

Análisis de la aplicación de catalizadores de óxido de manganeso sintetizados a partir de procesos de recuperación de desechos de baterías y de otras fuentes industriales

Camilo Andrés Flórez Becerra y Bryan Ernesto Rojas Leguizamo

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ingeniero Químico, Ph. D.

Codirector

Edwing Alexander Velasco Rozo

Ingeniero Químico, M. Sc.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Grupo de Investigación En Catálisis

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi señora Madre, Rosa Hermencia Becerra Pérez por haber sido mi apoyo incondicional en todo momento, quien con su amor a lo largo de estos años hizo posible la culminación de mi carrera.

A la memoria de mi señor Padre, Carlos Eduardo Flórez Rodríguez.

A mis buenos amigos Andrés, Camilo, David (Toyo) y Sergio (Artun) quienes formaron parte de esta etapa de mi vida, quienes con sus consejos apoyo y amistad me ayudaron en los momentos más difíciles, también de los cuales aprendí y descubrí tantas cosas que enriquecieron mi manera de ver y entender el Universo y el mundo que nos rodea. Siempre recordaré aquellas tardes de tinto y cigarrillos...

Camilo Flórez

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander, a los docentes de la escuela de Ingeniería Química, al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) con sus integrantes y de manera especial al profesor Víctor Gabriel Baldovino y al Ingeniero Edwing Alexander Velasco Rozo por sus enseñanzas, consejos y recomendaciones para llevar a cabo este proyecto.

Contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Objetivos.....	20
1.1. Objetivo general.....	20
1.2. Objetivos Específicos.....	20
1. Descripción metodológica	21
1.1. Heurística	22
1.2. Estrategia de búsqueda auxiliar	22
1.3. Hermenéutica	23
1.3.1. Interpretación	23
1.3.2. Lectura de títulos.....	23
1.3.3. Lectura de resúmenes	23
1.3.4. Lectura completa de los artículos.....	23
1.3.5. Construcción teórica.....	24
2. Resultados y discusión.....	24
2.1. Naturaleza y disponibilidad de desechos que contienen MnO _x	24
2.2. Técnicas de recuperación reportados para MnO _x de desechos	27
2.2.1. Hidrometalurgia	27
2.2.2. Pirometalurgia	30

2.2.3. Biolixiviación	34
2.3. Aplicación de MnO _x recuperados de desechos en la oxidación de COV	36
2.3.1. Sitios activos en los óxidos de manganeso.....	37
2.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los MnO _x activos en la oxidación de COV	38
2.3.3. Composición de los distintos tipos de cátodos de batería	39
2.3.4. El cátodo de batería como catalizador para la oxidación de COV	42
2.3.5. Catalizadores preparados a partir del cátodo de baterías	44
2.3.6. Procedimientos que mejoran las características de los catalizadores preparados a partir del cátodo de baterías.....	48
2.3.7. Vacíos experimentales a nivel general	50
3. Conclusiones.....	51
4. Recomendaciones	52
Referencia Bibliográficas.....	54
Apéndices.....	69

Lista de Tablas

Tabla 1. Porcentaje en peso del Manganeso contenido en distintos tipos de baterías. 26

Tabla 2. Reacciones que ocurren durante la lixiviación en ácido sulfúrico..... 28

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la metodología de investigación usada para el proceso de revisión de la literatura.....	21
Figura 2. Efecto del gas utilizado durante la pirometalurgia.....	33
Figura 3. Posible mecanismo de reacción para la oxidación catalítica de metano.....	38

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Algoritmo utilizado como metodología de investigación.....	69
Apéndice B. Fuentes bibliográficas	70
Apéndice C. Palabras claves utilizadas durante las secuencias de búsqueda bibliográfica.	70
Apéndice D. Resultados obtenidos en www.connectedpapers.com	71
Apéndice E. Criterios aplicados a la lectura de resúmenes.	72
Apéndice F. Criterios aplicados a la lectura completa de los artículos.	72
Apéndice G. Lista de los principales minerales que contiene manganeso.	73
Apéndice H. Trabajos de investigación sobre el uso de óxidos de Manganeso proveniente de baterías desechadas para la síntesis de catalizadores para la oxidación de COV.	73
Apéndice I. Análisis TPR-H ₂	74
Apéndice J. Efecto del Co y Ni sobre la superficie y composición de catalizadores basados en MnO _x recuperado del cátodo de baterías de iones de litio.....	75
Apéndice K. Temperaturas de conversión para el tolueno y orto-xileno.	75
Apéndice L. Cambio en la morfología superficial del catalizador de cátodo de batería alcalina con la lixiviación de distintos ácidos.....	76
Apéndice M. Cambio en las propiedades superficiales del catalizador de cátodo de batería alcalina con la lixiviación de distintos ácidos.	76
Apéndice N. Imágenes tomadas por SEM de la morfología de catalizadores de MnO _x de baterías impregnados sobre alúmina a distintos porcentajes en peso.....	77

Apéndice O: Efecto causado por el método de combustión, impregnación, coprecipitado e hidrotermal sobre el área, volumen de poro y composición 78

Apéndice P. Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de lantano 79

Apéndice Q. Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de Gadolinio y Lantano 80

Apéndice R. Efecto de dopantes (Fe, Bi y Ce) 81

Lista de símbolos

BTX: Siglas para Benceno, Tolueno y Xileno

COV: Compuestos orgánicos volátiles

EDS: Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

FeO_x: Óxidos de Hierro

FT – IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

ΔG^0 : Energía libre de Gibbs estándar [kJ / mol]

HBTX: Siglas para Hexano, Benceno, Tolueno y Xileno

% p / v: Concentración expresada en porcentaje peso-volumen

M: Molaridad

M.O: Microorganismo

MnO_x: Óxidos de Manganeseo

S / L: Relación solido liquido

S_{BET}: Área superficial específica [m²·g⁻¹]

SEM: Microscopia electrónica de barrido

T: Temperatura en [°C]

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

V: Volumen medio de poro [cm³·g⁻¹]

VOCs: Volatile organic compounds

% v / v: Concentración expresada en porcentaje volumen-volumen

XPS: Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X

XRD: Difracción de rayos X

TPR – H₂: Reducción de temperatura programada por H₂

Glosario

Adsorción: La palabra adsorción implica sorción en la superficie de un sólido; cuando la interacción es química, se denomina "quimisorción", pero cuando la interacción es puramente física, se denomina "adsorción física" (o "fisorción") (Everett, 2012).

Algoritmo de búsqueda: Es el proceso lógico que se establece antes de realizar la búsqueda de las fuentes de información, aquí se establecen los pasos a seguir del proceso de búsqueda de información y la construcción como tal del documento.

Área superficial: Es la suma de la superficie exterior más la interior del material considerado. La superficie interior está conformada por las paredes de los poros y/o fallas que se tengan y generalmente es muchas veces mayor que el área externa (Castro & Sad, 2014)

Biohidrometalurgia: Rama de la metalurgia extractiva que utiliza la lixiviación bacteriana. Es la extracción de metales de sus minerales mediante el uso de organismos vivos (Ballester et al., 1999; Casas et al., 2009). Existen dos tipos.

In-situ: El mineral está en contacto directo con el microorganismo desde el inicio de la biooxidación (Casas et al., 2009). La biolixiviación in situ se divide en dos. Mecanismo directo: en este la solubilización biológica se da por reacciones enzimáticas entre el mineral y el microorganismo. Mecanismo indirecto: tiene lugar por la interacción química del mineral con productos intermedios del metabolismo de la bacteria. Por tanto, no hay reacciones enzimáticas (Ballester et al., 1999).

Ex-situ: El mineral no está en contacto directo con el microorganismo y se lixivía con los ácidos producidos por éste (Casas et al., 2009).

Catálisis: Es el proceso por el cual se altera la velocidad de una reacción química por medio de una sustancia llamada catalizador el cual participa en la reacción sin consumirse (Petrucci et al., 2011).

Catalizador soportado: Un catalizador soportado es un material cuya fase activa (metal u óxido) se deposita sobre otra fase, usualmente no reactiva, de mayor área superficial o

l con propiedades ácido-base adecuadas para promover la actividad, selectividad o estabilidad de la fase activa.

Compuestos orgánicos volátiles (COV): Son sustancias químicas orgánicas que tienen una alta presión de vapor a temperatura ambiente. La presión de vapor alta se correlaciona con un punto de ebullición bajo, que se relaciona con el número de moléculas de la muestra en el aire circundante, un rasgo conocido como volatilidad (Koppmann, 2007).

Densidad de poro: Se entiende como la cantidad de poros distribuidos en un volumen determinado del catalizador.

Densidad de pulpa: Se mide como una concentración en porcentaje peso (g de mineral) / volumen (ml de cultivo) (% p / v).

Desorción térmica: Separación de metales aprovechando sus diferentes puntos de ebullición.

Hermenéutica: Del griego *Hermeneutiké tejne*, es la capacidad para explicar, traducir, interpretar y explicar las relaciones existentes entre un hecho y el contexto que lo acontece (Londoño et al., 2016).

Heurística: Del griego *heuriskein*, significa, descubrir, encontrar e indagar en documentos o fuentes históricas, la información necesaria para procesos investigativos (Londoño et al., 2016).

Homeostasis: Es el estado de condiciones internas, físicas y químicas constantes que mantienen los sistemas vivos (Gordon Betts et al., 2017).

