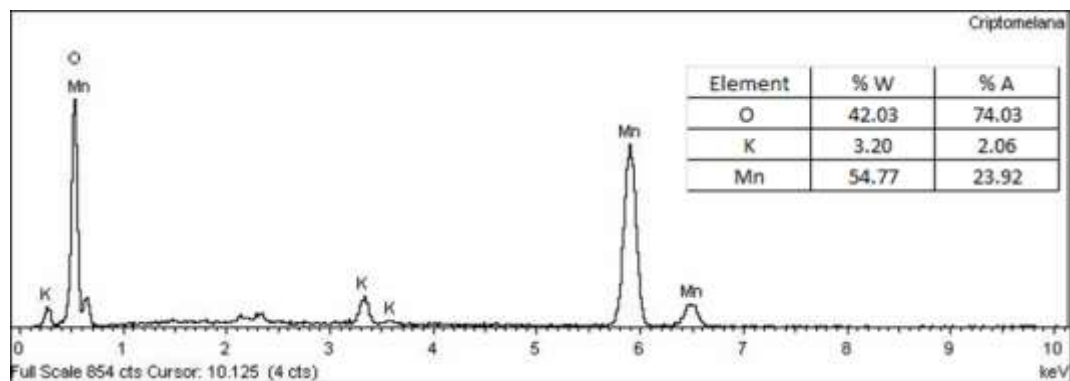


Figura 22. Imágenes de SEM de criptomelano sintético.

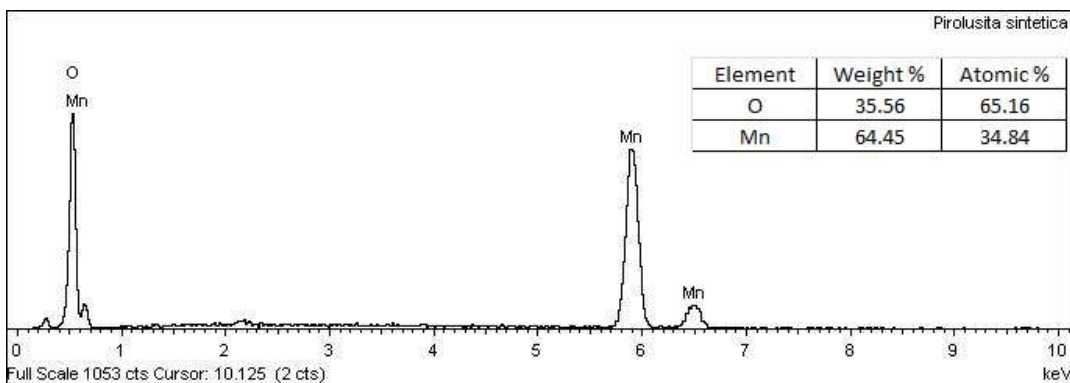
También se realizaron microanálisis puntuales a cada muestra observada. A continuación en la figura 23, se muestran los espectros EDS y las semi-cuantificaciones promedio obtenidas para cada óxido sintético. Las distintas técnicas analíticas (ensayos químicos y EDS), muestran una buena aproximación de resultados, principalmente para contenido de potasio en birnesita y criptomelano.



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Espectros EDS y cuantificaciones químicas de óxidos de manganeso sintéticos. En (a) birnesita, (b) criptomelano y (c) pirolusita.

4.3. Estudios de adsorción de plata en óxidos de manganeso sintéticos

4.3.1. Cinéticas del equilibrio de adsorción

Se realizaron pruebas cinéticas con el propósito de determinar los tiempos de equilibrio para los experimentos de adsorción. Las pruebas se realizaron a pH 4, 5 y 6, para birnesita y criptomelano, mientras que para pirolusita solamente a pH 6 y 7; valores que están por arriba de sus PCC teóricos para asegurar una superficie con carga negativa. En las figuras 24, 25 y 26 se aprecian las curvas cinéticas de adsorción:

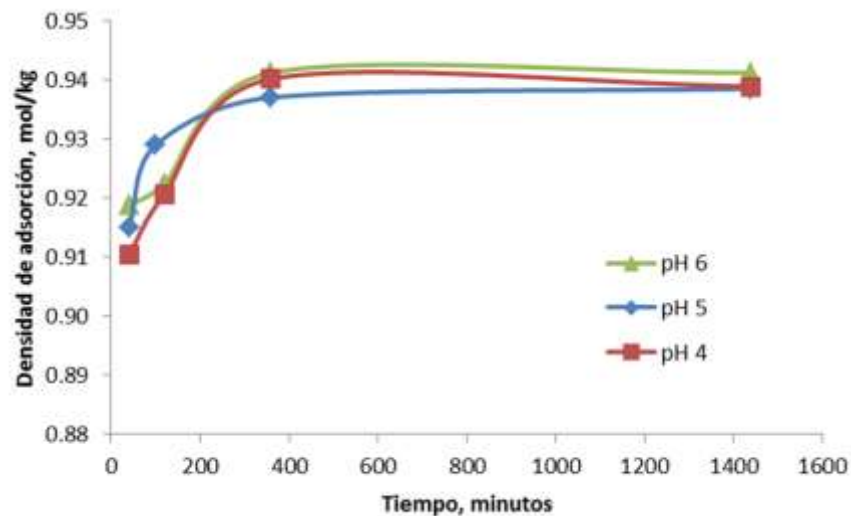


Figura 24. Cinética de adsorción de plata en birnesita sintética a distintos pH.

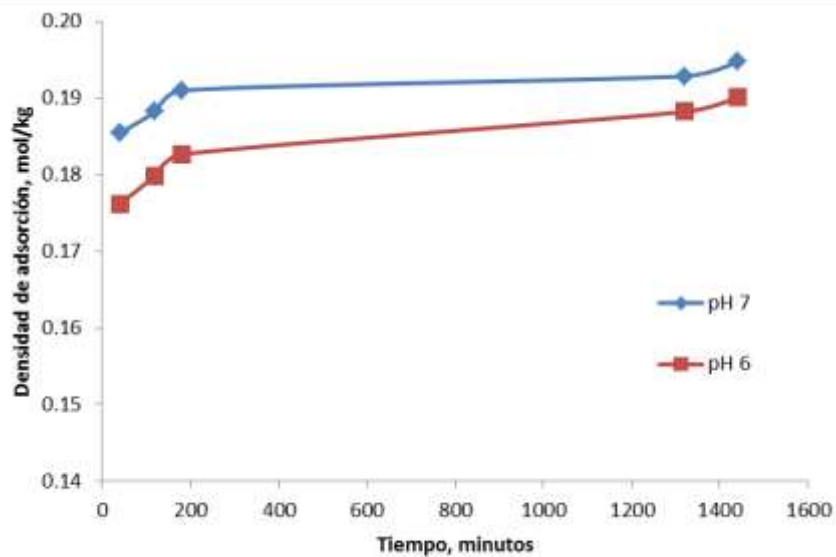


Figura 25. Cinética de adsorción de plata en pirolusita sintética a distintos pH.

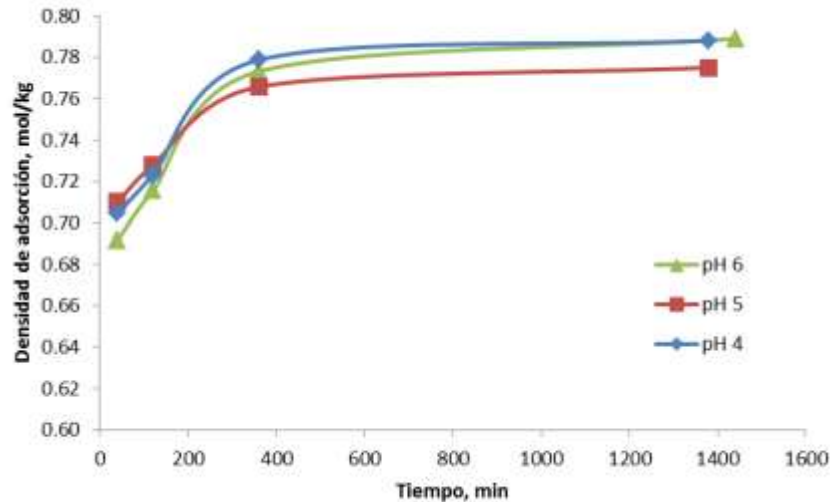


Figura 26. Cinética de adsorción de criptomelano sintético a distintos pH.

En las figuras anteriores se observa que las cinéticas a distintos pH son prácticamente iguales. En el caso de birnesita y criptomelano, las máximas adsorciones se alcanzan hasta los 360 minutos, mientras que la pirolusita alcanza el equilibrio a partir de 180 minutos.

Las muestras líquidas se analizaron químicamente en seguida de ser tomadas para evitar la precipitación de plata.

4.3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción para cada producto sintético y su efecto con el pH se muestran en las figuras 27, 28 y 29. En cada figura se graficaron las isotermas con datos experimentales y con los obtenidos a través de los modelos que mejor ajustaron.

En general se observa que las isotermas alcanzan el equilibrio de adsorción a partir de 0.5 mol de Ag/m^3 de solución y se alcanzan mayores niveles de retención de plata conforme se incrementa el pH.

En cuanto a valores de retención de plata, la birnesita registra adsorciones en el equilibrio por arriba de 1 mol/kg, alcanzando hasta 3.7 mol/kg para pH 7. La pirolusita tuvo adsorciones en el equilibrio mayores de 0.07 mol/kg, llegando hasta 0.18 mol/kg a pH 7. Finalmente el óxido criptomelano registró adsorciones en equilibrio desde 0.94 mol/kg hasta la máxima 1.3 mol/kg a pH 7.

Las pruebas realizadas a las condiciones de pH más bajos (3.4 en birnesita, 4.5 en pirolusita y 3.2 en criptomelano) corresponden al valor natural que adquieren las pulpas (solución de AgNO_3 +

sólidos) con cada óxido de manganeso. Por lo tanto, en éstas pruebas no se tuvo la presencia de iones provenientes de las soluciones para ajustar pH o de electrolitos de respaldo. Esto con la finalidad de eliminar la influencia de otros iones durante el proceso de adsorción de plata en los óxidos. También las pruebas a pH 4 y 6, con birnesita y criptomelano, y para pirolusita a pH 5.5, fueron realizadas sin electrolito de respaldo. El resto de las pruebas (pH 5 y 7 con birnesita y criptomelano; y pH 6 y 7 con pirolusita) fueron desarrolladas con electrolito de respaldo para mantener la fuerza iónica constante.

A la condición de pH natural se obtuvieron los menores valores de adsorción, sin embargo, se registran magnitudes muy similares a las condiciones con pH más elevados, denotando que la adsorción se lleva a cabo aún sin la influencia de otros iones. Por otra parte, la presencia de electrolitos de respaldo no denota un cambio significativo en las tendencias de adsorción de plata.

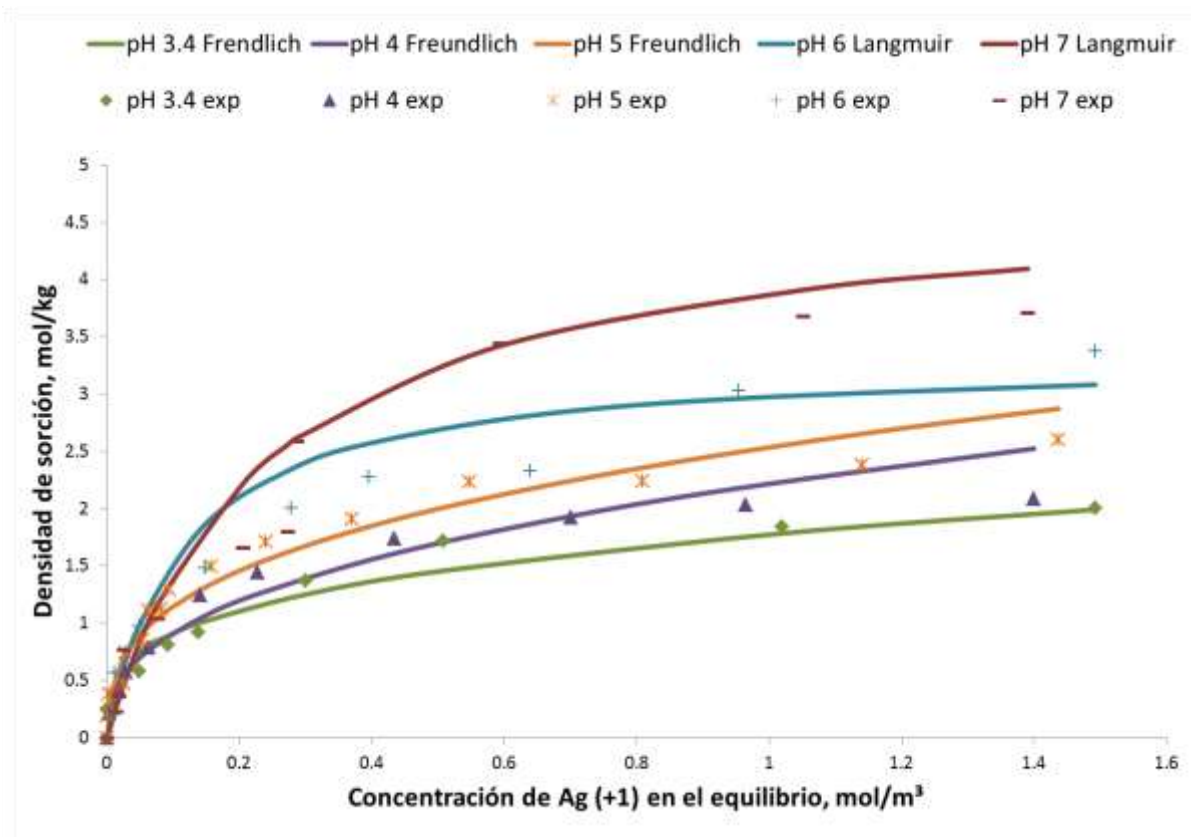


Figura 27. Isotermas de adsorción de plata en birnesita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

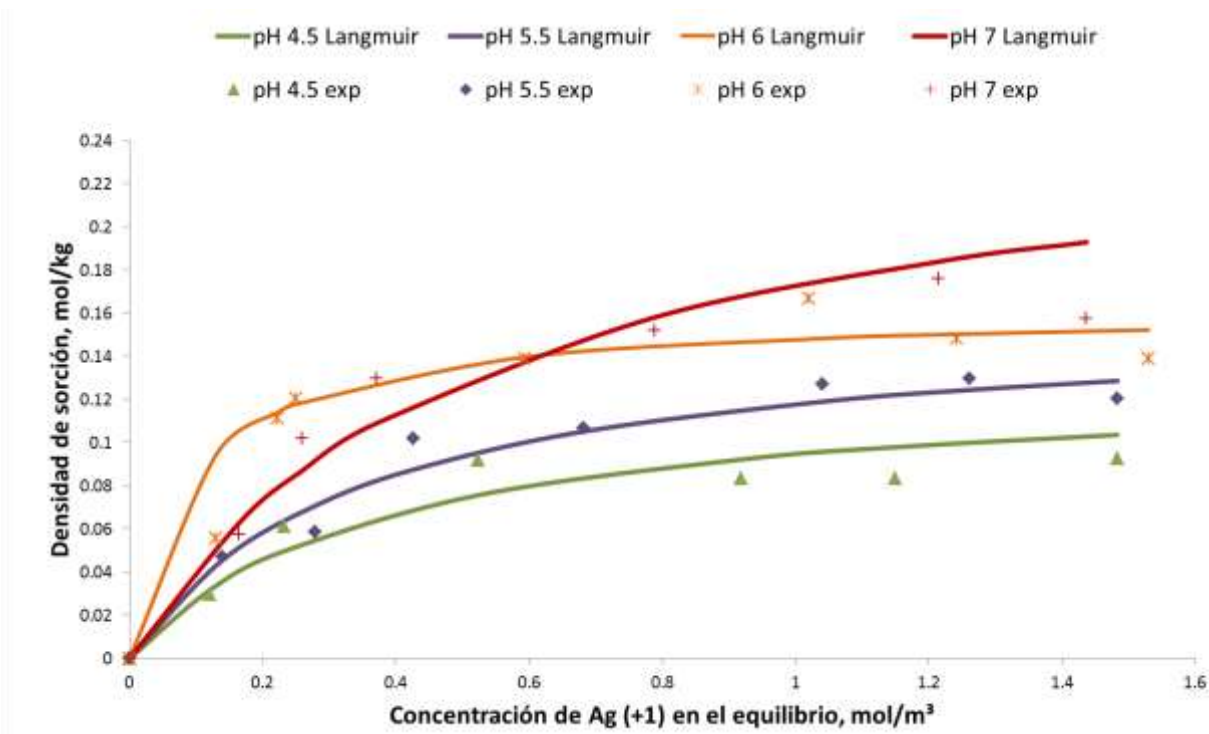


Figura 28. Isothermas de adsorción de plata en pirolusita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

Prácticamente birnesita y criptomelano alcanzan valores similares de adsorción a los pH más bajos (pH naturales). Subsecuentemente a través del intervalo de pH analizado, se percibe un mayor rango de adsorción sobre birnesita que la observada en criptomelano. Mientras que el rango de adsorción sobre pirolusita está siempre muy por debajo de los primeros dos óxidos.

En los tres casos donde la respuesta de adsorción se favoreció con el incremento de pH, se puede fundamentar con el hecho de que la superficie de los óxidos va adquiriendo carga negativa por la acumulación de aniones oxhidrilo, lo que ocasiona que exista una mayor atracción superficial de los cationes monovalentes de plata. A valores de pH menores, la superficie se carga positivamente y los cationes plata son repelidos y se crea además una competición con los iones H^+ por los sitios de adsorción.

Otro mecanismo de carga de plata puede ocurrir mediante intercambio iónico. Birnesita y criptomelano poseen iones potasio en sus estructuras, promoviendo el intercambio con los iones plata. Esto puede confirmarse con el monitoreo de potasio residual en solución que más adelante se demuestra.

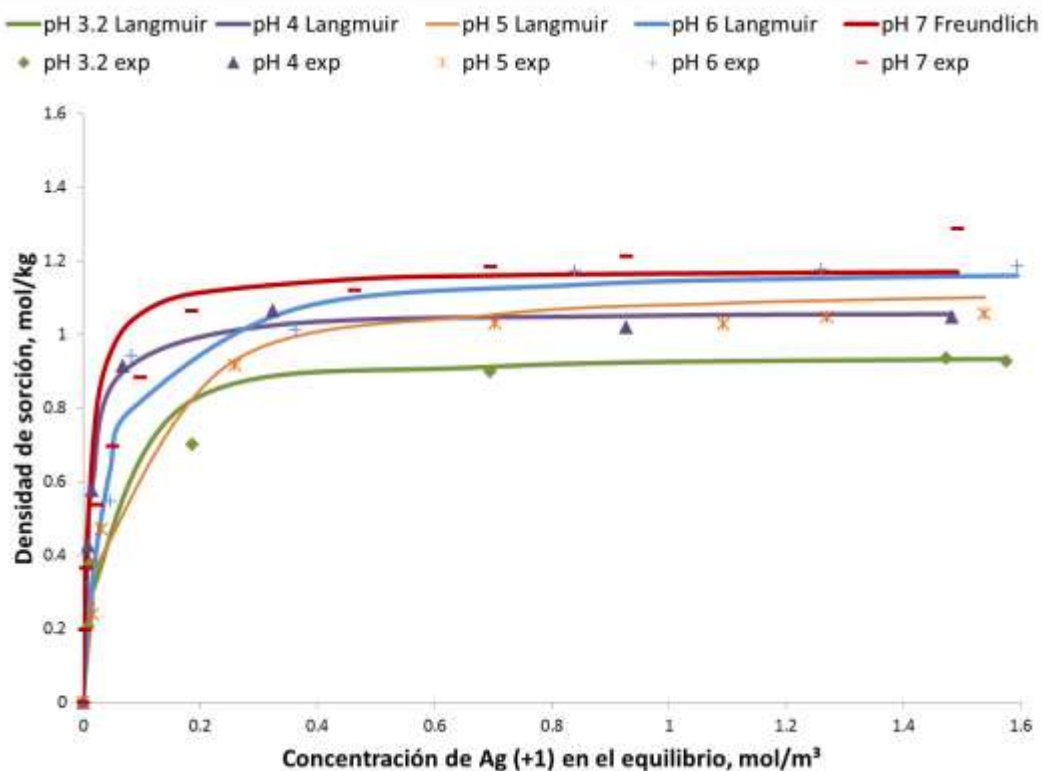


Figura 29. Isotermas de adsorción de plata en criptomelano sintético. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

Los resultados muestran que la capacidad para retener plata depende de la especie de óxido de manganeso, obteniéndose una mayor retención en birnesita, seguido de criptomelano y por último en pirolusita. Se determina que las condiciones de pH ejercen cierta influencia en las capacidades de retención de plata.

4.3.3. Formación de otras fases durante la adsorción de plata

El comportamiento de adsorción en las isotermas correspondientes a pH 7, donde las densidades se disparan, puede ser causado por la posible precipitación de plata como hidróxido. Aunado a esto, se demostró que en presencia de altas concentraciones de plata en solución, los óxidos birnesita y criptomelano reaccionaron con ese exceso de plata, formando otras fases de óxidos de manganeso-plata y modificando sus estructuras iniciales; esto también podría reflejarse con la tendencia en el aumento de las densidades de adsorción notadas en las isotermas.

Para confirmar la formación de subproductos debido al exceso de plata cargada en los óxidos birnesita y criptomelano, se analizaron sólidos cargados con distintos contenidos de plata mediante la técnica de difracción de rayos X. Las figuras 30 y 31 muestran las secuencias de espectros para los óxidos referidos.

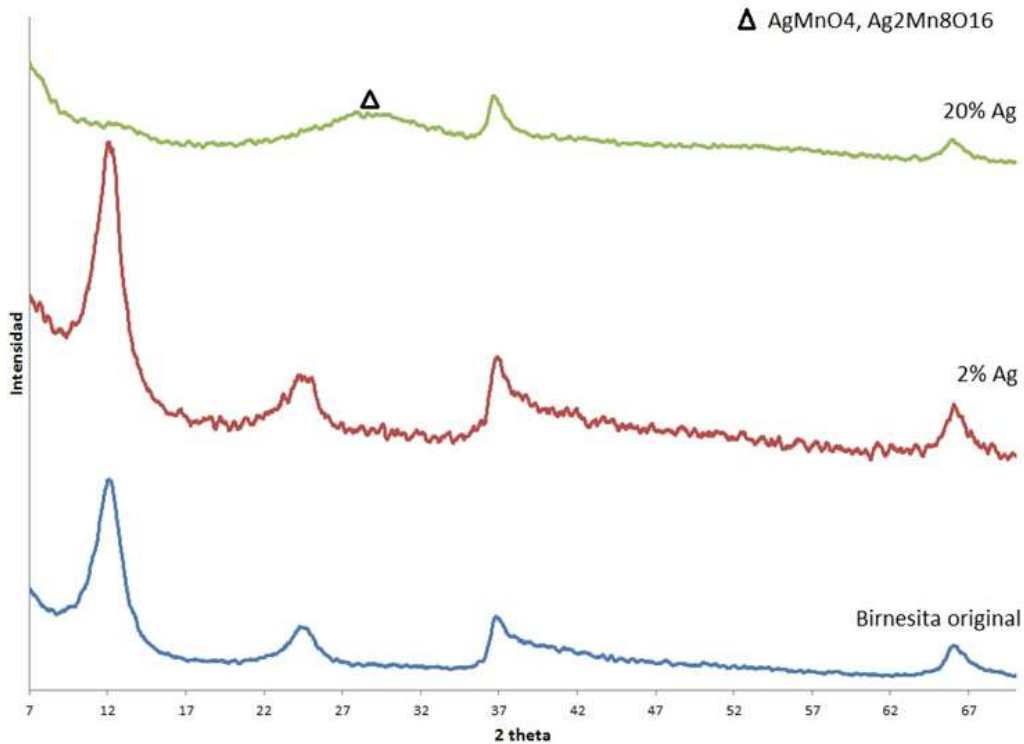


Figura 30. Secuencia de espectros de DRX de birnesita con distintos contenidos de plata.

En ambas secuencias se refleja la alteración en la cristalinidad de los óxidos con altos contenidos de plata (>13% de Ag), al observar que desaparecen los picos característicos de los óxidos iniciales (en posiciones menores a $2\theta = 20^\circ$); mientras que con un contenido del 2% de Ag, aún se mantiene la cristalinidad similar a los productos originales.

La alta concentración de iones plata en solución también provoca la saturación de los sitios activos superficiales, lo que posteriormente produce la precipitación superficial de nuevas fases o la gelificación del hidróxido del metal, estas nuevas fases superficiales formadas podrían atenuar la señal de los óxidos de manganeso iniciales al grado de modificar el espectro.

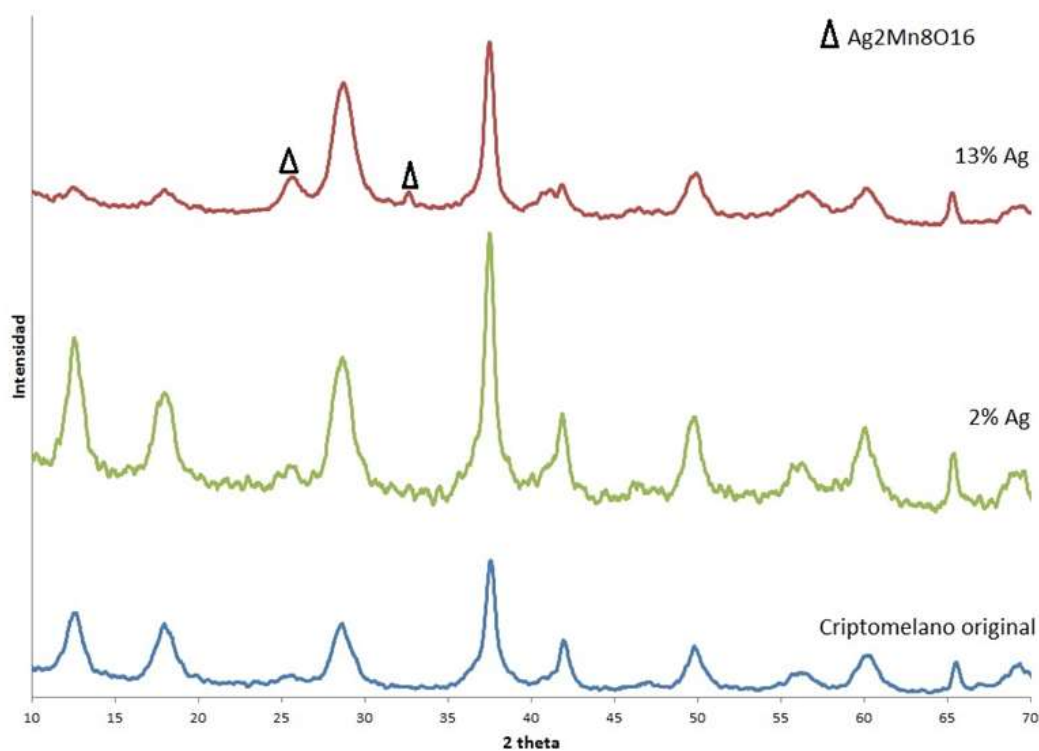


Figura 31. Secuencia de espectros de DRX de criptomelano con distintos contenidos de plata.

No obstante, los altos contenidos de plata ($\geq 13\%$) no pueden ser comparados con los encontrados en minerales naturales, debido a que de manera geológica no se presentan tales contenidos de plata. De manera natural, los manganoargentíferos suelen presentar contenidos no mayores al 3%.

Por otra parte, se confirmó que el óxido Pirolusita no sufre cambios estructurales durante la adsorción de plata. En la figura 32 se muestra la comparación de espectros de difracción de rayos X, con y sin carga de plata. Debido a que en las isotermas de adsorción de este óxido no se registraron densidades de adsorción mayores al 0.2%, fue innecesario realizar el análisis a concentraciones de plata más elevadas.

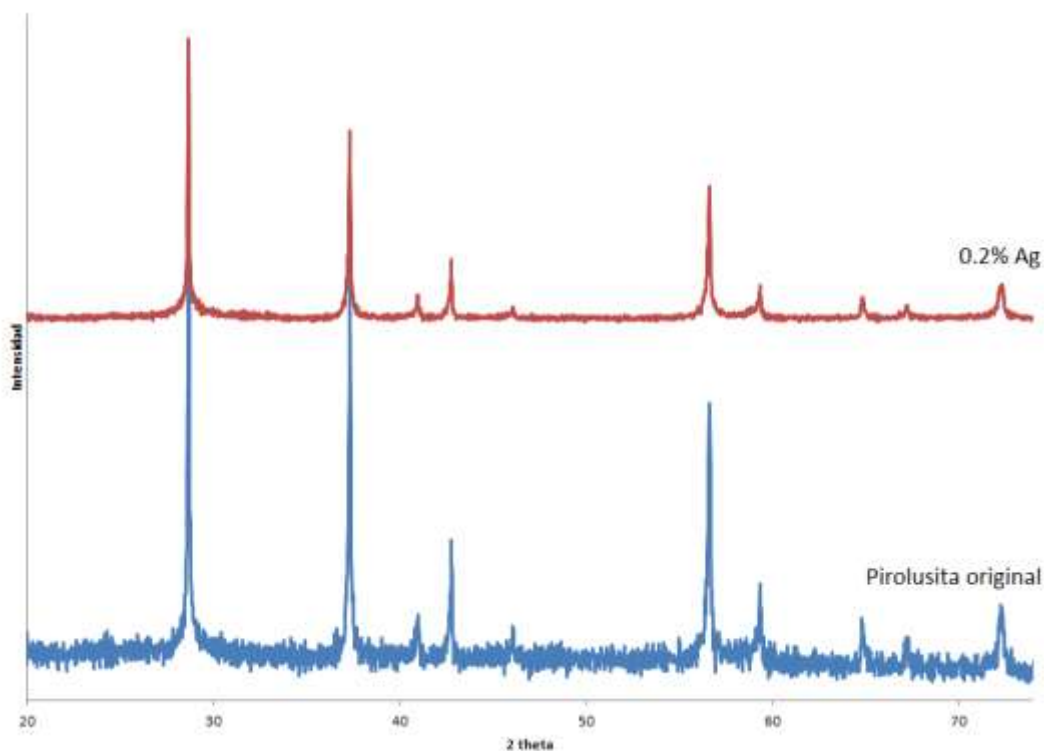


Figura 32. Secuencia de espectros de DRX de pirolusita con distintos contenidos de plata.

4.3.4. Ajuste de isothermas experimentales con modelos de adsorción

Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. En la tabla 3 se recogen los valores obtenidos de los parámetros de dichos modelos, así como los porcentajes de desviación promedio.

En la tabla se aprecia que para birnesita, los datos ajustan principalmente para el modelo de Freundlich al obtenerse porcentajes de desviación menores; mientras que para pirolusita y criptomelano las desviaciones favorecen al modelo de Langmuir.

De lo anterior se deduce que el comportamiento de los óxidos de manganeso sintéticos en la adsorción de iones plata no está lo suficientemente definido como para asegurar mediante análisis estadístico que la adsorción se ajusta a un modelo determinado de isothermas, al menos en las condiciones en que se realizaron.

Tabla 3. Valores de las constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Producto	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_m , mol/kg	K , mol/m ³	% D	k , mol ^{1- 1/n} m ^{3 1/n} /kg	n	% D
Birnesita	3.4	1.11	390.0	34.36	1.77	3.45	10.61
	4	1.23	72.18	31.94	2.22	2.60	9.18
	5	1.26	235.1	34.55	2.54	2.90	11.98
	6	3.32	8.62	7.77	3.62	1.96	23.38
	7	4.80	4.19	10.28	3.99	1.76	19.78
Pirolusita	4.5	0.13	2.68	13.75	0.09	2.54	16.34
	5.5	0.16	2.89	2.60	0.12	2.28	4.35
	6	0.16	10.81	13.80	0.15	6.89	18.47
	7	0.26	1.90	11.80	0.16	2.35	13.39
Criptomelano	3.2	0.95	34.12	9.03	0.91	3.89	20.95
	4	1.07	79.53	2.01	1.11	6.20	12.85
	5	1.14	16.87	5.58	1.05	3.43	15.32
	6	1.19	24.54	7.23	1.27	3.68	13.66
	7	1.20	79.21	18.18	1.38	3.69	14.94

El modelo de la isoterma de Langmuir estima que la máxima capacidad de adsorción del adsorbente ocurre cuando se crea una monocapa sobre sitios superficiales específicos, siendo la interacción soluto-adsorbente del tipo químico. Lo anterior puede relacionarse concretamente a birnesita y criptomelano, donde se supone que los iones plata actúan directamente sobre los sitios catiónicos de estos óxidos.