Hidrometalurgia: Rama de la metalurgia extractiva que utiliza soluciones acuosas para la recuperación de metales mediante lixiviación (Duby, 2005).

Ley: Es una medida que describe el grado de concentración de recursos naturales valiosos (como los metales o minerales) presentes en una mena.

Organismo mesófilo: En microbiología el término mesófilo se refiere a un organismo cuya temperatura de crecimiento óptima está entre los 20 y los 45 °C (Rodrigues & Silva, 2016).

Oxígeno adsorbido (O_{ads}): Oxígeno adsorbido física o químicamente en la superficie de un catalizador.

Oxígeno intrared (O_{latt}): Oxígeno que hace parte de la red cristalina del catalizador (Arnold & Sundaresan, 1987)

Pirometalurgia: Rama de la metalurgia que emplea calor para los procesos de obtención y refinación de metales.

Revisión bibliográfica: Es una revisión de la literatura publicada sobre un tema en particular que recoge los resultados obtenidos de investigaciones realizadas por diversos autores para realizar un análisis crítico de dicha información. Se busca saber que se ha dicho y qué falta por decirse. Se realiza basado en un método de búsqueda y tratamiento de información para identificar las fuentes de donde se tomará la información para su análisis (Londoño et al., 2016).

Sitio activo: Estructuras que están en el catalizador y son donde pueden ocurrir las reacciones catalíticas (Stott T & Professor of Physical Chemistry, 1925).

Resumen

Título: Análisis de la aplicación de catalizadores de óxido de manganeso sintetizados a partir de procesos de recuperación de desechos de baterías y otras fuentes industriales*

Autores: Camilo Andrés Flórez Becerra y Bryan Ernesto Rojas Leguizamo **

Palabras Clave: Biolixiviación, Baterías, Catalizador, Desechos, Extracción de manganeso, Hidrometalurgia, Óxidos de manganeso, Pirometalurgia.

Descripción:

Se llevó a cabo una revisión literaria sobre el uso de óxidos de manganeso (MnO_x) provenientes de desechos para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV), mediante la aplicación de un algoritmo de búsqueda con dos etapas: heurística (búsqueda y compilación de material bibliográfico) y hermenéutica (interpretación de la literatura encontrada, construcción del marco teórico y publicación). En total se revisaron 521 documentos científicos, los cuales se redujeron a 23 bajo distintos criterios de filtrado. Como principales resultados del análisis de la literatura, se logró identificar a los desechos mineros de baja ley, lodos pirometalúrgicos y baterías de tipo alcalinas, Zn-C y de iones de litio, como los principales desechos con contenidos de MnO_x aprovechables. De estos, las baterías son el único desecho reutilizado como una fuente de MnO_x para la síntesis de catalizadores para la oxidación de COV. Los métodos para la extracción de estos óxidos metálicos incluyen los tradicionales (hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos) y la biolixiviación. Acerca de los catalizadores preparados a partir de los óxidos recuperados, se encontró que en comparación con aquellos de óxidos puros (preparados o comerciales), los recuperados exhiben mejores cualidades como una alta relación de iones Mn⁺⁴ / Mn⁺³, especies de oxígeno adsorbido, tamaño de grano pequeño y disperso, baja cristalinidad, una alta área superficial y porosidad, cualidades que mejoran la actividad catalítica. Las técnicas de extracción de MnO_x y algunos metales presentes en el mismo polvo de batería (Co, Cu, Fe, Ni) así como dopantes externos (Fe, Bi, Ce) pueden potenciar dichas propiedades, como también limitarlas (Li, Al y C).

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PH.D. Codirector: Edwing Alexander Velasco Rozo, Magister en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Analysis of the application of manganese oxide catalysts synthesized from processes of recovery of waste from batteries and other industrial sources *

Author: Camilo Andrés Flórez Becerra and Bryan Ernesto Rojas Leguizamo **

Key Words: Biolixiviation, Batteries, Catalyst, Waste, Manganese extraction, Hydrometallurgy, Manganese oxides, Pyrometallurgy.

Description:

A literary review was carried out on the use of manganese oxides (MnO_x) from waste for the oxidation of volatile organic compounds (VOCs), by applying a proposed two-stage search algorithm: heuristics (search and compilation) of bibliographic material) and hermeneutics (interpretation of the literature found, construction of the theoretical framework and publication). In total 521 scientific documents were reviewed, which were reduced to 23 under different filtering criteria. As main of the literature analysis, results are found to identify low grade mining waste, pyrometallurgical sludge and alkaline, Zn-C and lithium-ion batteries as the main wastes with usable MnO_x contents. Of these, batteries are the only waste reused as a source of MnO_x for the synthesis of catalysts for the oxidation of VOCs. Methods for the extraction of these metal oxides include traditional (hydrometallurgical and pyrometallurgical) and bioleaching. Regarding the catalysts prepared from the recovered oxides, it was found that compared to those of pure oxides (prepared or commercial) they obtain a high ratio of Mn⁺⁴ / Mn⁺³ ions, adsorbed / lattice oxygen species, small and dispersed grain size, low crystallinity, a high surface area and porosity improves the activity of said catalyst. The extraction techniques of MnO_x and some metals present in the same battery dust (Co, Cu, Fe, Ni) as well as external dopants (Fe, Bi, Ce) can enhance these properties, as well as limit them (Li, Al and C).

* Final project.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, PH.D. Codirector: Edwing Alexander Velasco Rozo, M.Sc.

Introducción

Existe una preocupación mundial por el constante crecimiento y acumulación de desechos electrónicos producidos por año. Tan solo en 2019 se alcanzó un récord de 53,6 millones de toneladas métricas (Mt) de desechos electrónicos en todo el mundo y se predice que para el 2030 esta cifra aumente a los 74 millones (Forti et al., 2020). De acuerdo con *The Global E-waste Monitor 2020* (Forti et al., 2020), el ciclo de producción, consumo y disposición de estos desechos es insostenible y puede a mediano plazo tener consecuencias devastadoras para la civilización y el ambiente. Una medida de mitigación a corto plazo puede ser su reúso. Sin embargo, por su enorme variedad, es necesario que se estudien los posibles usos para cada tipo de desecho y se ejecuten medidas tempranas y reales de aprovechamiento (Işildar et al., 2018).

Las baterías domésticas gastadas tienen la particularidad de que su ciclo de vida, generalmente, es menor que el de cualquier otro dispositivo electrónico; razón por la cual la implementación de medidas de aprovechamiento tiene un carácter más urgente. En la actualidad, la extracción y reúso de los óxidos contenidos en las baterías domésticas se vislumbra como la alternativa más cercana de aprovechamiento. Con esto, además de contribuir al ciclo de reúso de desechos, se contribuye a la disminución de la demanda de metales y en efecto la contaminación asociada con la extracción de estos (Vallero & Blight, 2019)(Akcil et al., 2015). Debido al alto contenido de manganeso en el cátodo de las baterías domésticas gastadas, el desarrollo de catalizadores para la oxidación total o parcial de compuestos orgánicos volátiles se perfila como uno de los procesos con alto potencial para el reúso de estos desechos (Spivey & Butt, 1992)(Vu et al., 2008). De hecho, algunos óxidos provenientes del cátodo de las baterías como Mn₃O₄ (Baldi, Finocchio, et al., 1998), Mn₂O₃ (Baldi, Escribano, et al., 1998) y MnO₂ (Lahousse et al., 1998) son conocidos por exhibir una alta actividad en la oxidación de hidrocarburos (Baldovino-Medrano

et al., 2019; Bertinchamps et al., 2006; Cellier et al., 2006; Gandhe et al., 2007; Lahousse et al., 1997; Yi Li et al., 2009).

Son varios los trabajos que recogen y discuten avances en el uso de óxidos de manganeso (MnO_x) como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Carney et al., 2016; J. Chen et al., 2015; Punniyamurthy et al., 2005). Chen y col (J. Chen et al., 2015) presentaron los avances recientes en catalizadores para la combustión de metano; en su trabajo se mencionan varios tipos de catalizadores, entre los que se encuentran sistemas bimetálicos, óxidos mixtos y óxidos de un solo metal entre otros. Punniyamurthy y col (Punniyamurthy et al., 2005) presentaron una extensa revisión sobre el uso de metales de transición para la catálisis de sustratos orgánicos, en este se expone el desempeño catalítico de níquel, cobalto, rodio, cromo, hierro, manganeso, entre otros. Carney y col (Carney et al., 2016) realizaron un estudio de los avances referente a la actividad catalítica realizada por el manganeso; destacaron este metal como material clave ya que ha proporcionado soluciones a transformaciones difíciles, incluida la oxidación quimio selectiva de enlaces C - H, alcoholes, haluros y azidas. Además, incitaron a estudiar con más detenimiento y profundidad al manganeso por sus propiedades físicas, disponibilidad, bajo costo y baja toxicidad los cuales le hacen una opción para la catálisis sostenible y la química sintética.

A pesar de las contribuciones mencionadas, así como otras que no se incluyen, no se encontró en la literatura un estudio que se centre en mostrar y analizar la diversidad de opiniones y vacíos en torno a las posibilidades reales de la síntesis y aplicación de catalizadores de óxido de manganeso proveniente de desechos, centrando la atención en aspectos muy relevantes como por ejemplo los efectos de los tratamientos de recuperación de los óxidos sobre las propiedades catalíticas, entre otros. Debido a esto, la meta principal de este trabajo de investigación fue hacer

una revisión de la literatura que abarque desde el estudio de las principales fuentes secundarias de obtención de óxidos de manganeso, las técnicas de reciclaje utilizadas para su extracción y recuperación, para finalmente realizar un análisis de las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de manganeso recuperados de desechos aplicados a la oxidación de COV.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Analizar la potencial aplicación de catalizadores de MnO_x sintetizados a partir de procesos de recuperación de desechos de baterías y otras fuentes industriales

1.2. Objetivos Específicos

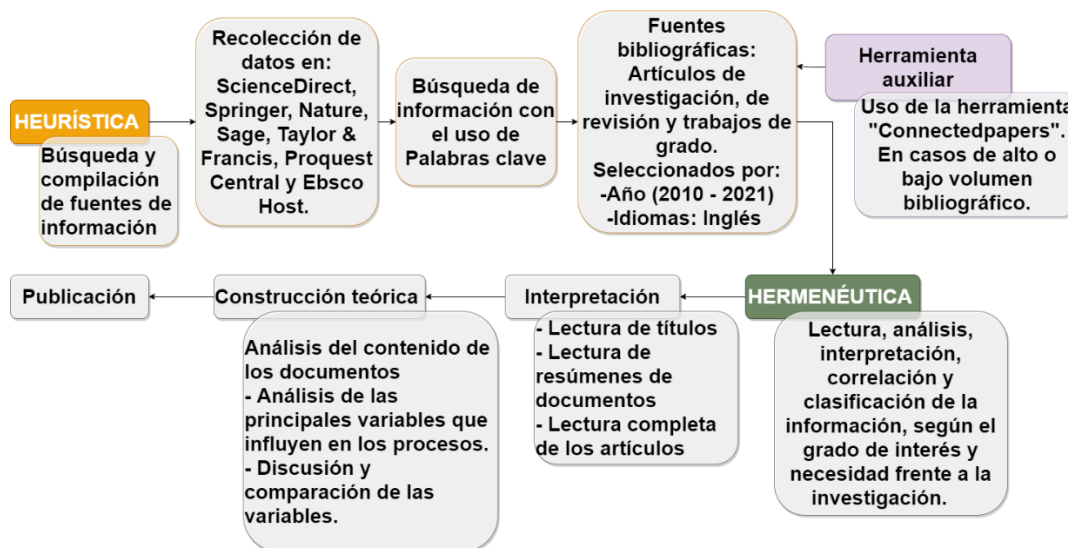
- Establecer la naturaleza y disponibilidad de los desechos que contienen MnO_x
- Estudiar las técnicas de recuperación reportadas de MnO_x de desechos.
- Determinar los usos del MnO_x recuperado de desechos, enfocado a procesos catalíticos, en especial los de oxidación total o parcial de compuestos orgánicos volátiles.

1. Descripción metodológica

El análisis de la aplicación de catalizadores de óxido de manganeso sintetizados a partir de desechos de baterías y otras fuentes industriales, se realizó mediante una revisión sistemática de la literatura dividida en dos etapas principales: heurística (búsqueda y compilación de material bibliográfico) y hermenéutica (interpretación de la literatura encontrada, construcción del marco teórico y publicación). Se realizó la revisión de un total de 521 documentos, los cuales se redujeron a 23 bajo ciertos criterios de filtrado. En el Apéndice A se presenta el algoritmo que contiene el orden y el paso a paso de la metodología empleada, en la Figura 1 se presenta una síntesis de éste.

Figura 1.

Esquema de la metodología de investigación usada para el proceso de revisión de la literatura.



La revisión de la literatura se enfocó en tres temas: “Naturaleza y disponibilidad de desechos que contienen MnO_x”, “Técnicas de recuperación reportadas para MnO_x de desechos” y “Características de un catalizador basado en manganeso recuperado de desechos utilizado en la

oxidación de compuestos orgánicos volátiles”. El algoritmo de búsqueda bibliográfica presentado en el Apéndice A se utilizó para la revisión de las últimas dos secciones. Para la primera sección, se consultaron la literatura y la bibliografía contenidas en los artículos obtenidos originalmente por algoritmo además de algunas otras fuentes externas que complementaron la información presentada en dicha sección.

1.1. Heurística

Se utilizó el navegador del sistema de consulta ubicado la sección de recursos electrónicos de la librería digital de la Universidad Industrial de Santander. Este permite la búsqueda de información en el catálogo bibliográfico y en las bases de datos suscritas de la biblioteca (Apéndice B). Se utilizaron tres distintos grupos de palabras claves y por consiguiente tres secuencias de búsqueda de información distintas para cada sección en la que se aplicó el algoritmo (Apéndice C). Las fuentes bibliográficas empleadas incluyeron: artículos de investigación, artículos de revisión y trabajos de grado. Como mecanismo de apoyo para delimitar la información a una más actual, se centró la búsqueda en un intervalo de tiempo que comprende los últimos once años (2010 - 2021). Las consultas se realizaron en inglés debido a que es el idioma predominante en documentación científica.

1.2. Estrategia de búsqueda auxiliar

En la búsqueda realizada para la sección “características de un catalizador basado en Manganese recuperado de desechos utilizado en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV)” se encontraron un total de 124.611 resultados. Con el fin de refinar esta búsqueda y lograr una mayor celeridad en la heurística del trabajo, se utilizó el programa libre *Connected papers* (Apéndice D).

1.3. Hermenéutica

1.3.1. Interpretación

Una vez finalizada la fase heurística descrita, se aplicaron medidas de inclusión y exclusión de documentos cuyo contenido no fuese relevante haciendo uso de la lectura crítica. Los criterios usados fueron los siguientes.

1.3.2. Lectura de títulos

La lectura de los títulos de cada uno de los 521 artículos permitió la exclusión de textos que se desviaban del tema de interés y omitir la duplicidad de documentos, reduciendo así su número a 90. Se seleccionaron los artículos en cuyos títulos se encontrarán al menos tres de las palabras clave propuestas para cada secuencia de búsqueda.

1.3.3. Lectura de resúmenes

Se llevó a cabo la lectura del *abstract* (resumen) de los 90 documentos seleccionados previamente. De estos, se escogieron aquellos artículos en los que se muestra un desarrollo experimental o una revisión sistemática de la literatura relacionada (Apéndice E). De esta manera se redujo el número de documentos a 61.

1.3.4. Lectura completa de los artículos

Mediante la lectura completa de los 61 documentos se escogieron aquellos que mostraran información directamente relacionada con los temas de interés, los criterios seleccionados se mencionan en el Apéndice F.

1.3.5. *Construcción teórica*

Al finalizar todas las etapas de filtrado mencionadas previamente, se logró obtener un total de 23 artículos. Se procedió a la realización de un análisis de las principales variables que influyen en los procesos y se realizó una discusión y comparación de estas. Dentro de los 23 artículos, se encontraron datos estadísticos y bibliografía vital para el desarrollo de la primera sección del trabajo de investigación que corresponde a la naturaleza y disponibilidad de desechos que contienen MnO_x.

2. Resultados y discusión

2.1. Naturaleza y disponibilidad de desechos que contienen MnO_x

El manganeso comprende alrededor del 0.1% de la corteza terrestre y es el duodécimo elemento más abundante en ésta (Emsley, 2002). A pesar de ello, se encuentra repartido de una manera desigual; cerca del 74% de las reservas mundiales se encuentran localizadas en Sudáfrica, 10% en Ucrania y el porcentaje restante se divide en yacimientos localizados principalmente en Australia, India, China, Gabón y Brasil (Suzette M. Kimball, 2020). Entre los minerales más importantes que contienen manganeso se encuentra la pirolusita, el cual es un mineral negro y de apariencia amorfa el cual está en estado de oxidación Mn⁺⁴, su estructura cristalina es de rutilo y se denota como β-MnO₂ (Reidies, 2000).

La pirolusita es la fuente más común de Mn y se encuentra principalmente en depósitos sedimentarios ricos en hierro (Dwivedi et al., 2017). En la explotación de este metal se prefieren las menas cuya concentración sea mayor al 30 o 40 % (Dwivedi et al., 2017). Se ignora el material de menor ley debido a las dificultades que representa su extracción por los medios tradicionales (hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos) ya que provoca un alto impacto ambiental; además de

grandes gastos energéticos y por ende económicos (Dwivedi et al., 2017). La cantidad estimada de desechos sólidos generados por actividades mineras al año es de aproximadamente 7 - 8 millones de toneladas (Sukla & Behera, 2012). Los principales minerales que contienen Mn se enumeran en el Apéndice G.

La producción mundial de manganeso para 2019 fue alrededor de 19 millones de toneladas (Suzette M. Kimball, 2020). Más del 95 % se utiliza en la desulfuración y el refuerzo de aceros (Hariprasad et al., 2009) y cerca del 4 - 5 % se utiliza en industrias químicas y de baterías (Pakarinen, 2006)(Leguía Norte, 2018).

La mayor demanda de manganeso en todo el mundo proviene de la industria del acero. Durante el proceso de producción, cuando se realiza la reducción del mineral en los altos hornos, partes significativas de zinc, manganeso y plomo se volatilizan en los gases de combustión. Para mitigar su efecto sobre el ambiente, estos gases son tratados produciendo de esta manera un lodo rico en metales que se depositan en tanques de sedimentación. Dado su alto contenido de metales se consideran una fuente de importante de recursos, la cual requiere de un proceso especial de reciclaje (Mocellin et al., 2017).