Para poder evidenciar claramente los mecanismos de adsorción, es necesaria la realización de estudios mediante otras técnicas analíticas como espectroscopías (FT-IR, etc.) donde se puedan señalar los tipos de interacción entre los iones plata con los óxidos de manganeso.

4.3.5. Adsorción vs Área superficial

Para la realización de este análisis, se tomaron en cuenta los valores experimentales de máxima adsorción en las isotermas a pH 6. La comparación entre grados de plata cargada y la superficie específica de cada óxido, se muestra en la figura 33. En ésta gráfica se aprecia que el grado de adsorción no necesariamente se incrementa en relación al área superficial. La birnesita con un área superficial (70.52 m²/g) menor al criptomelano (133 m²/g), registró una adsorción máxima de plata de 3.4 mol/kg, mientras que la adsorción máxima en criptomelano fue de 1.22 mol/kg; por otra parte, la pirolusita con un área superficial menor (4.8 m²/g) al de los otros óxidos, presentó la menor retención de plata (0.16 mol/kg).

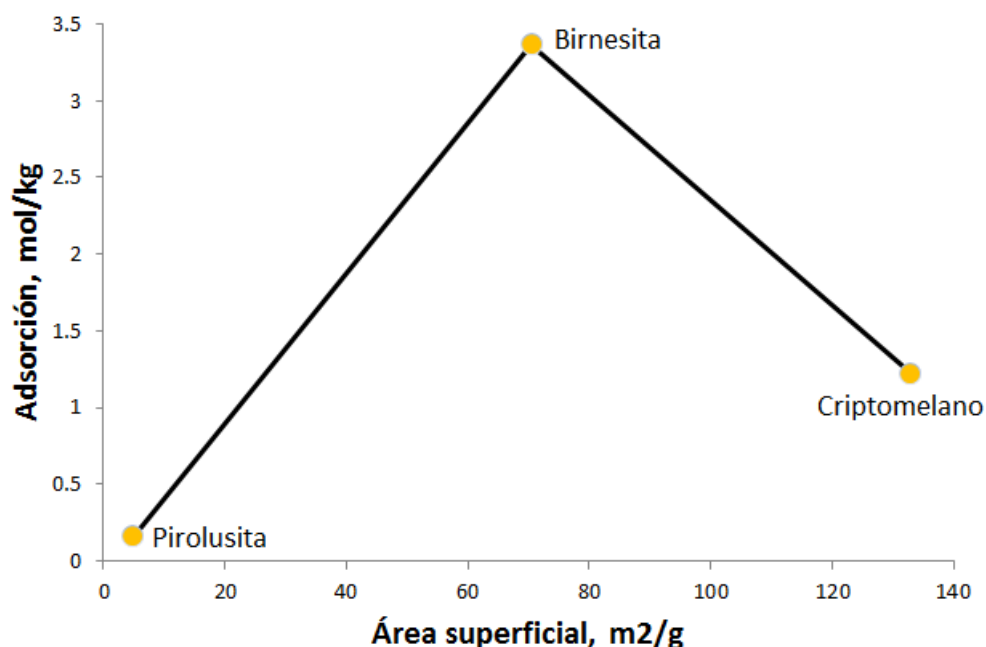


Figura 33. Adsorción de plata vs área superficial.

Aparentemente una mayor superficie específica incrementaría la capacidad de adsorción, sin embargo, los sitios superficiales de interacción tienen una mayor influencia en el proceso de adsorción. En la gráfica se aprecia que el óxido birnesita presenta más sitios de interacción y su estructura cristalina promueve una mayor disposición de tales sitios al intercambio iónico, que para el caso del criptomelano.

Aunado a esto, se calcularon las áreas superficiales disponibles de cada óxido en proporción con sus concentraciones de máxima adsorción correspondientes a cada pH evaluado. Para esto, se consideraron los resultados obtenidos de sus determinaciones de superficies específicas y densidades de adsorción en el equilibrio convertidas a moléculas o átomos por kilogramo de sólidos mediante el número de Avogadro (N_A). Por ejemplo, para la condición de pH 6, en el caso de birnesita con una superficie específica de $70.52 \text{ m}^2/\text{g}$ ($7.05 \times 10^{21} \text{ \AA}^2/\text{g}$) y una máxima adsorción de 3.37 mol/kg ($2.03 \times 10^{21} \text{ átomos Ag/g}$), corresponde un ion de plata por cada 3.5 \AA^2 , mientras que en pirolusita con una superficie específica de $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y un valor de adsorción de 0.19 mol/kg , corresponde un ion de plata por cada 4.2 \AA^2 , y para criptomelano con $133 \text{ m}^2/\text{g}$ con una adsorción de 1.15 mol/kg la equivalencia corresponde a un ion de plata por cada 19.2 \AA^2 .

A continuación en las tablas 4, 5 y 6 se muestran las áreas superficiales designadas para cada ion de plata a las distintas condiciones de pH, de acuerdo con la adsorción de plata en los equilibrios. Para cada óxido se toma en cuenta su superficie específica correspondiente.

Tabla 4. Área superficial de birnesita designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH

Condición de Adsorción	Adsorción máxima, mmol/g	Adsorción máxima, iones/g	Superficie ocupada, Å ² /ion de Ag
pH 3.4	2.00	1.21x10 ²¹	5.9
pH 4.0	2.09	1.26x10 ²¹	5.6
pH 5.0	2.56	1.57x10 ²¹	4.5
pH 6.0	3.37	2.03x10 ²¹	3.5
pH 7.0	3.71	2.23x10 ²¹	3.2
Superficie específica			
70.52 m ² /g	7.05 x 10 ²¹ Å ² /g		

(1 mmol/g = 1 mol/kg)

Tabla 5. Área superficial de pirolusita designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH

Condición de Adsorción	Adsorción máxima, mmol/g	Adsorción máxima, iones/g	Superficie ocupada, Å ² /ion de Ag
pH 4.5	0.09	5.42 x 10 ¹⁹	8.9
pH 5.5	0.14	8.43 x 10 ¹⁹	5.7
pH 5.0	0.15	9.03 x 10 ¹⁹	5.3
pH 6.0	0.19	1.14 x 10 ²⁰	4.2
Superficie específica			
4.8 m ² /g	4.8 x 10 ²⁰ Å ² /g		

(1 mmol/g = 1 mol/kg)

Tabla 6. Área superficial de criptomelano designada para cada ion plata a las distintas condiciones de pH

Condición de Adsorción	Adsorción máxima, mmol/g	Adsorción máxima, iones/g	Superficie ocupada, Å ² /ion de Ag
pH 3.2	0.93	5.60 x 10 ²⁰	23.7
pH 4.0	1.06	6.38 x 10 ²⁰	20.8
pH 5.0	1.10	6.63 x 10 ²⁰	20.1
pH 6.0	1.15	6.93 x 10 ²⁰	19.2
pH 7.0	1.54	9.28 x 10 ²⁰	14.3
Superficie específica			
133.0 m ² /g	1.33 x 10 ²² Å ² /g		

(1 mmol/g = 1 mol/kg)

Con las determinaciones observadas en las tablas y tomando en cuenta que el radio iónico de plata no hidratada es de 1.2 Å (Shannon, 1969), se puede establecer que en general para criptomelano existe un área superficial suficiente para cubrir justamente con una monocapa su superficie, es decir, que de acuerdo con su superficie específica y sus concentraciones de adsorción en el equilibrio a los distintos pH, se han formado apenas una monocapa de iones plata. Por otro lado, para pirolusita se calcula que apenas se tiene un área superficial justa para la formación de una monocapa, mientras que en birnesita se tiene un área superficial suficiente para contener una sola capa de iones plata a las condiciones de pH 3.4 y 4, y a partir de la condición de pH 5 se sobrepasan las condiciones superficiales requeridas para contener la monocapa.

Si consideramos el valor del radio iónico de plata solvatada que es de 2.4 Å (Shannon, 1976), es decir, con un radio más amplio, se tiene que para criptomelano, el área disponible aún cumple con las dimensiones de soportar una monocapa de iones plata sin sobrepasarla. En cambio, pirolusita y birnesita tendrían aún menos superficie disponible para albergar una monocapa.

La mayor capacidad de adsorción de la birnesita puede atribuirse a que, a pesar de contar con una superficie específica menor que el criptomelano, posee una estructura cristalina tipo capa, la cual es capaz de albergar una gran carga de iones. Esta carga de iones podría ser evidente con la modificación del espaciamiento basal de sus capas cristalinas.

Con el análisis descrito puede deducirse que las capacidades de adsorción de los óxidos de manganeso se relacionan directamente con el tipo de estructura cristalina. Teniendo una mayor capacidad de adsorción aquellas de tipo capa o laminar y que presentan una mayor facilidad para modificar sus espaciamientos moleculares al albergar iones foráneos. Mientras que los de estructura tipo túnel, estarán limitados en su capacidad de adsorción por las dimensiones inalterables (al menos en condiciones normales) de sus huecos moleculares.

4.3.6. Intercambio iónico

Los óxidos birnesita y criptomelano poseen contenidos de potasio (6% y 3.2% respectivamente) en sus estructuras cristalinas. Para evidenciar el desarrollo de intercambio iónico entre el potasio y la plata en solución, se monitoreó la liberación de potasio en solución final durante algunas pruebas de adsorción.

En la figura 34 se observa el grado de liberación de potasio respecto al pH. Se aprecia que para ambos óxidos, la menor liberación de tales iones ocurre a los pH más bajos (pH naturales), incrementándose ligeramente a valores de débil acidez. Estas pruebas que se realizaron sin presencia de electrolito de respaldo y para ajustar pH se utilizó NaOH.

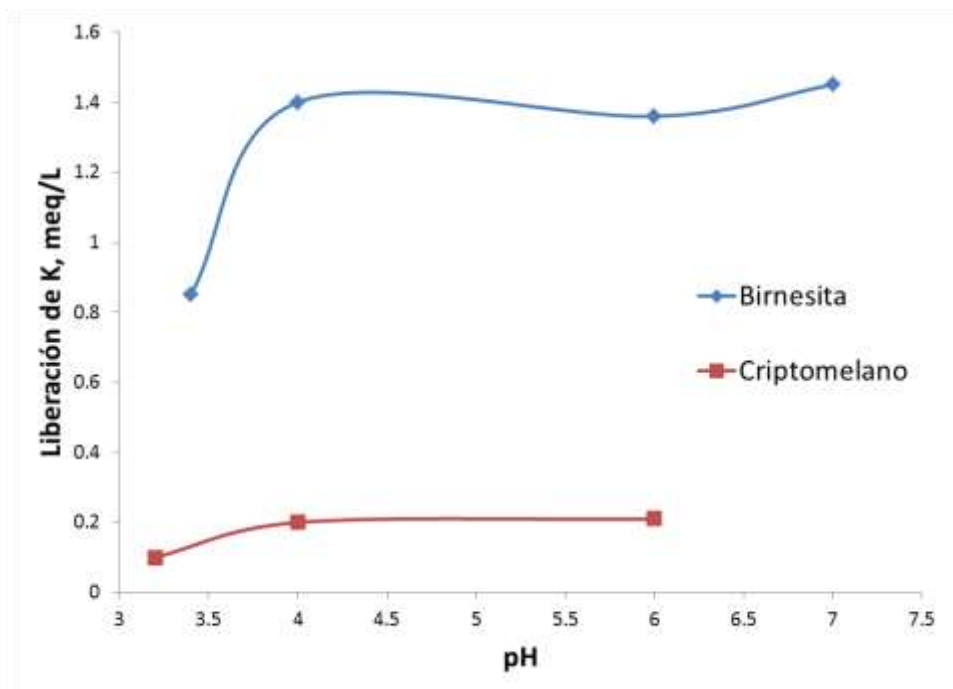


Figura 34. Liberación de iones potasio respecto al pH.

La máxima liberación de potasio en birnesita alcanza los 1.45 meq/L, mientras que para criptomelano se liberan como máximo 0.21 meq/L. A pesar de que los contenidos iniciales de potasio en las estructuras cristalinas de ambos óxidos son diferentes, se determina que la liberación o intercambio iónico está en función del tipo de estructura cristalina. Al parecer, la estructura tipo capa o laminar, favorece la liberación o intercambio de iones y moléculas.

Las cinéticas de liberación de potasio durante el proceso de adsorción de plata en birnesita se muestran en las figuras 35, 36 y 37. Las condiciones de los sistemas se desarrollaron bajo distintas concentraciones iniciales de plata en solución, sin electrolito de respaldo y a pH 6. En las figuras se grafican los valores residuales de plata y potasio con respecto al tiempo.

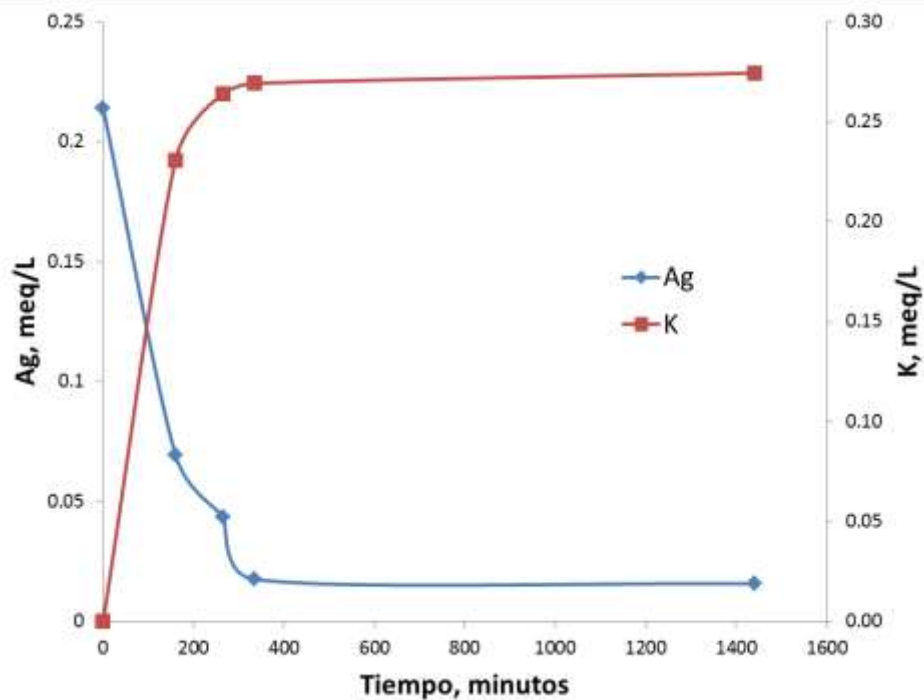


Figura 35. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.21 meq/L.

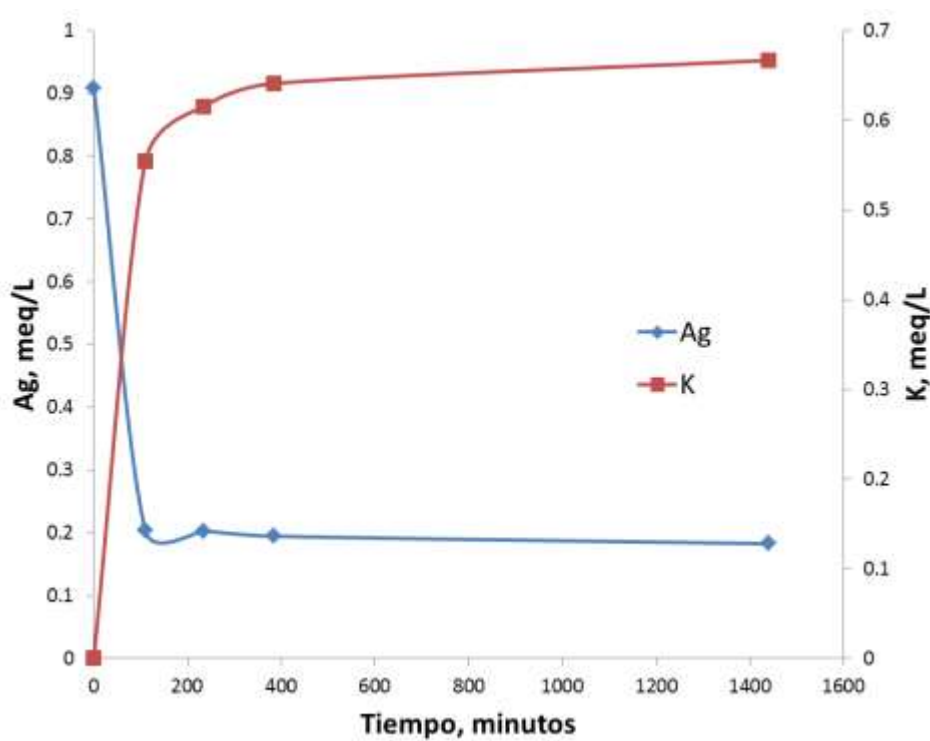


Figura 36. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.9 meq/L.