El Mn también se utiliza como agente oxidante en el cátodo de baterías y su concentración depende del tipo de éstos. En la Tabla 1 se presentan distintos tipos de baterías y las concentraciones aproximadas de Mn que contienen.

Tabla 1.

Porcentaje en peso del Manganeso contenido en distintos tipos de baterías. (Fisher et al., 2006)

Tipo de batería	% Mn
Alcalina (<i>botón</i>)	23
Alcalina	22,3
Ion litio	19
Litio (<i>botón</i>)	18
Zn-Carbono	15
Oxido de plata (<i>botón</i>)	2
Oxido de Mercurio (<i>botón</i>)	1

El uso de baterías ha incrementado en los últimos años debido a su adaptabilidad, precio reducido y necesidades de producción electrónica (Gallegos et al., 2013). Se estima que solamente en el espacio económico europeo para 2016 se comercializaron cerca de 225.000 toneladas u 11.000 millones de baterías (EPBA, 2017).

Las baterías, en especial las de tipo alcalinas y de Zn - C, se utilizan en radios, grabadoras, juguetes, controles remotos, relojes, calculadoras, cámaras y en muchos otros objetos donde se requieren pequeñas cantidades de energía (Sayilgan et al., 2009). Por lo general se agotan rápidamente y se desechan; son un residuo especial por su contenido en Hg, Zn, Mn y otros metales pesados (Bartolozzi, 1990). Este tipo de desecho genera una seria preocupación por su toxicidad, abundancia y permanencia en el medio ambiente (Yunqing Li & Xi, 2005). Por lo tanto, la eliminación inadecuada de baterías gastadas puede causar graves daños a la vida de los seres humanos y otras especies (Mukherjee et al., 2004).

Los procesos de reciclaje para la recuperación de metales provenientes de desechos implican, por lo general procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. Aunque bien es cierto que estos métodos causan un alto efecto ambiental y elevado costos; son utilizados debido a su alta eficiencia y practicidad (Joulié et al., 2014). Existen métodos como la biolixiviación, que surgen

como alternativas eficientes, económicas y menos contaminantes que han ganado relevancia en los últimos años. (Acharya et al., 2002; Sadeghabad et al., 2019)

En la siguiente sección, se hablará de las técnicas de extracción de MnO_x reportadas en la bibliografía que son aplicadas al reciclaje de desechos.

2.2. Técnicas de recuperación reportados para MnO_x de desechos

2.2.1. Hidrometalurgia

Los procesos de lixiviación comúnmente descritos y estudiados en la literatura son: lixiviación neutra, ácida, alcalina, ácido-reductora y por complejos (Maryam Sadeghi et al., 2020). La lixiviación neutra corresponde al uso de agua desionizada para la extracción del electrolito y otros componentes solubles del polvo de baterías gastadas. La lixiviación alcalina usa una base fuerte como agente lixivante; e.g., NaOH, eficiente para la recuperación de Zn presente en algunos tipos de baterías (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Buzatu et al., 2013). La lixiviación alcalina con NaOH y la asistida por complejos ((NH₄)₂CO₃ y NH₄Cl) son ineficientes para la extracción de Mn (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Buzatu et al., 2013). Para dicho fin, la lixiviación ácida es el método de extracción más eficiente. En ella, por lo general, se utilizan agentes reductores ácidos como HCl, H₃NO₄ y principalmente H₂SO₄ por su bajo costo (Maryam Sadeghi et al., 2020).

Efecto del tipo de ácido y agente reductor. La mayoría de los estudios se centran especialmente en el H₂SO₄ como agente lixivante para la extracción de metales de baterías de desechadas (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Buzatu et al., 2013). Durante dicho proceso, los óxidos de Mn y Zn (componentes principales del cátodo de baterías alcalinas y Zn-C) reaccionan fácilmente con el ácido formando sulfatos y un residuo que contiene grafito y altas concentraciones

de MnO₂ insoluble (Buzatu et al., 2013). La Tabla 2 presenta las reacciones que ocurren durante la lixiviación en medio de ácido sulfúrico.

Tabla 2.

Reacciones que ocurren durante la lixiviación en ácido sulfúrico. (Buzatu et al., 2013)

No.	Reacción química	ΔG^0 (kcal·mol ⁻¹)
1	$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$	-35.1
2	$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$	-15.0
3	$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$	-24.2
4	$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$	-9.9
5	$Mn_3O_4 + 2 H_2SO_4 \rightarrow 2 MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$	-27.1
6	$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + \frac{1}{2} O_2$	0.01

Ácidos orgánicos como el crítico, málico, fórmico y oxálico ofrecen una alternativa menos corrosiva y más amigable con el ambiente (de Oliveira Demarco et al., 2019). El ácido málico se destaca de los demás por sus mayores índices de eficiencia para la solubilización de MnO_x independientemente de las condiciones experimentales: concentración de agente lixivante, relación solido / líquido (S / L), temperatura, concentración de agente reductor y tiempo (de Oliveira Demarco et al., 2019).

Para lograr solubilizaciones de MnO_x cercanas al 100% tanto con el H₂SO₄ como con ácidos orgánicos, resulta necesario hacer uso de la lixiviación ácida asistida por un agente reductor. El carbón activado, H₂O₂, ácido ascórbico, glucosa entre otros, son los más utilizados para dicho fin (Maryam Sadeghi et al., 2020) (de Oliveira Demarco et al., 2019). Sin embargo, se requiere que el proceso se lleve a cabo bajo ciertas condiciones para obtener el máximo rendimiento. A continuación, se mencionarán algunas de ellas.

Efecto de la concentración. Las concentraciones de H₂SO₄ y de ácidos orgánicos (mencionados antes) necesarias para optimizar las condiciones para la lixiviación de Mn del cátodo de baterías gastadas requeridas se encuentra entre 1.5 ~ 2 M (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Buzatu et al., 2013)(de Oliveira Demarco et al., 2019).

Efecto de la temperatura. El aumento en la temperatura durante el proceso de lixiviación con H₂SO₄ mejora el rendimiento del proceso (Sadeghabad et al., 2019). Como se ve en la Tabla 2, el valor del cambio de la energía libre de Gibbs estándar es mayor que cero para la reacción de MnO₂, lo que indica que es una reacción endergónica o no espontánea, por lo que requiere de un aporte de energía para que el manganeso reaccione con el ácido sulfúrico presente en la solución lixivante. Por lo tanto, un aumento en la temperatura facilita la reacción de MnO₂ para la formación de sulfatos. La mejora en la eficiencia sucede de igual manera en soluciones de ácido cítrico, fórmico y málico, destacándose este último (de Oliveira Demarco et al., 2019). Sin embargo, dichos ácidos orgánicos requieren de T mayores (90 ~ 100°C) para obtener la mayor eficiencia posible comparado con el H₂SO₄ (> 25°C) (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Buzatu et al., 2013)(de Oliveira Demarco et al., 2019).

Efecto de la relación sólido/líquido. Tanto para el H₂SO₄ como para los distintos ácidos orgánicos se encontró que las relaciones S / L óptimas para llevar a cabo procesos de lixiviación se encuentran cercanas a 0.05 g / mL (Buzatu et al., 2013)(de Oliveira Demarco et al., 2019). Dicha relación permite una mayor concentración del ácido, y un mayor contacto de este con el material a lixiviar, lo que facilita la transferencia de iones en la solución (Buzatu et al., 2013)(de Oliveira Demarco et al., 2019). Un aumento en el valor de esta variable generalmente provoca una disminución en la eficiencia debido la saturación que provoca el cátodo de batería sobre el licor lixivante (de Oliveira Demarco et al., 2019). Para relaciones menores de 0.05 g / mL, no se

encontró información suficiente para llegar a una conclusión. Aunque, se puede especular que el proceso dejaría de ser viable por las bajas cantidades del cátodo que se desearía lixiviar y el desperdicio de ácido.

Técnicas de purificación. La mayoría de las pruebas de lixiviación no son selectivas y extraen de manera simultánea tanto Mn como Zn (así como Fe) y otras impurezas del cátodo de baterías. Por tanto, luego del proceso de extracción, se recomienda una segunda etapa de purificación para obtener el Mn lixiviado del polvo de baterías. Entre las principales técnicas se encuentran la extracción por solventes (Maryam Sadeghi et al., 2020), precipitación selectiva por KMnO₄ (Maryam Sadeghi et al., 2020)(Gallegos et al., 2013) y la electrolisis (Gallegos et al., 2013).

En resumen, el ácido sulfúrico es el agente lixivante más utilizado para procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de Mn proveniente de desechos en especial las baterías. Sin embargo, los ácidos orgánicos están ganando relevancia debido a que son más seguros y menos contaminantes. Resulta necesario el uso de un agente reductor que mejore la solubilización del Mn para lograr eficiencias cercanas al 100%. Las soluciones preparadas para extracción de Mn deberían prepararse con una concentración de ácido 2 M, una temperatura superior a la ambiente y una relación S / L de 0.05 g / mL. Variables como el tamaño de partícula o la concentración del agente reductor fueron poco estudiadas al igual que las técnicas de purificación.

2.2.2. Pirometalurgia

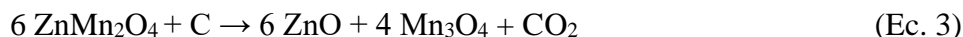
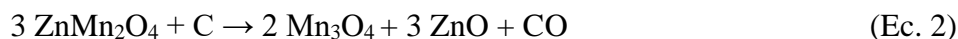
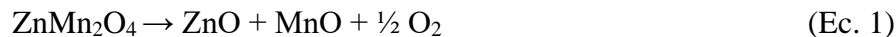
Los métodos pirometalúrgicos son los más utilizados en la industria debido a sus condiciones operativas simples. Se basan en la volatilización y condensación del material de

interés. En la literatura se reportan varios estudios sobre estos métodos implementados en el reciclaje de baterías (Belardi et al., 2012, 2014; Farzana et al., 2018; Ippolito et al., 2016).

En general, el procedimiento consiste en recoger cátodo de baterías gastadas y llevarlo a un horno o reactor donde es calentado bajo atmósfera inerte. De esta manera, el Zn (componente principal de baterías Zn-C y alcalinas) se evapora y migra para ser condensado y recogido. El sólido remanente del proceso se caracteriza por su alto contenido en Mn y otros metales como Fe (Belardi et al., 2012). El resultado es la obtención de MnO_x con el manganeso en distintos estados de oxidación y con diferentes estructuras cristalinas; donde, predomina el MnO de estructura cristalina tipo NaCl (Farzana et al., 2018). Al llevarse a cabo el por encima de 900°C se provoca una sinterización del material y, por consiguiente, éste tiene una reducida área superficial ($\sim 9,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Farzana et al., 2018).

Pruebas de desorción térmicas realizadas en hornos horizontales bajo una atmósfera inerte de N_2 (Belardi et al., 2012), han mostrado que se pueden lograr volatilizaciones máximas del 75 y 85% del Zn contenido en el cátodo de baterías gastadas a 1000°C con tiempos de residencia de solo 10 y 30 min, respectivamente, con una pureza cercana al 100% dejando Mn y Fe en el sólido remanente. Por otro lado, la concentración de Mn en dicho sólido puede alcanzar un máximo del 67% a una temperatura de 1200°C en un tiempo de residencia de 30 min (Belardi et al., 2012). Este proceso es posible debido a la descomposición y reacciones que se dan a causa de la hetaerolita (ZnMn_2O_4); que es el componente principal de las baterías alcalinas y de Zn-C. Cerca de los 900°C , la ZnMn_2O_4 comienza a descomponerse siguiendo la reacción 1, formando principalmente ZnO y MnO (Farzana et al., 2018). Por otro lado, parte de la hetaerolita que no se descompone reacciona con el grafito presente en el polvo de batería entre los 1000 y 1200°C

(Belardi et al., 2014; Ippolito et al., 2016). Según las reacciones 2 y 3 formando hausmannita (Mn₃O₄) y ZnO.



Finalmente, el ZnO reacciona con el C formando Zn metálico que se volatiliza dejando MnO y Mn₃O₄ en el polvo residual (Belardi et al., 2012).

Efecto del carbono en el proceso. Para lograr una mayor concentración de Mn, al final de cualquier proceso pirometalúrgico en el polvo de cátodo de baterías gastadas es necesario alcanzar una alta volatilización del Zn que estas contienen en forma de óxidos. El agente reductor necesario para convertir el ZnO en zinc metálico haciendo factible la volatilización es el carbono, las reacciones que se producen son las siguientes (Belardi et al., 2014):



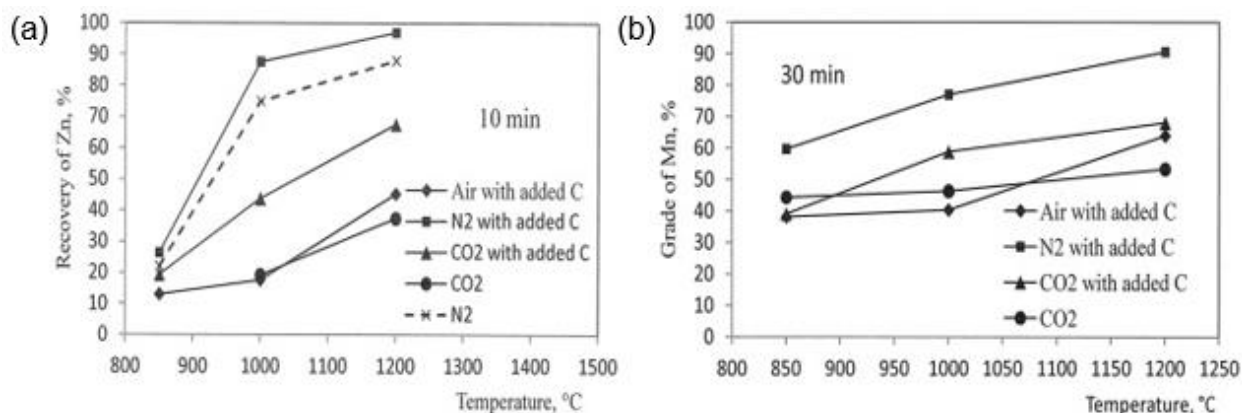
El carbono puede ser suministrado por la misma varilla de grafito presente en la batería de Zn-C o por los plásticos y el papel presentes en baterías (Belardi et al., 2014). Sin embargo, existen estudios en los que se utilizan fuentes de carbono externos como el “car-fluff” (plásticos, fibras, vidrio, espuma, caucho, madera, arena, suciedad y otros materiales que quedan después de la trituración y separación de metales en el reciclaje de automóviles) (Ippolito et al., 2016). Se ha comprobado que un exceso estequiométrico de este material promueve una mayor volatilización de Zn (Ippolito et al., 2016). Sin embargo, el grado de pureza de los MnO_x al finalizar el proceso se ve reducido considerablemente debido a la gran cantidad de impurezas añadidas (Ippolito et al., 2016). Por lo tanto, se debe tener cuidado con la fuente de carbono externa que se desee utilizar ya que puede venir acompañada por elementos que pueden empobrecer la pureza de los MnO_x. No

se encontró ningún estudio que evaluara diferentes fuentes de carbono externas y analizara las ventajas o desventajas de estas.

Efecto del medio de reacción. Para evitar la reacción concurrente del carbono con el oxígeno del aire, la reacción debe realizarse en atmósfera inerte. Pruebas de desorción térmica realizadas en distintas atmosferas; aire, CO_2 y N_2 , y en presencia o ausencia de carbono para la evaporación de Zn (Belardi et al., 2014) muestran que las recuperaciones más altas, a cualquier temperatura, se lograron utilizando N_2 . Se volatilizaron un 57, 97 y 99% de zinc a 850, 1000 y 1200°C, respectivamente. De igual manera, se observó que la presencia de carbono en cualquier atmósfera mejora las condiciones para la reducción y volatilización del Zn (Belardi et al., 2014). En la figura 2 se logra apreciar el efecto que produce el tipo de gas utilizado durante la pirólisis y del carbono.

Figura 2.

Efecto del gas utilizado durante la pirometalurgia. (Belardi et al., 2014)



(a) Recuperación del Zn volatilizado y (b) grado de concentración de Mn en el sólido remanente después del tratamiento térmico realizado a diferentes atmosferas (N_2 , CO_2 y aire) en función de la temperatura. Reproducido con permiso de Elsevier. Número de licencia 5047901004298

Se pueden obtener concentraciones máximas de Mn a 1200°C bajo atmosferas de aire, N₂ y CO₂ con adición de carbono, de 64%, 91% y 68%, respectivamente, en forma de MnO en un tiempo de 30 min (Belardi et al., 2014).

De manera general, el proceso pirometalúrgico es un proceso costoso debido a que requiere grandes cantidades de energía (Belardi et al., 2012, 2014; Farzana et al., 2018; Ippolito et al., 2016). Sin embargo, es un proceso rápido que requiere de condiciones operativas simples. El exceso estequiométrico de carbono, una atmosfera de N₂ y temperaturas entre los 1000 y 1200°C son condiciones requeridas para obtener el máximo rendimiento para la obtención de MnO_x proveniente de baterías gastadas.

2.2.3. Biolixiviación

Como se mencionó antes, entre los principales desechos que contienen cantidades importantes de Mn se encuentra el material minero de baja ley. En los últimos años, se ha visto un creciente interés en la aplicación de la biolixiviación en la que se utilizan distintos cultivos de bacterias y hongos para la extracción de este metal. Dicho proceso generalmente alcanza eficiencias de extracción de Mn entre 70 ~ 80% (Acharya et al., 2002; Das & Ghosh, 2018; Ghosh & Das, 2017; Mohanty et al., 2017; Retnaningrum & Wilopo, 2019). La biolixiviación cuenta con ventajas sobre otros métodos de extracción debido a su bajo costo y menor contaminación (Das & Ghosh, 2018; Ghosh & Das, 2017; Mohanty et al., 2017). Sin embargo, requiere de instalaciones especializadas para mantener las condiciones requeridas por el microorganismo (M.O) para sobrevivir, adaptarse, reproducirse y finalmente poder metabolizar el mineral (mecanismo in situ directo) o producir el agente reductor necesario para la extracción del manganeso (mecanismo ex situ e in situ indirecto). Por lo anterior, generalmente el tiempo que requiere el proceso varía entre 16 ~ 30 días (Acharya et al., 2002; Das & Ghosh, 2018; Ghosh & Das, 2017; Mohanty et al., 2017;

Retnaningrum & Wilopo, 2019). A continuación, se discutirá el efecto que las principales variables tienen sobre el comportamiento de los microorganismos (tanto hongos como bacterias) durante la biolixiviación in situ directa e indirecta. Respecto a las variables de estudio de la biolixiviación ex situ, se encontró que, debido a la naturaleza del proceso, éstas son muy semejantes a las descritas en la sección de hidrometalurgia.