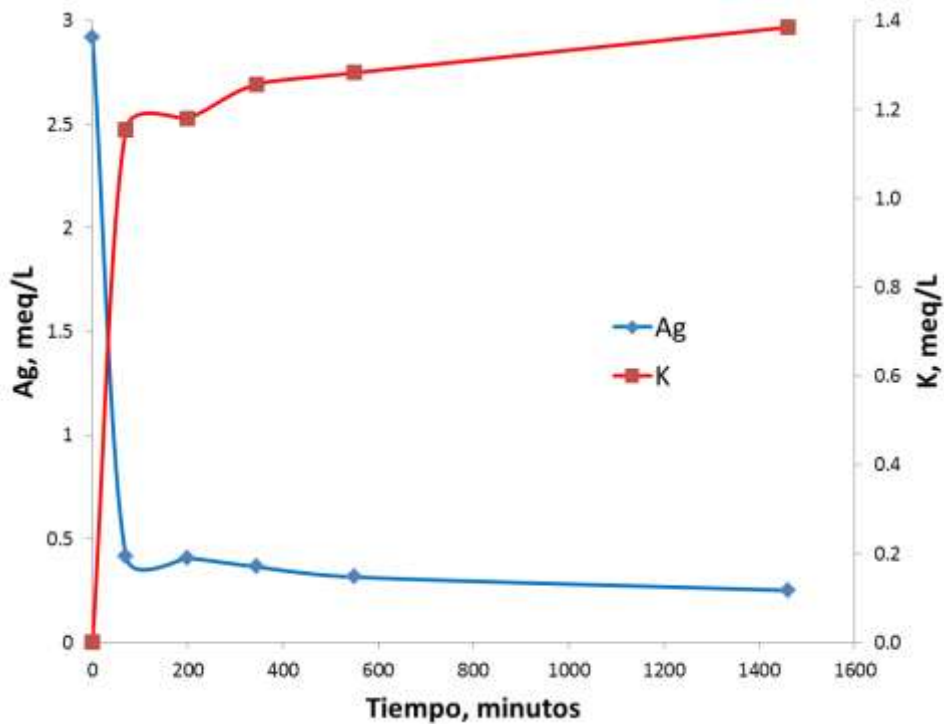


Figura 37. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de birnesita, con una concentración inicial de Ag en solución de 2.9 meq/L.

En las gráficas anteriores se aprecia que el proceso de adsorción y liberación de iones es simultáneo. La liberación de potasio va incrementándose conforme se logra una mayor adsorción de plata hasta alcanzar una máxima liberación en la prueba con mayor concentración inicial de plata (2.92 meq/L), sin embargo, la retención de plata en el óxido continúa desarrollándose, que puede deberse a las atracciones electrostáticas superficiales ya que los sistemas se desarrollaron por arriba del PCC (pH 6). Otra razón puede ser debida a la hidratación de la birnesita, donde los iones plata pueden acomodarse en las vacancias generadas por las moléculas de agua que a su vez se localizan en los sitios interlaminares de la estructura.

Para el caso de criptomelano se han graficado los resultados obtenidos de pruebas similares a las de birnesita. En las figuras 38, 39 y 40 se logran apreciar los comportamientos del intercambio iónico a pH 6.

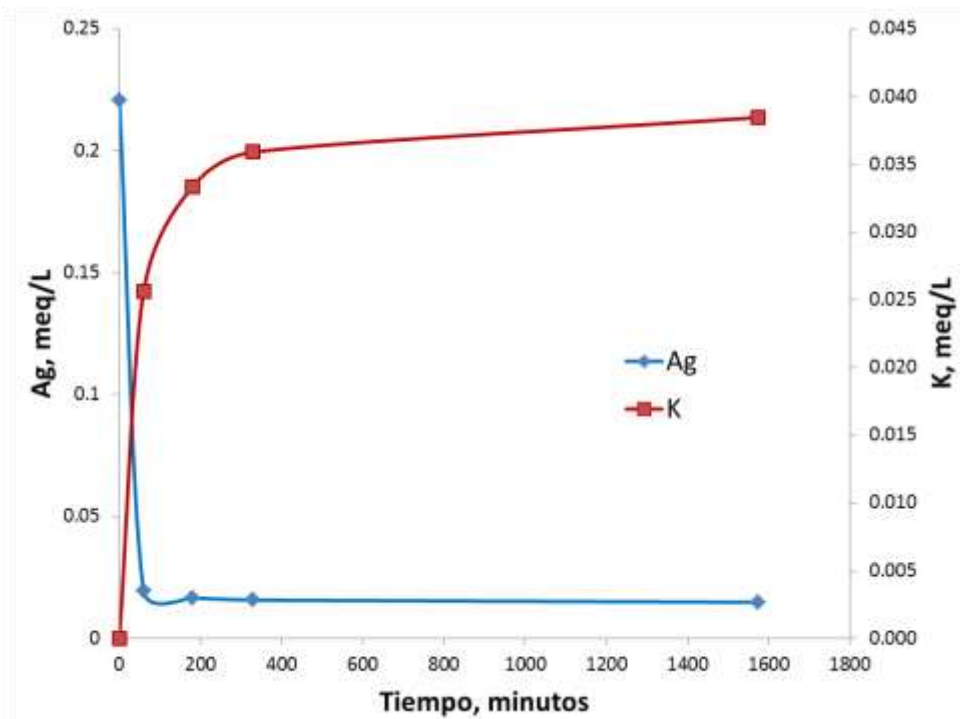


Figura 38. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.22 meq/L.

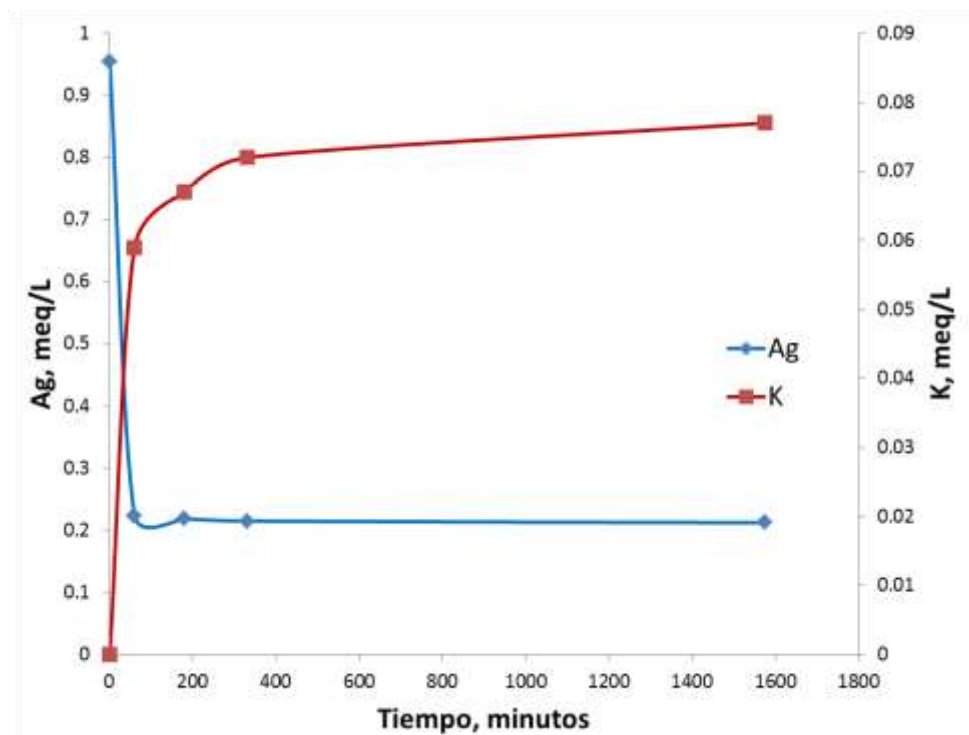


Figura 39. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 0.95 meq/L.

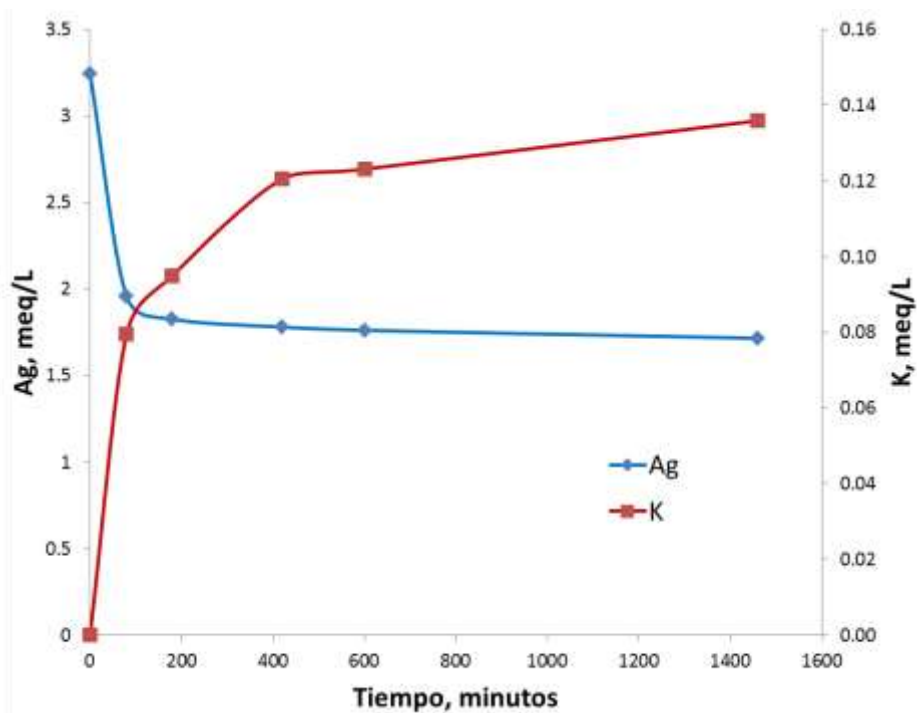


Figura 40. Cinética de adsorción de plata y liberación de potasio a partir de criptomelano, con una concentración inicial de Ag en solución de 3.2 meq/L.

Al igual que en el caso de birnesita, la adsorción y liberación de iones se incrementan en presencia de mayores concentraciones de plata en los sistemas, alcanzándose hasta una máxima liberación de iones potasio de 0.136 meq/L. Debido a la estructura cristalina del criptomelano, existe cierto impedimento estérico para acrecentar el intercambio iónico, y por otra parte, el contenido inicial de potasio (3.2%) evidencian un menor grado de liberación de potasio.

Igualmente, la diferencia entre el orden de magnitudes de iones plata y potasio se amplifica, haciendo suponer que la carga de plata sobre criptomelano continúa desarrollándose más allá del proceso de intercambio iónico ocasionado por la localización de otros sitios vacantes y atracciones electrostáticas superficiales.

4.4. Extractabilidad de iones adsorbidos en óxidos de manganeso sintéticos

Los datos mostrados en la tabla 7 muestran los porcentajes de extracción de plata para cada óxido sintético mediante cianuración. Los óxidos birnesita y criptomelano que previamente se sometieron a adsorción, registraron 0.2 mmol de Ag/g de mineral (2% Ag) en sus estructuras, mientras que en pirolusita se obtuvo una adsorción de 0.04 mmol/g (0.4% Ag).

Los resultados revelan que la plata retenida en birnesita y pirolusita puede ser extraíble prácticamente en su totalidad. En cuanto al óxido criptomelano se determinó que se extrae hasta en un 70% de plata adsorbida.

El grado de extracción de iones adsorbidos está en función de la estructura cristalina de los óxidos. De acuerdo con los resultados, las estructuras tipo capa retienen iones plata débilmente, permitiendo una completa extracción. Mientras que la estructura tipo túnel del criptomelano, presenta iones plata no extraíbles o no disponibles al cianuro, que pudieran estar vinculados con la inserción de tales iones en los huecos intersticiales. Por otra parte, el alto grado de extracción en pirolusita se puede deber a que los iones plata se encuentran adsorbidos superficialmente, fuera de los huecos estructurales.

Tabla 7. *Extracción de plata en óxidos de manganeso mediante cianuro*

Óxido	Contenido de Ag, mmol/g	Extracción de Ag, %
Birnesita	0.20	98
Pirolusita	0.04	99
Criptomelano	0.20	70

La evidencia anterior demuestra que es posible determinar hasta cierto punto el grado de recuperación de los valores plata contenidos en óxidos minerales naturales. La debida identificación de las especies de manganeso, así como su abundancia, permitiría proyectar el beneficio de valores de un yacimiento determinado.

4.5. Caracterización de muestra natural con alto contenido de manganeso

4.5.1. Análisis químicos elementales

La muestra natural fue pulverizada a un tamaño menor de 150 micrómetros (-100 mallas) y analizada químicamente mediante absorción atómica. A continuación se muestran los análisis químicos secuenciales de la muestra durante las etapas de remoción de especies minerales. De acuerdo con el ensaye químico observado en la tabla 8, la muestra originalmente presentó un contenido considerable de manganeso, seguido de hierro y zinc, con una matriz constituida principalmente de carbonatos y una escasa presencia de silicatos y cuarzos representados en el contenido insoluble.

Tabla 8. *Ensaye químico de muestra natural con alto contenido de manganeso*

Mn, %	Pb, %	Zn, %	Fe, %	Sb, %	As, %	Mg, %	Al, %	Na, %	K, %	CO ₃ , %	Ins., %
12.7	0.8	2.6	8.8	0.07	0.6	0.2	0.01	0.02	0.008	82.5	1.44

En la tabla 9 se muestra el ensaye químico de la muestra posterior a la remoción de carbonatos con ácido acético. Como se aprecia en la tabla, el incremento de los elementos ensayados es debido a la eliminación de carbonatos que representaban prácticamente el 50% de abundancia en la muestra original. Cabe hacer notar que el producto residual de esta etapa presentó un tamaño de grano muy fino (90% a menos 45 micrómetros), esto a causa de la fina asociación que existía inicialmente con los carbonatos.

Tabla 9. *Ensaye químico de muestra natural con remoción de carbonatos*

Mn, %	Pb, %	Zn, %	Fe, %	Sb, %	As, %	CO ₃ , %	Ins., %
27.0	1.8	3.8	16.1	1.6	1.0	0.5	3.0

Finalmente, el residuo sin carbonatos fue sometido a una cianuración para remover la plata extraíble. En la tabla 10 se muestran los ensayos químicos de plata que corresponden a la muestra original, el residuo de la etapa de remoción de carbonatos y a la porción final de muestra sin carbonatos ni plata extraíble.

Tabla 10. *Ensayes químicos secuenciales de plata*

Producto	Ag, g/ton
Original	1100
Sin carbonatos	2580
Sin plata soluble	1870

Los ensayos de plata indican que aproximadamente el 30% del contenido total de plata está presente en especies minerales que se acomplejan con el cianuro. El contenido final de plata corresponde a la asociada a los óxidos de manganeso o especies manganoargentíferas no extraíbles con el cianuro.

4.5.2. Análisis por difracción de rayos X

Se realizó un análisis secuencial de la muestra, iniciando con la muestra en su estado original y posteriormente con el residuo obtenido en la etapa de remoción de carbonatos. En el espectro que corresponde a la muestra original se reflejan las especies de mayor abundancia y cristalinidad como: calcita, hematita y cuarzo; mientras que en intensidades muy bajas se logran detectar picos que ajustan con algunos óxidos de manganeso como: calcofanita, todorokita, coronadita y pirolusita.

En el difractograma del residuo de la etapa ácida, se logran visualizar más fácilmente los picos correspondientes a los óxidos de manganeso, éstas especies son: calcofanita, coronadita, todorokita, pirolusita y hausmanita; también se identificaron los picos que ajustan con los patrones de hematita, goetita y cuarzo.

En la figura 41 se muestra el espectro problema de la muestra inicial, mientras que en la figura 42 se aprecia el difractograma del residuo del ataque ácido:

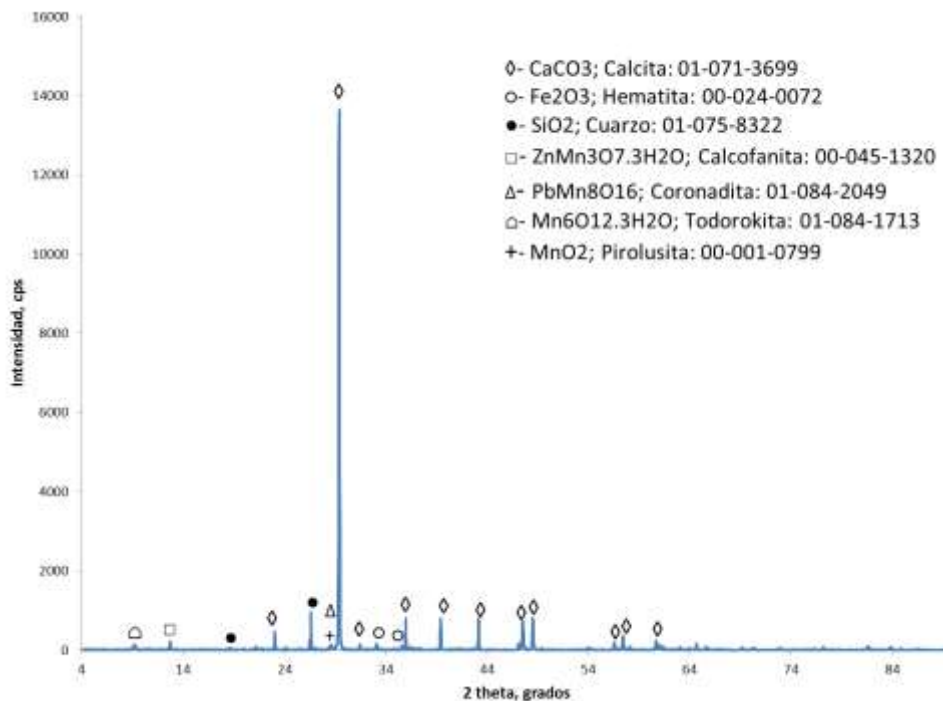


Figura 41. Difractograma de muestra natural con alto contenido de manganeso.

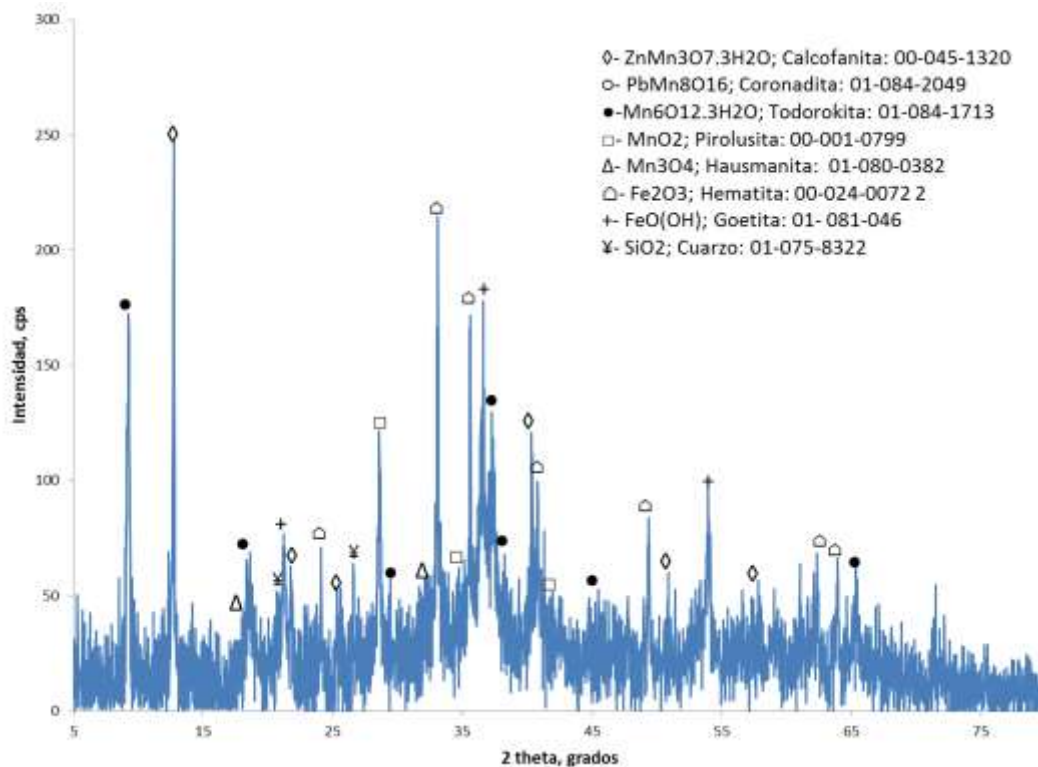


Figura 42. Diffractograma de muestra natural sin la presencia de carbonatos.

El producto proveniente de la última etapa donde se removieron las especies de plata solubles al cianuro, no se sometió al análisis de DRX ya que el cambio en la concentración de especies no fue significativo como para que se visualizara en el espectro de difracción.

4.5.3. Análisis de microscopía de electrones por barrido

En general la muestra presenta asociaciones complejas entre las distintas especies minerales. Los óxidos de manganeso están fuertemente asociados a óxidos de hierro y a calcita aún a tamaños muy finos.

En cuanto a las especies minerales de plata extraíbles al cianuro, se observó solamente argentita en tamaños relativamente gruesos y en estado libre (figura 43).

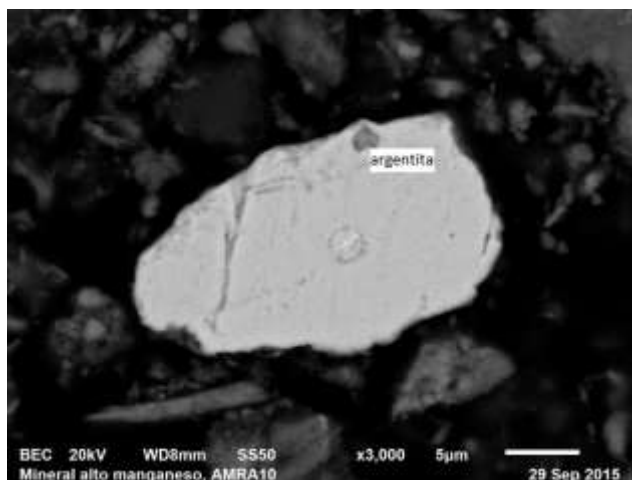


Figura 43. Partícula de argentita en estado libre.

Se observaron distintas estructuras correspondientes a óxidos de manganeso, desde superficies lisas hasta las mayormente comunes morfologías fibrosas o aciculares. En las figuras 44 a) y b) se aprecian algunas partículas de óxidos de manganeso.

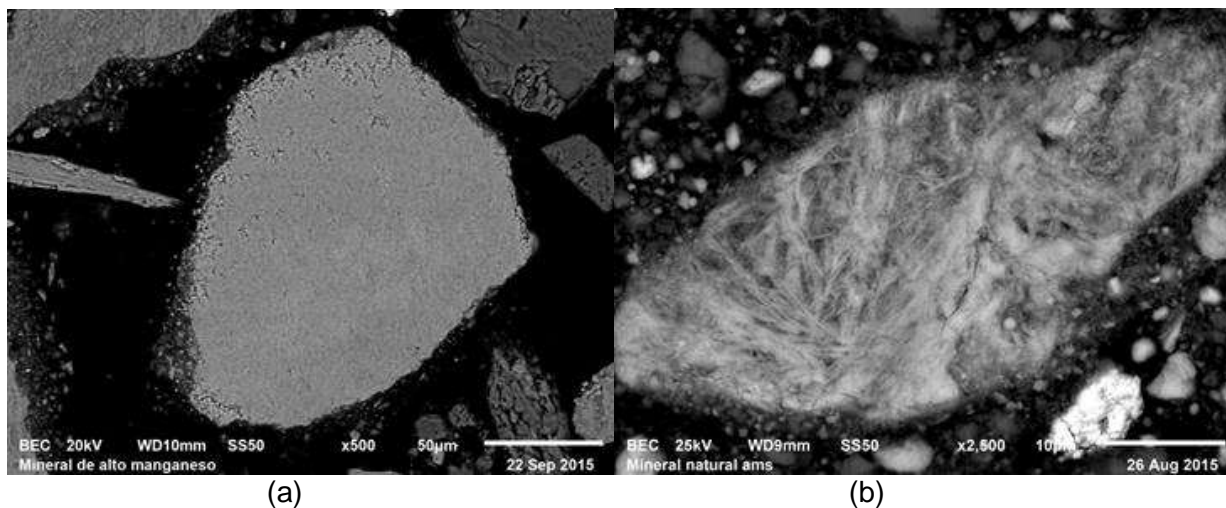


Figura 44. En (a) se muestra una partícula de óxido de manganeso con superficie lisa, mientras que en (b) se aprecia la morfología fibrosa del óxido.

La especie mineral de mayor abundancia es la calcita, que como ya se comentó se encontró presente formando asociaciones complejas con los óxidos de manganeso y óxidos de hierro. Otras especies presentes en proporciones escasas son cuarzo y otros silicatos.

Por otra parte, también se observaron los productos correspondientes a las etapas de remoción de carbonatos y de plata soluble. En ambos casos se prepararon los sólidos mediante montaje directo para apreciar mejor aún los detalles texturales. En las observaciones microscópicas se aprecian las estructuras fibrosas o aciculares correspondientes a óxidos de manganeso, así como también se resalta la intrincada asociación de las especies minerales al observar huecos donde presuntamente se encontraban los carbonatos (Figuras 45 y 46).

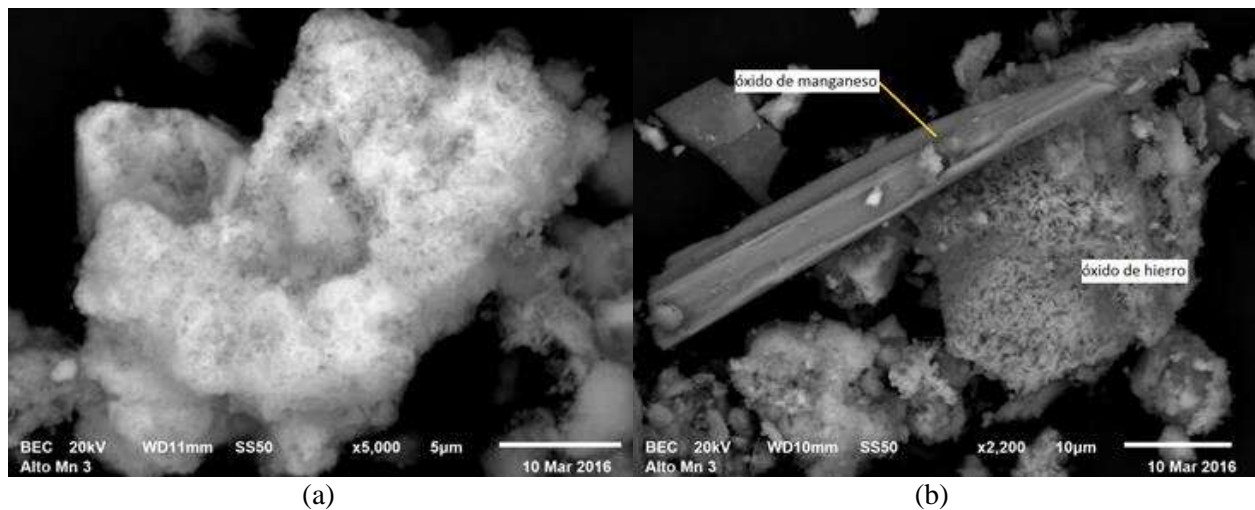


Figura 45. En (a) se observa una partícula que por su contenido puede corresponder a coronadita. En (b) de morfología acicular óxido de manganeso, y la partícula porosa corresponde a un óxido de hierro.

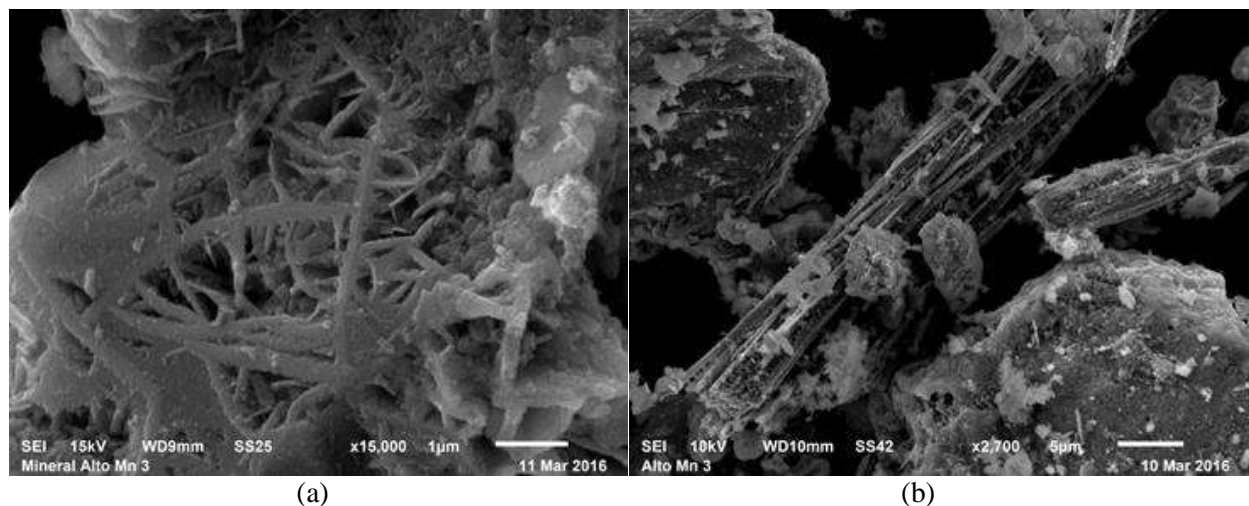


Figura 46. En (a) se aprecia el detalle superficial de una partícula de óxido de manganeso donde los huecos pudieron contener calcita. En (b) se muestran otras partículas de minerales de manganeso de hábito acicular.

En el análisis del residuo final (sin plata extraíble), se confirmó la ausencia de argentita, detectando únicamente una fina distribución de plata en óxidos de manganeso y contenida en solución sólida intersticial. Estos mismos óxidos de manganeso presentan contenidos variables de otros elementos como zinc, hierro, calcio, plomo y arsénico, por lo que se asocia la presencia de plata a las especies de calcofanita y coronadita principalmente.

En las figuras 47 y 48 se muestran partículas manganoargentíferas contenidas en el residuo final. En la figura 47 se observa una partícula que presenta asociación binaria entre un óxido de hierro (fase lisa) y una fase de óxido de manganeso con un contenido de 3.47% de plata (fase acicular). La especie manganoargentífera con su morfología característica, posee cierta similitud con la observada en el óxido sintético criptomelano.

Mientras tanto, en la figura 48 se aprecia otra partícula manganoargentífera con un contenido del 1.61% de plata y una morfología mas compacta. Los detalles morfológicos observados y la variabilidad de elementos químicos contenidos, indican que los manganoargentíferos pueden estar representados en diversas especies minerales.