Efecto de la densidad de pulpa. Es la variable que mayor influencia tiene sobre la eficiencia de la biolixiviación. Se encontró que concentraciones cercanas al 2% son las mejores para obtener un máximo rendimiento (Das & Ghosh, 2018; Ghosh & Das, 2017; Mohanty et al., 2017; Retnaningrum & Wilopo, 2019). Concentraciones superiores, generalmente, disminuyen la eficiencia del proceso, debido a que se limita el fácil acceso del M.O al oxígeno y nutrientes (Acharya et al., 2002). De igual manera, las grandes cantidades del mineral sobre el cultivo pueden provocar un efecto mutagénico por la alta presencia de Mn (Mohanty et al., 2017). En el caso de los M.O que en su ruta metabólica producen H₂SO₄ como producto final de su ruta metabólica, e.g., el *Acidithiobacillus sp.*, se puede crear un efecto combinado en el que el exceso de Mn y ácido inhiben el crecimiento y la actividad del M.O con el paso del tiempo (Retnaningrum & Wilopo, 2019). Además, una mayor densidad de la pulpa aumenta la fuerza de fricción entre el mineral y los M.O, lo que dificulta su crecimiento (Das & Ghosh, 2018). No se encontró evidencia suficiente del posible efecto que posibles concentraciones menores al 2% puedan tener sobre el proceso.

Efecto del tamaño de partícula. El tamaño al cual se tamiza el mineral parece tener un efecto importante. Se encontró que los tamaños de partícula menores que 150 µm permiten una mayor accesibilidad del M.O y el ácido al mineral (Acharya et al., 2002; Retnaningrum & Wilopo, 2019).

Efecto del pH. Las condiciones de un pH pueden promover un mayor crecimiento del microorganismo y por consiguiente la actividad metabólica digestiva. La mayoría de los microorganismos reductores crecen óptimamente a un pH entre 5 y 6,5 debido a que, en este intervalo de baja acidez, los microbios pueden mantenerse en homeostasis evitando el daño intracelular. Un pH menor que 4 o mayor que 9 restringe el crecimiento microbiano y, por consiguiente, la biolixiviación debido a alteraciones en las enzimas que hacen parte de la ruta metabólica del microorganismo (Acharya et al., 2002; Das & Ghosh, 2018; Mohanty et al., 2017).

Efecto de la Temperatura. Parece ser que los microorganismo mesófilos son los más utilizados para la biolixiviación de Mn de desechos mineros debido a que las temperaturas de los cultivos de los M.O estudiados están entre los 26 y 38°C en (Acharya et al., 2002; Das & Ghosh, 2018; Ghosh & Das, 2017; Mohanty et al., 2017; Retnaningrum & Wilopo, 2019).

En general, la biolixiviación es una técnica de extracción lenta, debido al tiempo que le toma al microorganismo en adaptarse, crecer, reproducirse antes de que este lleve a cabo el proceso de digerir o solubilizar el Mn de la muestra. Tanto hongos como bacterias tienen un comportamiento bastante similar, ambos requieren de un pH de baja acidez, tamaños de partícula que por lo general son menores a los 150 µm, temperatura cercana a 30°C en los cultivos y densidades de pulpa de 0.05 g / mL, pero no existe evidencia suficiente que sugiera que tipos de microorganismos son mejores para llevar a cabo el proceso de extracción de Mn.

2.3. Aplicación de MnO_x recuperados de desechos en la oxidación de COV

En el análisis de la literatura, se encontró un vacío en cuanto a la información de la posible reutilización de desechos peligrosos como lodos pirometalúrgicos, y material minero de baja concentración en la aplicación de catalizadores para la oxidación de COV. Se observó únicamente

un avance científico en la aplicación de estos materiales con el uso de baterías gastadas del tipo alcalinas, Zn-C e iones de litio.

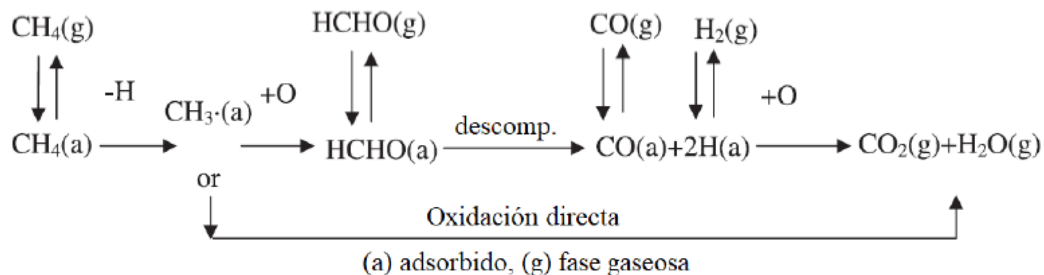
En el Apéndice H se presentan los artículos que fueron objeto de estudio en la investigación de esta sección. En ella, se presenta el tipo de técnica metalúrgica aplicada al polvo de cátodo, el tipo de batería, el tipo de catalizador preparado y el hidrocarburo utilizado en las pruebas de combustión. Antes de iniciar la discusión sobre los aportes realizados al desarrollo de este tipo de catalizadores, resulta necesario definir las cualidades de los sitios activos de Mn para las reacciones de combustión.

2.3.1. Sitios activos en los óxidos de manganeso

El catalizador utilizado para reacciones de combustión debe contar con la mayor área superficial posible, ya que esta permite la aparición de más sitios activos (Park et al., 2021). Los sitios activos necesarios para reacciones de combustión deben contar con propiedades óxido reductoras, ya que serán las encargadas de quimisorber y deshidrogenar el COV. Luego de ello, éste reaccionará con el oxígeno y mediante una serie de reacciones intermedias pasará a formar CO₂ y H₂O. Un ejemplo de un mecanismo para la oxidación catalítica del metano se puede apreciar en la figura 3.

Figura 3.

Posible mecanismo de reacción para la oxidación catalítica de metano. (J. Chen et al., 2015)



El mecanismo de Mars y van Krevelen tiende a ser el más ampliamente aplicado en reacciones de oxidación como la combustión. El mecanismo involucra la presencia de dos sitios activos: un sitio catiónico, que oxida al COV y otro para la reducción del O₂. De esta manera el hidrocarburo extrae oxígeno de la red de la capa superficial del catalizador, generando un catalizador reducido con una vacante de oxígeno que posteriormente será re-oxidado por un oxígeno de la fase gaseosa que ocupará dicha vacante (Curia, 2010; L. Liu et al., 2018; Mars & van Krevelen, 1954).

2.3.2. Propiedades fisicoquímicas de los MnO_x activos en la oxidación de COV

Se ha reportado que los MnO_x, en especial los de estados de oxidación III y IV con estructuras cristalinas amorfas, son activos en la oxidación de COV como propileno, etileno y metano, entre otros (Espinosa Lobo & Reyes Monsalve, 2018; Lin et al., 2016; Wang et al., 2018). Respecto a otros hidrocarburos, se ha reportado que alcanos como el n-heptano son más difíciles de oxidar debido a que presentan entalpías de disociación de los enlaces C – H mayores (400 kJ / mol) que el tolueno (324.26 kJ / mol) y el etanol (389 kJ / mol) (Blasin-Aubé et al., 2003; O'Malley & Hodnett, 1999; Szwarc, 1948). Otros factores que pueden contribuir a la fácil oxidación de

ciertos COV es la adsorción de dichas moléculas debido a su polaridad. Es más probable que los alcoholes se adsorban mejor en la superficie de los óxidos de manganeso que alcanos como el heptano (O'Malley & Hodnett, 1999; Santos et al., 2010).

En general, los MnO_x contienen oxígenos de red lábiles en sus estructuras. Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina. Debido a la labilidad de su enlace con el oxígeno, el Mn es capaz de actuar tanto como agente reductor u oxidante, actuando en ambos casos como un componente activo en el sistema rédox (Curia, 2010). Respecto a los estados de oxidación, análisis de reducción con hidrógeno a temperatura programada han demostrado que los óxidos de mayor valencia IV y III son activos para las reacciones de oxidación de hidrocarburos a temperaturas entre 300 y 500°C, respectivamente, en comparación con los más reducidos II y I que son activos entre 700 y 800°C, respectivamente. Generalmente, la secuencia de reducción que se sigue es: MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO (Guo et al., 2021; Guo, Li, et al., 2020; Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019; Guo, Liu, et al., 2020; Hoseini et al., 2019, 2020) (Apéndice I).