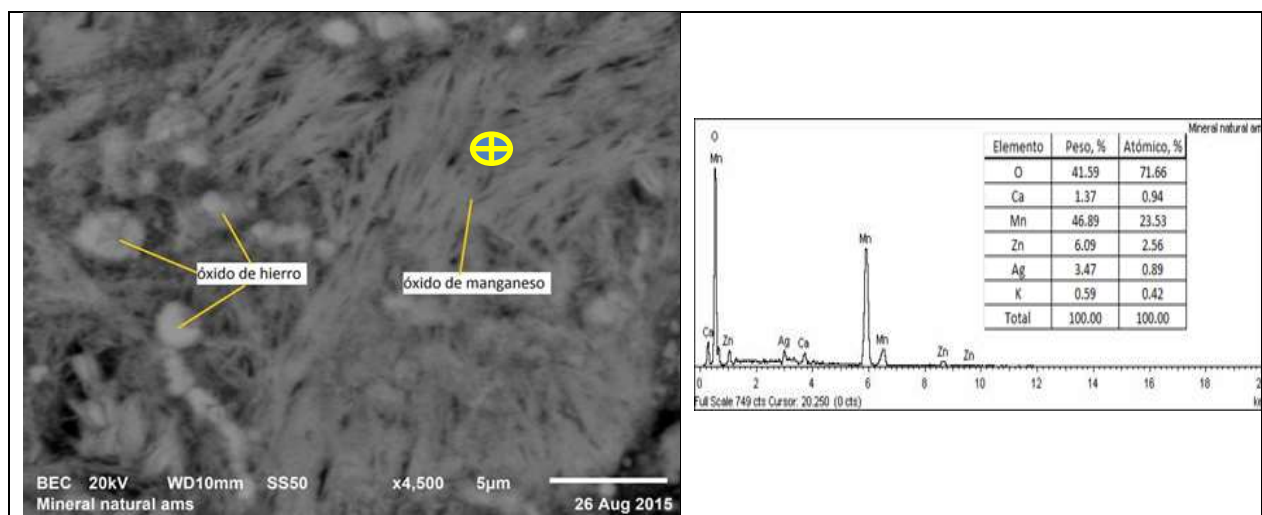


Figura 47. Detalle de una partícula manganoargentífera y su microanálisis realizado en la zona marcada.

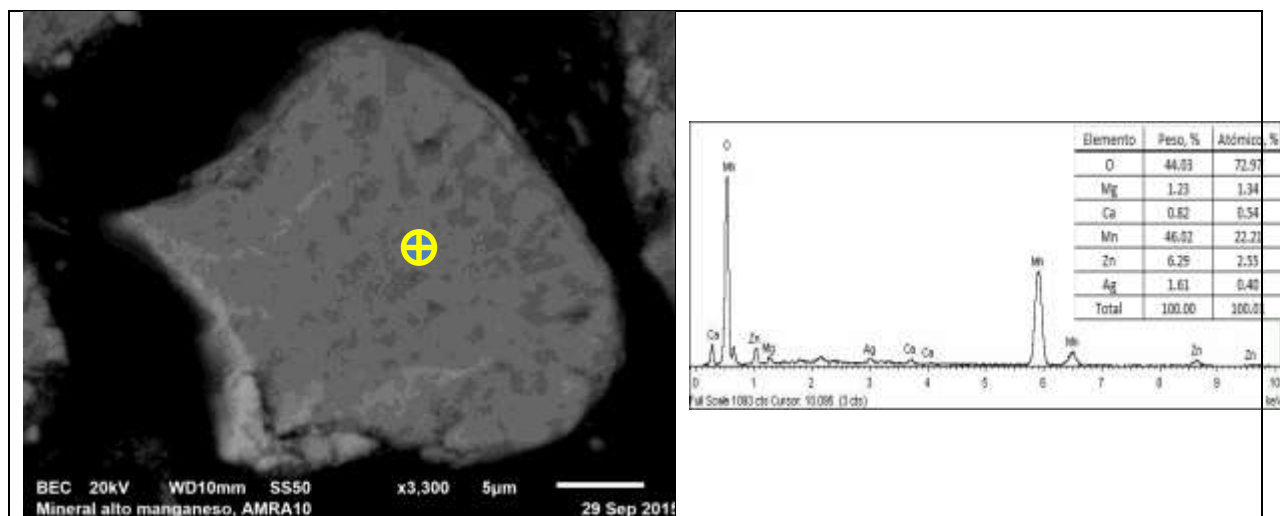


Figura 48. Partícula manganoargentífera y microanálisis realizado en la zona marcada.

4.5.4. Reconstrucción mineralógica

Los óxidos de manganeso presentan diversidad de elementos en contenidos muy variables, sin embargo, la mayor parte de las partículas observadas pudieron ser asociadas con las especies detectadas mediante la técnica de DRX. Los microanálisis EDS, permitieron clasificar las distintas especies de manganeso de acuerdo a su contenido cualitativo y cuantitativo.

En base a lo anterior, y complementando la información con los ensayos químicos, fue posible realizar una reconstrucción mineralógica para determinar la abundancia de especies presentes en la muestra, así como también la distribución de elementos en cada mineral cuantificado.

Se determinó que la muestra originalmente contenía un 49.5% de calcita, seguido de un 31.7% de diversos óxidos de manganeso como: calcofanita, coronodita, todorokita, pirolusita y hausmanita; y un 17.4% de óxidos de hierro como: goethita y hematita, mientras que la abundancia de cuarzo correspondía a un 1.4%.

Después de la remoción de carbonatos, la abundancia de óxidos de manganeso se incrementó al 65.2% y los óxidos de hierro al 31.7%, mientras que el 3% correspondió a la abundancia de cuarzo. Debido a la remoción de carbonatos, fue posible visualizar con mayor facilidad las especies de óxidos de manganeso y realizar el análisis de identificación y conteo de especies mediante MEB.

El conteo y clasificación de los diversos óxidos de manganeso se realizó tomando como referencia el contenido de plomo y zinc para clasificarlas como calcofanita (con contenido $\geq 11\%$ de Zinc) o

coronadita (con contenido $\geq 15\%$ de Pb). En cuanto a la clasificación de partículas como especies de todorokita, pirolusita y hausmanita, se les relacionó con su contenido de manganeso, ya que cada especie posee una estequiometría diferente de este elemento.

Por otra parte, los óxidos de hierro fueron clasificados en goethita y hematita, en relación a los contenidos de hierro que fueron semicuantificados en cada partícula encontrada.

En la figura 49 se muestran las abundancias desglosadas de los diferentes óxidos de manganeso y óxidos de hierro identificados en la muestra sin carbonatos. Como se aprecia en la figura, la especie con mayor abundancia corresponde a calcofanita (25.9%), que es una especie de óxido de manganeso con un contenido principal de zinc; después le sigue el óxido de hierro goethita con un 17.9% de abundancia y posteriormente otros óxidos como: todorokita (14.6%), hematita (13.81%), coronadita (12.9%), pirolusita y hausmanita con 8.0% y 3.7% respectivamente.

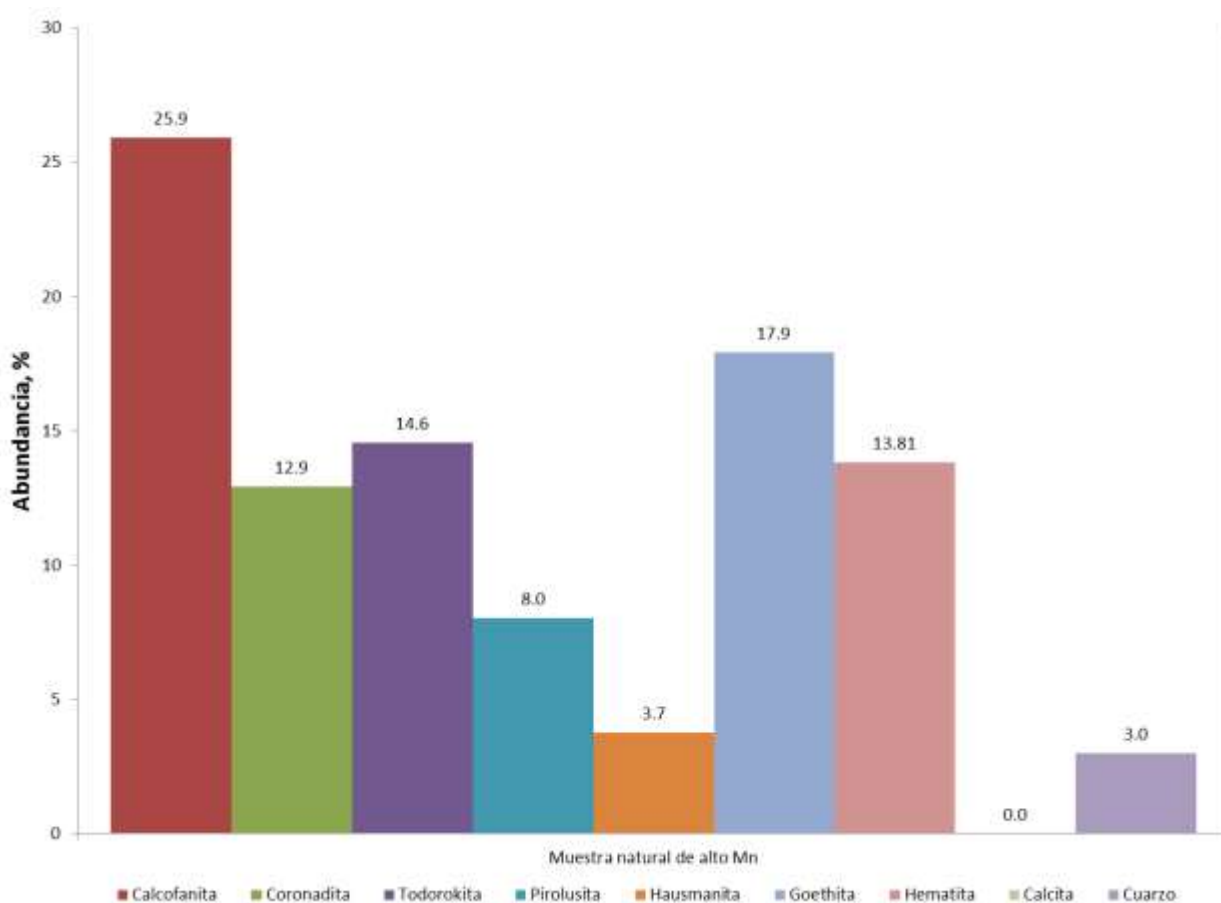


Figura 49. Abundancia de especies minerales contenidas en la muestra sin carbonatos.

Se determinó que la distribución del contenido de plata en los óxidos de manganeso estuvo asociada principalmente a calcofanita, coronadita y todorokita. Los contenidos de plata en las distintas

especies se presentaron esencialmente en valores apenas detectables para el equipo analítico (no mayores al 1%), promediando un contenido estimado del 0.5% para coronadita, 0.3% para calcofanita y 0.2% para todorokita; sin embargo, se encontraron algunas partículas con contenidos mayores, llegando hasta el 3.5%.

No se descarta la presencia de otras especies manganoargentíferas como aurorita, empero, su identificación no fue plenamente comprobada mediante las técnicas analíticas.

En el anexo A15 se agrega la tabla que contiene los porcentajes de abundancia de las especies minerales contenidas en la muestra sin carbonatos. También contiene la distribución elemental de plata, plomo, zinc, manganeso y hierro en las especies involucradas en la reconstrucción mineralógica.

4.6. Pruebas de adsorción de plata en muestra natural

Las pruebas de adsorción en muestra natural residual de las etapas de remoción de carbonatos y plata soluble, fueron hechas con el objetivo de obtener la isoterma de adsorción, sin embargo, los ensayos químicos por plata de algunas soluciones finales dieron resultados muy similares a los iniciales, incluso en algunos casos, con valores mayores a los iniciales, esto último por la cercanía de los valores y el error de lectura de la técnica analítica. En la tabla 11 se muestran los datos obtenidos:

Tabla 11. Pruebas de adsorción de plata en muestra natural a pH natural (5.7)

Ci Ag, ppm	Ci Ag, mol/m ³	Ce Ag, ppm	Ce Ag, mol/m ³	DS exp., mol/kg
0	0.000	0.0	0.000	0.000
36.0	0.334	34.0	0.315	0.019
85.0	0.788	84.0	0.779	0.009
170.0	1.576	172.0	1.595	-0.019
270.0	2.503	274.0	2.540	-0.037
340.0	3.152	345.0	3.198	-0.046
490.0	4.543	487.0	4.515	0.028

Ci: concentración inicial de plata; Ce: concentración de plata en equilibrio; DS: densidad de adsorción.

Los valores de densidades de sorción denotan muy bajas o nulas adsorciones de plata sobre el mineral. Otros elementos en solución fueron monitoreados, donde en las soluciones finales se

detectaron cantidades mínimas de zinc y magnesio, mientras que para antimonio, plomo y arsénico no se detectaron contenidos.

En la tabla 12 se muestran los contenidos de Zn y Mg en soluciones finales que fueron liberados o intercambiados durante cada prueba de adsorción de iones plata. En los valores se aprecia que la cantidad de moles Mg fue constante en cada prueba, mientras que los moles Zn fueron variables para cada sistema.

Tabla 12. *Desorción de elementos químicos durante pruebas de adsorción de plata en muestra natural*

DS exp., mol/kg	Desorción Zn, mol/m³	Desorción Mg, mol/m³
0.000	0.000	0.000
0.019	0.006	0.008
0.009	0.021	0.008
-0.019	0.037	0.008
-0.037	0.034	0.008
-0.046	0.070	0.008
0.028	0.049	0.008

La baja capacidad de recepción e intercambio iónico de la muestra natural, puede atribuirse a que los minerales naturales presentan una mayor estabilidad en los contenidos iónicos que ocupan los intersticios moleculares de sus estructuras. Debido a esto, y a las intrincadas mezclas de los distintos óxidos de manganeso, los sitios activos de intercambio iónico o de interacción con otros iones se encuentran neutralizados por su contenido iónico natural o por la inaccesibilidad de tales sitios.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que la capacidad de adsorción de iones plata está directamente relacionada al tipo de estructura cristalina de los óxidos de manganeso. La estructura tipo laminar resulta propicia para la retención de gran cantidad de iones. Por otra parte, la dimensión de los túneles en estructuras de ese tipo, influyen notablemente en la retención de iones.

El intercambio iónico es favorecido por la estructura tipo laminar de la birnesita. No obstante, la retención de iones plata en criptomelano y birnesita ocurren en un mayor grado que el intercambio potasio-plata, lo que manifiesta también una interacción de iones plata con otros sitios activos como vacancias en la red cristalina o zonas con desequilibrio de cargas eléctricas.

La cantidad de plata retenida en cada óxido define que únicamente se formó una monocapa sobre la superficie específica de cada material. Esto puede soportar el ajuste de las isotermas con el modelo de Langmuir.

No existen cambios estructurales en los minerales manganoargentíferos que presentan contenidos de plata no mayores al 2%. Sin embargo, a concentraciones mayores al 10% se detectaron cambios en la cristalinidad de los óxidos. Esto se pudo confirmar mediante DRX utilizando los productos sintéticos.

El grado de plata extraíble que se encuentra contenida en los óxidos de manganeso, está condicionado al tipo de estructura. Se ha concluido que la estructura tipo túnel presenta condiciones de interacción suficientes para retener al menos una tercera parte del contenido de plata adsorbida inicialmente. Por lo tanto, las especies minerales naturales que presentan dicha estructura, son las responsables de la baja recuperación de valores plata durante el proceso convencional de cianuración. Lo anterior se pudo confirmar también mediante los estudios realizados en la muestra natural, donde la mitad de las especies manganoargentíferas identificadas correspondieron a minerales con estructuras cristalinas tipo túnel como la coronadita y todorokita, y que su baja o casi nula capacidad de intercambio iónico denotan la inaccesibilidad de sus sitios activos para la liberación o adsorción de iones.

La caracterización comparativa entre minerales naturales y sintéticos es hasta cierto punto limitada, debido a que los naturales presentan algunas propiedades físico-químicas diferentes a sus similares sintéticos, esto ocasionado por la presencia de un contenido diverso de iones. Sin embargo, un estudio de este tipo nos aporta el conocimiento necesario sobre los diversos grados de interacción bajo condiciones ideales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, B. J., Jenne, E. A., & Chao, T. T. (1973). The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3), 611-622.
- Borchert, H. (1980). Geology and Geochemistry of Manganese. 2do. *Simposio Internacional sobre Geología y Geoquímica del Manganeso*, (págs. 45-60). Australia.
- Breed, S. (2010). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* (Second ed.). Cambridge University Press.
- Burns, R., & Burns, R. (1977). Mineralogy. En G. Glasby (Ed.), *Marine Manganese Deposits* (Vol. 15, págs. 185-249). New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Byström, A., & Byström, A. M. (1950). The Crystal Structure of Hollandite, the Related Manganese Oxide Minerals, and alpha-MnO₂. *Acta Crystallographica*, 3(2), 146-154.
- Carretero León, M. I., & Pozo Rodríguez, M. (2007). *Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente*. (T. E. Spain, Ed.) Madrid, España: Paraninfo.
- Cristiano, E., Hu, Y.-J., Siegfried, M., Kaplan, D., & Nietsche, H. (2011). A Compararion of Point of Zero Charge Measurement Methodology. (T. C. Society, Ed.) *Clays and Clay Minerals*, 59(2), 107-115.
- Dasgupta, S., Sengupta, P., Bhattacharya, P., Mukherjee, M., Fukuoka, M., Banerjee, H., y otros. (1989). Mineral reactions in manganese oxide rocks: P-T-X phase relations. *Economic Geology*, 84, 434-443.
- Feng, Q. (2010). Synthesis and applications of manganese oxide nanotubes. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Topics and applied physics 117*, 73-82.
- Feng, Q., Kanoh, H., & Ooi, K. (1997). Manganese Oxide Ion-Sieves (1) Synthesis and Ion Adsorptive Properties. *Journal of Ion Exchange*, 8(2), 102-114.
- Feng, Q., Kanoh, H., & Ooi, K. (1998). Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 319-333.
- Fultz, B., & Howe, J. (2013). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Material* (Fourth ed.). Springer.
- Gallegos García, M. I. (Julio de 2004). Caracterización de Especies Argentíferas en Minerales Manganoargentíferas para Desarrollo de Procesos de Recuperación de Plata (Tesis de Maestría). *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*. San Luis Potosí, SLP.

-
- Goodhew, P. J., Humphreys, J., & Beanlan, R. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor and Francis.
- Gregg, S., & Sing, K. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Londo:Academic Press*.
- Grill, E. (1982). Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentration in anoxic waters. *Geochim. et Cosmochim*, 46, 233-240.
- Habashi, F. (Abril de 1967). Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Montana Bureau of Mines and Geology Bulletin*(59), 1-37.
- Han Feng, X., Mei Zhai, L., Feng Tan, W., & Zheng He, J. (2006). Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution*, 147, 366-373.
- Hewett, D. F., & Fleischer, M. (1 de January de 1960). Deposits of the manganese oxides. *Economic Geology*, 55(1), 1-55.
- Huang, H., Meng, Y., Labonte, A., Doble, A., & Suib, S. (2013). Large-Scale synthesis of silver manganese oxide nanofibers and their reduction properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 25352-25359.
- Julien, C., Massotb, M., Baddour-Hadjeanc, R., Frangered, S., Bachd, S., & Pereira Ramos, J. (2003). Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*, 159, 345-356.
- Kijima, N., Yasuda, H., Sato, T., & Yoshimura, Y. (2001). Preparation and Characterization of open tunnel oxide α -MnO₂ precipitated by Ozone oxidation. *Journal of Solid State Chemistry* 159, 94-102.
- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (2006). *Manural de Mineralogía (Basado en la obra de J. Dana)* (Vol. 1). Barcelona: Reverté, S.A.
- Klinkhammer, G., & Bender, H. (1980). The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Letters*, 46, 361-384.
- Krishnamurti, G., & Huang, P. (1988). Influence of manganese oxide minerals on the formation of iron oxides. *Clays and clay minerals*, 36(5), 467-475.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2006). Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. *Springer*.
- Luna, R. M., & Lapidus, G. T. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy*(56), 171-188.
- Mckenzie, R. (1971). The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 38, 493-502.

-
- McKenzie, R. (1977). *Manganese oxides and hydroxides*. In "Minerals in Soil Environments". J.B. Dixon.
- McKenzie, R. (1977). The manganese oxides and hydroxides. *Minerals in Soil Environments (2nd Edition)*, 1.
- McKenzie, R. (1980). The Adsorption of Lead and other Heavy Metal on Oxides of Manganese and Iron. *Australian Journal Soil Research*, 18, 61-73.
- Michler, G. (2008). *Electron Microscopy of Polymers*. Springer.
- Munive, G., Leal Cruz, A., Encinas Romero, M., Coronado López, J., Almazán Holguin, L., & Brown Bojórquez, F. (2011). Disolución de valores de oro y plata de minerales mangano-argentíferos. *Memorias del XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*.
- Nakayama, M., Kanaya, T., Lee, J.-W., & Popov, B. N. (2007). Electrochemical synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for rechargeable lithium batteries. *Elsevier, Journal of Power Sources* 179 (2008), 361-366.
- Nicholson, K., & Eley, M. (1997). Geochemistry of manganese oxides: metal adsorption in freshwater and marine environments. *The Geological Society*, 119, 309-326.
- Parks, G., & Bruyn, P. (1962). Zero Point of charge of oxides. *Journal of Physical Chemistry*, 66, 967-974.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 96, 3447-3454.
- Ravikumar, R., & Fuerstenau, D. (1997). Silver Sorption by Manganese Oxide. (T. W. J.A. Voigt, Ed.) *Aqueous Chemistry and Geochemistry of Oxides, Oxyhydroxides and Related Materials*, 243-248.
- Roy, S. (1981). Manganese Deposits. *London, Academic Press*, 458.
- Roy, S. (1992). Environments and processes of manganese deposition. *Economic Geology*, 1218-1236.
- Schindler, P., & Stumm, W. (1987). *The Surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals*. *Aquatic Surface Chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- Shannon, R. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica, Sect. A32*, 751-767.
- Shannon, R., & Prewitt, C. (1969). Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica, Sect. B25*, 925.

-
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Ruoquerol, J., y otros. (1985). *Pure Appl. Chem.* 57, 603.
- Skoog, D., & West, D. (2001). *Analisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. J., & Crouch, S. (2005). *Química analítica* (Octava ed.). Mexico, México: Cenage Learning.
- Smith, K. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology*, 6A and 6B.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1995). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: Wiley-Interscience.
- Tan, W.-f., Lu, S.-j., Liu, F., Feng, X.-h., He, J.-z., & Koopal, L. K. (2008). Determination of the Point-of-Zero Charge of Manganese Oxides with different methods including an improved salt titration method. *Soil Science*, 173(4).
- Xiong-han, F., Yan-qun, Z., Wen-feng, T., & Fan, L. (2006). Arsenite oxidation by three types of manganese oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 18(2), 292-298.

ANEXOS

Tabla A1. Resultados de gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro de óxido birnesita, presentadas en figura 17.

Isoterma de adsorción-desorción				Volumen total acumulado de poro		
Adsorción		Desorción		Diámetro de poro, nm	Vol. ac. poro, cc/g	Vol. ac. poro, %
Presión relativa	Volumen, cc/g	Presión relativa	Volumen, cc/g			
3.33E-02	13.9533	9.80E-01	149.0941	3.114	4.12E-04	0.169
5.80E-02	14.7796	9.54E-01	115.3398	3.286	1.16E-03	0.474
8.30E-02	15.5659	9.29E-01	92.8565	3.487	7.78E-03	3.185
1.08E-01	16.3555	8.98E-01	76.6768	3.699	9.79E-03	4.010
1.33E-01	17.1794	8.74E-01	66.2974	3.916	1.03E-02	4.230
1.58E-01	18.0228	8.54E-01	60.5777	4.156	1.16E-02	4.753
1.82E-01	18.8759	8.29E-01	55.0653	4.409	1.27E-02	5.220
2.07E-01	19.7274	8.00E-01	50.2657	4.684	1.41E-02	5.792
2.32E-01	20.5454	7.78E-01	47.2028	4.980	1.56E-02	6.399
2.58E-01	21.3302	7.51E-01	44.2619	5.397	1.85E-02	7.558
2.83E-01	22.0631	7.23E-01	41.9104	5.860	1.98E-02	8.112
3.08E-01	22.7498	7.05E-01	40.4354	6.259	2.20E-02	9.025
3.34E-01	23.4038	6.73E-01	38.166	6.821	2.58E-02	10.572
3.59E-01	24.0265	6.52E-01	36.8285	7.435	2.83E-02	11.582
3.83E-01	24.7386	6.29E-01	35.7677	8.120	3.22E-02	13.183
4.09E-01	25.3692	5.94E-01	33.954	9.062	3.74E-02	15.335
4.34E-01	25.9969	5.71E-01	32.9194	10.087	4.31E-02	17.660
4.59E-01	26.6324	5.47E-01	31.9276	11.495	5.20E-02	21.296
4.83E-01	27.2951	5.23E-01	31.024	13.410	6.24E-02	25.562
5.08E-01	27.9958	4.99E-01	30.1129	15.537	7.33E-02	30.015
5.32E-01	28.7405	4.73E-01	29.3934	18.527	9.32E-02	38.172
5.57E-01	29.5554	4.50E-01	28.334	24.614	1.23E-01	50.459
5.80E-01	30.5744	4.21E-01	25.8393	36.054	1.64E-01	67.052
6.05E-01	31.5649	3.97E-01	25.0995	69.643	2.21E-01	90.487
6.30E-01	32.6459	3.72E-01	24.4414	148.090	2.44E-01	100.000
6.54E-01	33.7889	3.46E-01	23.7288			
6.78E-01	35.0426	3.20E-01	23.0792			
6.99E-01	36.6191	2.95E-01	22.399			
7.24E-01	38.2345	2.69E-01	21.6829			
7.48E-01	40.0286	2.44E-01	20.9215			
7.70E-01	42.0782	2.19E-01	20.121			
8.00E-01	45.7351	1.93E-01	19.2718			
8.25E-01	49.342	1.69E-01	18.4215			
8.46E-01	53.0339	1.44E-01	17.5615			
8.75E-01	60.7828	1.19E-01	16.7457			
8.98E-01	68.7823	9.42E-02	15.9283			
9.24E-01	81.1736	7.44E-02	15.3043			
9.46E-01	95.9682	4.67E-02	14.4059			
9.71E-01	120.5408	2.93E-02	13.8208			
9.90E-01	163.3892					

Tabla A2. Resultados de gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro de óxido pirolusita, presentadas en figura 18.

Isoterma de adsorción-desorción				Volumen total acumulado de poro		
Adsorción		Desorción		Diámetro de poro, nm	Vol. ac. poro, cc/g	Vol. ac. poro, %
Presión relativa	Volumen, cc/g	Presión relativa	Volumen, cc/g			
3.28E-02	0.7088	9.75E-01	6.1184	3.038	0	0.000
6.37E-02	0.7776	9.44E-01	4.5254	3.210	4.20E-05	0.315
8.89E-02	0.8205	9.19E-01	3.8262	3.406	1.36E-04	1.020
1.13E-01	0.9012	8.91E-01	3.388	3.608	1.36E-04	1.020
1.39E-01	0.9449	8.65E-01	3.0626	3.808	5.43E-04	4.074
1.64E-01	0.9724	8.39E-01	2.7726	4.037	5.43E-04	4.074
1.89E-01	0.9939	8.11E-01	2.7058	4.294	7.56E-04	5.673
2.14E-01	1.0687	7.87E-01	2.6034	4.571	1.04E-03	7.782
2.39E-01	1.1055	7.62E-01	2.4605	4.871	1.27E-03	9.497
2.64E-01	1.1121	7.38E-01	2.2739	5.195	1.27E-03	9.497
2.88E-01	1.1273	7.13E-01	2.1224	5.582	1.27E-03	9.497
3.14E-01	1.1778	6.87E-01	2.0424	6.021	1.57E-03	11.803
3.39E-01	1.2344	6.62E-01	1.9498	6.503	1.75E-03	13.125
3.63E-01	1.2424	6.37E-01	1.8136	7.083	1.88E-03	14.106
3.89E-01	1.24	6.10E-01	1.8485	7.756	2.20E-03	16.491
4.14E-01	1.2855	5.86E-01	1.836	8.534	2.60E-03	19.491
4.38E-01	1.3402	5.62E-01	1.7364	9.475	2.88E-03	21.596
4.62E-01	1.336	5.37E-01	1.6199	10.618	3.05E-03	22.910
4.88E-01	1.336	5.12E-01	1.5261	12.184	3.12E-03	23.429
5.13E-01	1.3578	4.86E-01	1.5076	14.318	3.68E-03	27.640
5.39E-01	1.4215	4.62E-01	1.3619	17.336	4.29E-03	32.210
5.64E-01	1.4341	4.39E-01	1.3402	22.323	5.09E-03	38.226
5.88E-01	1.5765	4.11E-01	1.2821	30.779	6.36E-03	47.726
6.14E-01	1.6821	3.85E-01	1.2403	57.843	9.08E-03	68.161
6.39E-01	1.733	3.61E-01	1.2416	157.356	1.33E-02	100.000
6.63E-01	1.7504	3.37E-01	1.2317			
6.88E-01	1.7637	3.11E-01	1.1728			
7.10E-01	1.8648	2.86E-01	1.1258			
7.38E-01	1.9555	2.62E-01	1.1115			
7.63E-01	1.9883	2.35E-01	1.1006			
7.88E-01	2.0323	2.11E-01	1.0614			
8.12E-01	2.1514	1.87E-01	0.9919			
8.34E-01	2.5699	1.61E-01	0.9689			
8.61E-01	2.7476	1.36E-01	0.94			
8.87E-01	2.9372	1.12E-01	0.8953			
9.11E-01	3.2438	8.12E-02	0.8075			
9.33E-01	3.7447	5.95E-02	0.7684			
9.55E-01	4.3841	4.38E-02	0.7334			
9.76E-01	5.4774	2.39E-02	0.689			
9.92E-01	8.7385					

Tabla A3. Resultados de gráficas de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y volumen total acumulado de poro de óxido criptomelano, presentadas en figura 19.

Isoterma de adsorción-desorción				Volumen total acumulado de poro		
Adsorción		Desorción		Diámetro de poro, nm	Vol. ac. poro, cc/g	Vol. ac. poro, %
Presión relativa	Volumen, cc/g	Presión relativa	Volumen, cc/g			
2.85E-02	27.0262	9.77E-01	370.3524	3.134	3.26E-05	0.006
5.42E-02	29.2861	9.49E-01	357.8889	3.311	6.92E-04	0.119
8.08E-02	31.1703	9.29E-01	332.4839	3.496	1.01E-03	0.173
1.07E-01	32.7612	9.04E-01	246.3068	3.694	1.01E-03	0.173
1.33E-01	34.1106	8.78E-01	181.3461	3.910	2.17E-03	0.373
1.58E-01	35.429	8.54E-01	146.7823	4.135	3.16E-03	0.542
1.83E-01	36.7739	8.25E-01	122.3009	4.373	3.72E-03	0.638
2.08E-01	38.1168	8.03E-01	108.6896	4.717	4.71E-03	0.809
2.33E-01	39.4003	7.76E-01	96.4387	5.076	5.55E-03	0.954
2.58E-01	40.7403	7.47E-01	87.4622	5.371	7.11E-03	1.222
2.83E-01	42.1194	7.26E-01	82.1737	5.798	1.03E-02	1.766
3.07E-01	43.4515	6.99E-01	76.8958	6.273	1.25E-02	2.141
3.33E-01	44.8451	6.73E-01	72.3687	6.759	1.82E-02	3.119
3.58E-01	46.3521	6.53E-01	69.7227	7.405	2.47E-02	4.249
3.82E-01	47.7437	6.21E-01	65.8918	8.087	3.26E-02	5.603
4.07E-01	49.167	6.00E-01	63.7081	8.942	4.69E-02	8.054
4.32E-01	50.8188	5.80E-01	61.8379	10.133	6.84E-02	11.742
4.57E-01	52.3307	5.44E-01	58.9041	11.445	9.38E-02	16.100
4.81E-01	53.885	5.20E-01	57.1261	13.265	1.40E-01	24.085
5.04E-01	55.8429	4.98E-01	55.3273	15.779	2.09E-01	35.810
5.30E-01	57.6978	4.73E-01	53.4221	19.329	3.37E-01	57.871
5.54E-01	59.6664	4.49E-01	51.9268	25.272	5.03E-01	86.345
5.79E-01	61.6756	4.24E-01	50.4046	34.399	5.50E-01	94.366
6.02E-01	63.7725	4.00E-01	48.8068	62.519	5.71E-01	98.027
6.27E-01	66.2678	3.75E-01	47.3707	190.216	5.82E-01	100.000
6.50E-01	68.9525	3.50E-01	45.922			
6.74E-01	71.9348	3.24E-01	44.4245			
6.98E-01	75.0918	2.99E-01	43.0366			
7.31E-01	80.3308	2.73E-01	41.6395			
7.46E-01	83.7706	2.48E-01	40.2242			
7.75E-01	89.7865	2.22E-01	38.8464			
7.96E-01	96.21	1.96E-01	37.4669			
8.23E-01	106.5687	1.70E-01	36.078			
8.50E-01	119.5749	1.44E-01	34.707			
8.72E-01	137.0356	1.19E-01	33.3787			
8.96E-01	162.9909	9.33E-02	31.934			
9.21E-01	207.7863	7.39E-02	30.6929			
9.46E-01	288.0734	4.72E-02	28.678			
9.74E-01	363.4846	2.56E-02	26.7771			
9.93E-01	377.508					

Tabla A4. Resultados de cinéticas de adsorción de plata en birnesita sintética a distintos pH, graficados en figura 24.