2.3.3. Composición de los distintos tipos de cátodos de batería

Los cátodos de las baterías tipo alcalinas, Zn - C y de iones de litio son los más estudiados para la aplicación en la síntesis de catalizadores para la oxidación de COV. El cátodo de estos se caracteriza por presentar concentraciones importantes de Mn entre 20 ~ 30% (Buzatu et al., 2013; Gallegos et al., 2013, 2017; Hoseini et al., 2019, 2020; Park et al., 2020, 2021), siendo las baterías de litio las que mayor contenido poseen con un 50% (de Oliveira Demarco et al., 2019; Guo et al., 2021; Guo, Li, et al., 2020; Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019; Guo, Liu, et al., 2020). Este metal suele encontrarse en forma de óxidos con valencia Mn⁺³

y Mn⁴⁺, principalmente. En el caso de las baterías alcalinas y de Zn-C cabe resaltar que existen cantidades importantes de otros metales de transición, en los que predominan el Zn y el Fe (Park et al., 2020, 2021). Sin embargo, únicamente se reportan al Mn y al Fe como elementos necesarios en el proceso de oxidación de hidrocarburos (Ferella et al., 2008; Park et al., 2020, 2021). Esto se debe a que el aparente efecto sinérgico que existe entre estos dos metales debilita los enlaces Mn – O en la superficie de los catalizadores, lo que permite una mayor movilidad del oxígeno de red (Park et al., 2020, 2021) y que, siguiendo la lógica del mecanismo de Mars y van Krevelen, aumenta la actividad catalítica para oxidación de hidrocarburos. Este efecto se puede medir con la relación molar existente de especies activas de oxígeno adsorbido y de red (O_{ads} / O_{latt}) en la superficie de los catalizadores; donde, entre más elevado sea el valor de esta relación habrá una mejor movilidad de estas especies de oxígeno activas (Guo et al., 2021; Guo, Li, et al., 2020; Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019; Guo, Liu, et al., 2020). Respecto al posible beneficio o efecto adverso que pudiese aportar el Zn durante la combustión, no se encontró evidencia alguna en la literatura consultada.

Por otro lado, el cátodo de baterías de iones de litio es más diverso y de mayor interés ya que posee una mayor cantidad de metales de transición, en comparación con los otros tipos de baterías ya mencionados, que suman un aporte importante a la actividad de los catalizadores. Este se compone principalmente de Al, Co, Cu, Li, Mn y Ni (de Oliveira Demarco et al., 2019; Guo et al., 2021; Guo, Li, et al., 2020; Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019; Guo, Liu, et al., 2020). Se reporta que la combinación de los óxidos Mn – Co, en especial, provoca la aparición de estructuras cristalinas amorfas que permiten la formación de una mayor cantidad de vacantes de oxígeno y área superficial. El Ni, de igual manera, suma un aporte al área superficial, ya que permite la formación de cristales y poros más pequeños (Wang et al.,

2017). En el Apéndice J se encuentra una tabla con el efecto que estos metales tienen sobre el área específica y el volumen de poro en distintos catalizadores. En el caso del Cu, éste ayuda a la reactivación de los catalizadores mediante la re-oxidación del Mn siguiendo la reacción 6. Sin embargo, una baja concentración de Cu⁺ y Mn⁺⁴ puede conducir a una desactivación del catalizador (Krämer et al., 2006).



Al igual que con el Fe, la fuerte interacción entre el Co, Cu y Ni con el Mn, provoca un fuerte efecto sinérgico que debilita los enlaces químicos entre Mn – O; lo que, aparte de permitir una mayor movilidad del oxígeno de red y la formación de vacantes, permite a su vez que estas especies de oxígeno puedan activarse más fácilmente a bajas T durante la combustión mejorando el rendimiento de la oxidación (Guo et al., 2021; Guo, Li, et al., 2020; Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019; Guo, Liu, et al., 2020). En la literatura consultada, no existe claridad respecto a cuáles son las cantidades adecuadas que se requieren para obtener el máximo provecho a las propiedades que ofrecen estos metales

Existen elementos que se encuentran en el cátodo de las baterías que limitan la actividad de los catalizadores. El grafito, por ejemplo, juega un papel perjudicial en la oxidación de COV, ya que bloquea los sitios activos de los catalizadores y actúan como agente reductor del Mn haciéndolo llegar a estados de oxidación bajos (Arena et al., 2008; D'alessandro et al., 2012). Por otro lado, el Li puede provocar la sinterización en los sólidos superficiales del catalizador y sustituir parcialmente los sitios activos de MnO_x. El Al, por su parte, restringe el área superficial del material cuando no se utiliza como soporte (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019).

2.3.4. *El cátodo de batería como catalizador para la oxidación de COV*

En esta subsección se hablará sobre cómo el efecto de distintos tipos de procedimientos llevados a cabo sobre el cátodo de batería afecta sus características fisicoquímicas y morfológicas y el cambio que éstas generan frente a sus propiedades catalíticas para la oxidación de algunos hidrocarburos.

Se ha encontrado que la temperatura óptima de calcinación, a la que se debe someter el cátodo de baterías alcalinas para obtener la mayor área superficial posible, es cercana a los 300°C. Se ha demostrado que T mayores provocan una sinterización severa y colapso estructural, que conllevan a una pérdida importante de área superficial, lo que además limita la aparición de potenciales sitios activos (véase Apéndice K) (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019; O'Malley & Hodnett, 1999). Sin embargo, se reporta que la calcinación del cátodo cercana a los 400°C permite la mayor concentración de MnO_x, FeO_x y ZnO con la menor pérdida de área superficial posible (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019). Por otro lado, no hay evidencia que sugiera que el proceso de calcinación altere las principales estructuras cristalinas presentes en el cátodo. Los cátodos de baterías alcalinas calcinados a 400°C han mostrado los mejores resultados para la conversión de tolueno con T_{50%} y T_{90%} (temperaturas cuando las conversiones se acercan al 50 y 90%) de 368°C y 415°C respectivamente y orto-xileno T_{50%} = 390°C y T_{90%} = 427°C. que cátodos calcinados a otras temperaturas (Apéndice L) (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019).

Se ha estudiado el efecto que distintos tipos de ácido causan a las propiedades fisicoquímicas del cátodo de baterías alcalinas, luego de ser lixiviados con H₂SO₄, HNO₃, C₂H₂O₄ (oxálico), HCl y H₃PO₄ a las mismas condiciones experimentales y calcinados a 400°C (Park et al., 2021). Se ha demostrado que estos tipos de ácido son capaces de formar partículas más pequeñas y uniformemente dispersas en comparación con el cátodo en el cual no se lleva a cabo dicho

procedimiento (Apéndice M). El cátodo lixiviado con H₂SO₄, en especial, presenta las mejores características superficiales y por consiguiente ofrece mayores áreas superficiales ($\sim 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en comparación con los demás ácidos (Apéndice N) (Park et al., 2021). De igual manera, la lixiviación con H₂SO₄ permite una mayor concentración de los metales que componen el cátodo de las baterías que cualquier otro ácido de los ya mencionados (Park et al., 2021). También permite una mayor concentración de MnO₂ (que como se mencionó antes es insoluble en este ácido), Mn₂O₃ y grupos hidroxilo en superficie. De estos últimos, se informó que actúan como sitios adsorbentes para algunas moléculas como el tolueno y que pueden mejorar la conversión de la oxidación de benceno, tolueno y xileno (Magureanu et al., 2011; Zhang et al., 2012). Se encontró que una concentración de H₂SO₄ superior al 1% v / v disminuye la presencia de MnO₂ y Mn₂O₃ en la superficie del cátodo, además de sumar un pobre aporte al área superficial ($\pm 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Hoseini et al., 2020). Con base en esto, se prefiere ácido de bajas concentraciones (entre 0,5 ~ 1% v / v) ya que el cátodo resultante es más rico en MnO_x. La actividad catalítica del cátodo de baterías para la oxidación de n-heptano, benceno, tolueno y xileno según el tipo de ácido usado para la lixiviación es de H₂SO₄ > HNO₃ > C₂H₂O₄ > HCl > H₃PO₄ > ninguno. Un ejemplo de cómo la lixiviación mejora la actividad catalítica es la diferencia de 100°C que existe para la oxidación total de tolueno entre el catalizador de cátodo sin lixiviar ($\sim 440^\circ\text{C}$) y el cátodo lixiviado con H₂SO₄ ($\sim 340^\circ\text{C}$) (Hoseini et al., 2020).

No se encontraron estudios que evaluaran el comportamiento catalítico del cátodo de otro tipo de baterías aparte de las alcalinas. Sin embargo, se encontraron estudios en los que se prefirió extraer los metales de interés catalítico del cátodo de baterías para preparar catalizadores de distintos tipos; multióxidos, perovskitas y soportados, con diferentes métodos de preparación. A

continuación, se hablará del efecto que tiene el método de preparación sobre las propiedades catalíticas de estos catalizadores.

2.3.5. *Catalizadores preparados a partir del cátodo de baterías*

La literatura reporta varios métodos de preparación de catalizadores en los que se aprovechan los componentes del cátodo para su síntesis. Según el método que se aplique, las propiedades que definen la actividad catalítica serán diferentes. Entre ellos se encuentran: la electrolisis, precipitación selectiva, impregnación húmeda, coprecipitación, hidrotermal y sol gel.

La electrolisis ha sido utilizada para recuperar iones de Mn suspendidos en una solución ácida lixivante que contiene los cátodos de batería a través de una corriente eléctrica que impulsa los iones de Mn a uno de los electrodos. Cuando se utiliza el cátodo de baterías alcalinas y Zn – C, éstos son recuperados generalmente en forma de Mn_2O_3 y MnO_2 en fases cristalinas cúbicas y amorfas, respectivamente, cuyas áreas superficiales pueden alcanzar los $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Gallegos et al., 2013).