Condición	t, h	t, min	Ag, ppm	Ag, g/L	Ag, mol/L	DS, mol/kg
pH 4	0	0	101.5	0.1015	9.41E-04	0.000
	0.7	40	3.30	0.0033	3.06E-05	0.910
	2.0	120	2.20	0.0022	2.04E-05	0.921
	6.0	360	0.09	0.0001	8.34E-07	0.940
	24.0	1440	0.23	0.0002	2.13E-06	0.939
pH 5	0	0	103.0	0.1030	9.55E-04	0.000
	0.7	40	4.30	0.0043	3.99E-05	0.915
	1.7	100	2.80	0.0028	2.60E-05	0.929
	6.0	360	1.93	0.0019	1.79E-05	0.937
	24.0	1440	1.77	0.0018	1.64E-05	0.938
pH 6	0	0	101.6	0.1016	9.42E-04	0.000
	0.7	40	2.50	0.0025	2.32E-05	0.919
	2.0	120	2.10	0.0021	1.95E-05	0.922
	6.0	360	0.08	0.0001	7.42E-07	0.941
	24.0	1440	0.08	0.0001	7.42E-07	0.941

Tabla A5. Resultados de cinéticas de adsorción de plata en pirolusita sintética a distintos pH, graficados en figura 25.

Condición	t, h	t, min	Ag, ppm	Ag, g/L	Ag, mol/L	DS, mol/kg
pH 6	0	0	103.0	0.1030	9.55E-04	0.000
	0.7	40	84.0	0.0840	7.79E-04	0.176
	2.0	120	83.6	0.0836	7.75E-04	0.180
	3.0	180	83.3	0.0833	7.72E-04	0.183
	22.0	1320	82.7	0.0827	7.67E-04	0.188
	24.0	1440	82.5	0.0825	7.65E-04	0.190
pH 7	0	0	99.0	0.0990	9.18E-04	0.000
	0.7	40	79.0	0.0790	7.32E-04	0.185
	2.0	120	78.7	0.0787	7.30E-04	0.188
	3.0	180	78.4	0.0784	7.27E-04	0.191
	22.0	1320	78.2	0.0782	7.25E-04	0.193
	24.0	1440	78.0	0.0780	7.23E-04	0.195

Tabla A6. Resultados de cinéticas de adsorción de plata en criptomelano sintético a distintos pH, graficados en figura 26.

Condición	t, h	t, min	Ag, ppm	Ag, g/L	Ag, mol/L	DS, mol/kg
pH 4	0.0	0	99.0	0.0990	9.18E-04	0.000
	0.7	40	23.0	0.0230	2.13E-04	0.705
	2.0	120	21.0	0.0210	1.95E-04	0.723
	6.0	360	15.0	0.0150	1.39E-04	0.779
	23.0	1380	14.0	0.0140	1.30E-04	0.788
pH 5	0.0	0	102.0	0.1020	9.46E-04	0.000
	0.7	40	25.4	0.0254	2.35E-04	0.710
	2.0	120	23.5	0.0235	2.18E-04	0.728
	6.0	360	19.4	0.0194	1.80E-04	0.766
	23.0	1380	18.4	0.0184	1.71E-04	0.775
pH 6	0.0	0	98.2	0.0982	9.10E-04	0.000
	0.7	40	23.6	0.0236	2.19E-04	0.692
	2.0	120	21.0	0.0210	1.95E-04	0.716
	6.0	360	14.8	0.0148	1.37E-04	0.773
	24.0	1440	13.1	0.0131	1.21E-04	0.789

Tabla A7. Datos experimentales de isoterma de adsorción de plata en birnesita a distintos pH, graficados en figura 27.

Condición	Ci Ag, ppm	Ci Ag, mol/m ³	Ce Ag, ppm	Ce Ag, mol/m ³	DS exp., mol/kg	DS ajust., mol/kg	Modelo
pH 3.4	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Freundlich
	26.9	0.249	0.1	0.001	0.249	0.220	
	68.0	0.630	5.2	0.048	0.582	0.737	
	97.0	0.899	10.0	0.093	0.807	0.890	
	114.0	1.057	14.9	0.138	0.919	0.999	
	180.0	1.669	32.3	0.299	1.369	1.251	
	240.0	2.225	54.8	0.508	1.717	1.458	
	309.0	2.865	110.0	1.020	1.845	1.784	
377.0	3.495	161.0	1.493	2.002	1.992		
pH 4	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Freundlich
	23.4	0.217	0.3	0.003	0.214	0.230	
	48.0	0.445	2.0	0.019	0.426	0.478	
	65.0	0.603	3.0	0.028	0.575	0.559	
	92.0	0.853	6.7	0.062	0.790	0.763	
	149.0	1.381	15.1	0.140	1.241	1.041	
	180.0	1.669	24.5	0.227	1.442	1.254	
	234.0	2.169	46.8	0.434	1.735	1.608	
283.0	2.624	75.6	0.701	1.923	1.934		
323.0	2.994	104.0	0.964	2.030	2.187		
376.0	3.486	151.0	1.400	2.086	2.525		
pH 5	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Freundlich
	20.8	0.193	0.1	0.001	0.192	0.212	
	41.5	0.385	0.3	0.002	0.382	0.314	
	53.7	0.498	2.8	0.026	0.472	0.721	
	83.3	0.772	3.0	0.028	0.744	0.742	
	98.0	0.909	5.8	0.054	0.854	0.929	
	127.0	1.177	6.8	0.063	1.114	0.978	
	130.0	1.205	8.9	0.083	1.123	1.074	
	150.0	1.280	10.1	0.093	1.297	1.121	
	178.0	1.390	16.9	0.157	1.493	1.340	
	210.0	1.947	25.9	0.240	1.707	1.552	
	246.0	2.281	39.9	0.370	1.911	1.801	
300.0	2.781	59.0	0.547	2.234	2.061		
329.0	3.050	87.3	0.809	2.241	2.358		
380.0	3.523	123.0	1.140	2.382	2.654		
436.0	4.042	155.0	1.437	2.605	2.874		
pH 6	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	22.0	0.204	1.0	0.009	0.195	0.246	
	62.0	0.575	1.3	0.012	0.563	0.313	
	110.0	1.020	5.2	0.048	0.972	0.976	
	176.0	1.632	16.0	0.148	1.483	1.865	
	246.0	2.281	30.0	0.278	2.002	2.345	
	288.0	2.670	42.7	0.396	2.274	2.570	
	320.0	2.967	69.0	0.640	2.327	2.812	
430.0	3.986	103.0	0.955	3.031	2.963		
525.0	4.867	161.0	1.493	3.374	3.083		
pH 7	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	26.0	0.241	1.5	0.014	0.227	0.264	
	41.0	0.380	1.9	0.018	0.362	0.330	
	85.0	0.788	2.8	0.026	0.762	0.470	
	120.0	1.112	8.3	0.077	1.036	1.169	
	201.0	1.863	22.2	0.206	1.658	2.221	
	223.0	2.067	29.5	0.273	1.794	2.561	
	310.0	2.874	31.0	0.287	2.586	2.620	
	435.0	4.033	64.0	0.593	3.439	3.421	
510.0	4.728	113.4	1.051	3.677	3.910		
550.0	5.099	150.0	1.391	3.708	4.095		

Tabla A8. Datos experimentales de isoterma de adsorción de plata en pirolusita a distintos pH, graficados en figura 28.

Condición	Ci Ag, ppm	Ci Ag, mol/m ³	Ce Ag, ppm	Ce Ag, mol/m ³	DS exp., mol/kg	DS ajust., mol/kg	Modelo
pH 4.5	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	16.2	0.150	13.0	0.121	0.030	0.032	
	31.6	0.293	25.0	0.232	0.061	0.050	
	66.4	0.616	56.5	0.524	0.092	0.076	
	108.0	1.001	99.0	0.918	0.083	0.092	
	133.0	1.233	124.0	1.150	0.083	0.098	
	170.0	1.576	160.0	1.483	0.093	0.104	
pH 5	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	20.1	0.186	15.0	0.139	0.047	0.045	
	36.3	0.337	30.0	0.278	0.058	0.071	
	57.0	0.528	46.0	0.426	0.102	0.088	
	85.0	0.788	73.5	0.681	0.107	0.105	
	126.0	1.168	112.3	1.041	0.127	0.119	
	150.0	1.391	136.0	1.261	0.130	0.124	
173.0	1.604	160.0	1.483	0.121	0.129		
pH 6	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.094	Langmuir
	20.0	0.185	14.0	0.130	0.056	0.114	
	36.0	0.334	24.0	0.222	0.111	0.114	
	40.0	0.371	27.0	0.250	0.121	0.118	
	79.0	0.732	64.0	0.593	0.139	0.140	
	128.0	1.187	110.0	1.020	0.167	0.148	
	150.0	1.391	134.0	1.242	0.148	0.150	
180.0	1.669	165.0	1.530	0.139	0.152		
pH 7	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	24.0	0.222	17.8	0.165	0.057	0.063	
	39.0	0.362	28.0	0.260	0.102	0.087	
	54.0	0.501	40.0	0.371	0.130	0.109	
	101.4	0.940	85.0	0.788	0.152	0.158	
	150.0	1.391	131.0	1.214	0.176	0.184	
	172.0	1.595	155.0	1.437	0.158	0.193	

Tabla A9. Datos experimentales de isoterma de adsorción de plata en criptomelano a distintos pH, graficados en figura 29.

Condición	Ci Ag, ppm	Ci Ag, mol/m ³	Ce Ag, ppm	Ce Ag, mol/m ³	DS exp., mol/kg	DS ajust., mol/kg	Modelo
pH 3.2	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	23.0	0.213	1.0	0.009	0.204	0.229	
	42.0	0.389	1.4	0.013	0.376	0.292	
	95.9	0.889	20.1	0.186	0.703	0.822	
	172.0	1.595	75.0	0.695	0.899	0.913	
	260.0	2.410	159.0	1.474	0.936	0.933	
	270.0	2.503	170.0	1.576	0.927	0.934	
pH 4	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	47.0	0.436	0.9	0.008	0.427	0.425	
	64.0	0.593	1.7	0.016	0.578	0.590	
	106.0	0.983	7.3	0.068	0.915	0.899	
	150.0	1.391	35.0	0.324	1.066	1.026	
	210.0	1.947	100.0	0.927	1.020	1.051	
	273.0	2.531	160.0	1.483	1.048	1.057	
pH 5	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	27.6	0.256	1.8	0.017	0.239	0.251	
	54.2	0.502	3.4	0.032	0.471	0.397	
	126.8	1.175	28.0	0.260	0.916	0.932	
	187.0	1.734	75.9	0.704	1.030	1.055	
	229.0	2.123	118.0	1.094	1.029	1.085	
	250.0	2.318	137.0	1.270	1.048	1.093	
	280.0	2.596	166.0	1.539	1.057	1.102	
pH 6	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Langmuir
	36.4	0.337	1.6	0.015	0.323	0.318	
	64.0	0.593	5.0	0.046	0.547	0.634	
	36.4	0.337	1.6	0.015	0.323	0.318	
	64.0	0.593	5.0	0.046	0.547	0.634	
	110.5	1.024	8.9	0.083	0.942	0.797	
	148.6	1.378	39.2	0.363	1.014	1.071	
	217.0	2.012	90.6	0.840	1.172	1.136	
263.0	2.438	136.0	1.261	1.177	1.154		
pH 7	0.0	0.000	0.0	0.000	0.000	0.000	Freundlich
	21.7	0.201	0.3	0.003	0.198	0.316	
	40.1	0.372	0.5	0.005	0.367	0.390	
	60.6	0.562	2.5	0.023	0.539	0.799	
	80.7	0.748	5.5	0.051	0.697	0.966	
	106.0	0.983	10.5	0.097	0.885	1.056	
	135.0	1.252	20.0	0.185	1.066	1.111	
	171.0	1.585	50.0	0.464	1.122	1.152	
	203.0	1.882	75.0	0.695	1.187	1.161	
	231.0	2.141	100.0	0.927	1.214	1.166	
	300.0	2.781	161.0	1.493	1.289	1.171	

Tabla A10. Resultados de áreas superficiales de óxidos sintéticos y sus máximas adsorciones de plata, graficados en figura 33.

Producto	Área sup., m ² /g	Sorción max., mol/kg
Pirolusita	4.8	0.16
Birnesita	70.52	3.4
Criptomelano	133	1.22

Tabla A11. Comparación de liberación de potasio en birnesita y criptomelano respecto el pH, graficados en figura 34.

pH	Liberación K, meq/L	Óxido
3.4	0.85	Birnesita
4	1.40	
6	1.36	
7	1.45	
3.2	0.10	Criptomelano
4	0.20	
6	0.21	

Tabla A12. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en birnesita a una concentración inicial de 0.21 meq/L de Ag, graficados en figura 35.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	23.1	0.214	0.0	0.000
160	7.5	0.070	9.0	0.231
265	4.7	0.044	10.3	0.264
335	1.9	0.018	10.5	0.269
1440	1.7	0.016	10.7	0.274

Tabla A13. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en birnesita a una concentración inicial de 0.9 meq/L Ag, graficados en figura 36.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	98.0	0.908	0	0.000
110	22.0	0.204	21.6	0.554
235	21.9	0.203	24	0.615
385	21.0	0.195	25	0.641
1440	19.7	0.183	26	0.667

Tabla A14. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en birnesita a una concentración inicial de 2.9 mg/L de Ag, graficados en figura 37.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	315.0	2.919	0.0	0.000
70	45.0	0.417	45.0	1.154
200	43.8	0.406	46.0	1.179
345	39.3	0.364	49.0	1.256
550	34.0	0.315	50.0	1.282
1460	27.0	0.250	54.0	1.385

Tabla A15. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en criptomelano a una concentración inicial de 0.22 meq/L de Ag, graficados en figura 38.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	23.8	0.221	0.0	0.000
60	2.1	0.019	1.0	0.026
180	1.8	0.017	1.3	0.033
330	1.7	0.016	1.4	0.036
1575	1.6	0.015	1.5	0.038

Tabla A16. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en criptomelano a una concentración inicial de 0.95 meq/L de Ag, graficados en figura 39.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	103.0	0.955	0.0	0.000
60	24.1	0.223	2.3	0.059
180	23.6	0.219	2.8	0.067
330	23.2	0.215	2.6	0.072
1575	22.9	0.212	3.0	0.077

Tabla A17. Resultados de cinética de adsorción de plata y liberación de potasio en criptomelano a una concentración inicial de 3.2 meq/L de Ag, graficados en figura 40.

t, min	Ag, ppm	Ag, meq/L	K, ppm	K, meq/L
0	350	3.244	0.0	0.000
80	211	1.956	3.1	0.079
180	197	1.826	3.7	0.095
420	192	1.779	4.7	0.121
600	190	1.761	4.8	0.123
1460	185	1.715	5.3	0.136

Tabla A18. Reconstrucción mineralógica de especies contenidas en muestra natural sin carbonatos. La tabla incluye el porcentaje de cada especie mineral identificada y la distribución elemental de acuerdo a la abundancia mineral correspondiente. En la fila inferior, los valores resaltados en negrita corresponden al contenido total calculado de la muestra.

Especie	Abundancia, %	Distribución, %				
		Ag	Mn	Pb	Zn	Fe
Argentita	0.08	0.07				
Calcofanita	25.91	0.08	10.36	0.11	2.85	0.88
Coronadita	12.93	0.06	5.09	2.00	0.33	0.33
Todorokita	14.56	0.03	7.72		0.69	0.40
Pirolusita	8.03		4.83		0.04	0.08
Hausmanita	3.75		2.58			0.00
Goetita	17.92					11.27
Hematita	13.81					4.83
Calcita	0.00					
Cuarzo	3.00					
Total	100.00	0.24	30.58	2.11	3.91	17.80