Otro método utilizado para recuperar los iones presentes de Mn en una solución lixivante es mediante la precipitación selectiva. Esta técnica consiste en la aplicación de un compuesto que reaccionará con los iones haciendo que se precipiten en forma de óxidos. Se han reportado el uso de compuestos como el permanganato de potasio (KMnO_4) y el hidróxido de sodio (NaOH) para dicho fin (Gallegos et al., 2013, 2017). Los óxidos recuperados por KMnO_4 se componen de MnO_2 , $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ y Mn_2O_4 de estructuras cristalinas amorfas y cúbicas respectivamente (Gallegos et al., 2013); su área superficial puede estar entre $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Gallegos et al., 2013, 2017). Por otro lado, con la precipitación por NaOH se recuperan en conjunto óxidos de Mn y Zn en forma de ZnO , ZnMnO_3 , Mn_2O_3 y $\lambda\text{-MnO}_2$ [80]. Estos catalizadores sintetizados por KMnO_4 y

NaOH cuentan con morfologías y en algunos casos áreas similares (Gallegos et al., 2017). Se reporta que los catalizadores preparados por precipitación por $KMnO_4$, en comparación con los preparados por electrolisis y precipitación por NaOH, son los más activos para la oxidación de hidrocarburos como el n-heptano, etanol y tolueno, debido a que poseen una mayor área superficial (como se vio antes) y selectividad; en este sentido, presentan una mayor conversión hacia CO_2 y evitan en mayor medida la formación de subproductos como acetaldehído, además de presentar mayor cantidad de óxidos de manganeso de alta valencia y de estructura amorfa (Gallegos et al., 2013).

Algo que resaltar de los procedimientos previamente mencionados son los altos niveles de pureza con los que son obtenidos los MnO_x con estados de oxidación III y IV y con estructuras cristalinas amorfas que, como se ha informado, son propiedades de gran interés catalítico. Sin embargo, las áreas superficiales de estos óxidos no superan los $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y no se encontraron estudios en los que se busquen métodos para potenciar esta propiedad y obtener de esta manera un catalizador de mayor interés. Llama la atención el hecho de que no se reporten procedimientos como los descritos antes con el cátodo de otro tipo de baterías que contienen cantidades importantes de Mn y otros metales de transición.

Se han realizado avances respecto al desarrollo de catalizadores soportados, estos se preparan mediante el método de impregnación húmeda que consiste en utilizar los MnO_x recuperados del cátodo de baterías y depositarlos sobre un material poroso de alta área superficial ($>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Hoseini et al., 2019). Se ha estudiado a las alúminas como soportes para estos óxidos. Éstas se caracterizan por poseer áreas superficiales desde $\sim 140.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Hoseini et al., 2019). Usualmente, la superficie de este tipo de catalizadores soportados está formada por partículas esféricas y la presencia de una gran cantidad de poros (Apéndice O). Llama la atención

que el efecto de sinterización sobre este tipo de catalizadores, (debido a la alta temperatura durante la calcinación) es mínimo, y que el área superficial se ve afectada en mayor medida por la carga excesiva de los óxidos sobre el soporte, debido a la acumulación de partículas en la superficie del catalizador y bloqueo de poros. Al igual que con otros metales de transición (mencionados en la sección anterior), parece existir un efecto sinérgico entre la alúmina y los MnO_x impregnados que permite una mayor movilidad de las especie de oxígeno activas (Hoseini et al., 2019). Se informa que este tipo de catalizadores tiene una actividad catalítica similar a catalizadores de MnO_x puros para la oxidación de benceno, tolueno y xileno alcanzando eficiencias de 97, 99 y 74%, respectivamente, en la combustión por plasma entre 9 ~ 11 kV cuando la carga de MnO_x es cercana al 10% (Hoseini et al., 2019). No se encontró información respecto a la posible impregnación de metales recuperados del cátodo de otros tipos de baterías diferentes a las alcalinas sobre la alúmina.

Por otro lado, soportes como los silicatos mesoporosos (SBA – 16) han sido utilizados para la impregnación de MnO_x y otros metales de transición provenientes del cátodo de baterías de iones de litio (Guo et al., 2021). Estos se caracterizan por componerse principalmente de Mn₃O₄, Mn₂O₃ y bajas concentraciones de óxidos de Cu, Co y Ni; además de áreas superficiales cercanos a los 76.3 m².g⁻¹ (Guo et al., 2021). Se puede suponer que, por la naturaleza del silicato, puede ocurrir un fenómeno parecido a cuando se utiliza un soporte de alúmina, donde un exceso en la impregnación disminuye el área superficial del catalizador (Guo et al., 2021). No se menciona la existencia de un posible efecto sinérgico entre el soporte y los compuestos activos que permita una mayor movilidad del oxígeno en la superficie del catalizador.

Otros métodos que se han utilizado para la síntesis de catalizadores con metales recuperados del cátodo de baterías son los métodos hidrotérmico y coprecipitación. Estos son métodos de preparación muy similares que se basan en la aplicación de un compuesto que precipita

los óxidos recuperados del cátodo de baterías que se encuentran en una solución de agua desionizada y se diferencian en que el método hidrotérmico hace uso de un tratamiento térmico a las solución durante un tiempo antes de realizar la precipitación (Guo et al., 2021). Se ha hecho uso de di-hidrato de ácido oxálico para la preparación de catalizadores con estos métodos con metales recuperados del cátodo de baterías de iones de litio, estos catalizadores se componen de principalmente de Mn₃O₄, Mn₂O₃, Mn₅O₈ y poseen concentraciones menores de CoMn₂O₄ NiCO₂O₄, Cu_{1.2}Mn_{1.8}O₄ (Guo et al., 2021). Los catalizadores preparados por métodos hidrotermales poseen mayores áreas superficiales (44.7 m²·g⁻¹) que los preparados por coprecipitación (35.679 m²·g⁻¹). De igual manera la técnica hidrotermal permite una mayor concentración de MnO_x y de óxidos de Co, Cu, Ni (Guo et al., 2021).

Se han comparado las características de las técnicas de preparación de catalizadores con los metales recuperados de baterías de iones de litio (coprecipitado, impregnación sobre silicatos porosos e hidrotérmico). Se ha encontrado que existe una mayor concentración de compuestos activos (óxidos de Co, Cu, Mn, Ni) y una mayor relación molar de oxígeno adsorbido y de red en los catalizadores preparados por las técnicas de coprecipitación e hidrotérmico (véase Apéndice P). Los catalizadores impregnados sobre silicatos por su parte poseen mayores áreas superficiales que éstos (Apéndice P). Respecto a la actividad catalítica, los catalizadores preparados por la ruta hidrotermal son los más activos para la oxidación de 1-metoxi-2-propanol con T_{50%} y T_{90%} (temperaturas cuando las conversiones se acercan al 50 y 90%). de 181 y 218°C, respectivamente. Resulta interesante que los catalizadores preparados por impregnación sobre silicatos porosos son los que peor rendimiento presentan con T_{50%} y T_{90%} de 192 y 256°C, respectivamente. Este resultado es interesante y muestra que un catalizador que posea una elevada área superficial puede

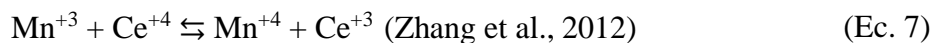
mostrar un mal desempeño catalítico, si no posee las cantidades adecuadas de oxígeno y óxidos metálicos activos (Z. Chen et al., 2016; Y. Liu et al., 2013; Ye et al., 2018).

El método sol gel ha sido utilizado para la preparación de perovskitas de múltiples óxidos recuperados de baterías de iones de litio utilizando complejos de gadolinio (Guo, Liu, et al., 2020) y lantano (Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019). Estos catalizadores se componen principalmente de GdMnO₃, GdMn₂O₅ y LaMnO₃. Las perovskitas de lantano, en especial, se caracterizan por poseer mayores concentraciones de MnO_x con valencias Mn⁺⁴ / Mn⁺³, de especies activas de oxígeno adsorbidos y de red (O_{ads} / O_{latt}) y áreas superficiales que las de gadolinio (Apéndices P y Q). Sin embargo, estas últimas poseen mayor diversidad y concentraciones de otros óxidos metálicos de alta valencia (Co, Cu y Ni). Una desventaja que poseen las perovskitas de gadolinio respecto de las de lantano es una mayor concentración de Al en su superficie. Estos dos tipos de catalizadores han mostrado ser activos para la oxidación de tolueno. Las perovskitas de gadolinio muestran una mayor eficiencia para la combustión de tolueno ($T_{50\%} = 201$ y $T_{90\%} = 240$) que las de lantano ($T_{50\%} = 227$ y $T_{90\%} = 278^{\circ}\text{C}$) (Guo, Liu, et al., 2020), (Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019).

2.3.6. Procedimientos que mejoran las características de los catalizadores preparados a partir del cátodo de baterías

Dopajes. Dopajes hechos con Fe, Ce y Bi sobre catalizadores masivos de multioxidos potenciaron el aumento del área superficial y formación de estructuras porosas (Apéndice R). El ejemplo más sobresaliente es el paso de un catalizador de multioxidos de iones de litio sin dopaje de $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ con un dopaje de Fe al 5% p / p (Zhang et al., 2012). Sumado a ello, los dopajes mejoran el efecto sinérgico existente entre Cu, Co y Ni con el Mn lo que facilita aún más la movilidad del oxígeno y la formación de vacantes. La adición de óxidos de hierro (FeO_x) induce

a un aumento de la cantidad de Mn⁺⁴ al igual que el Ce que puede facilitar la formación de Mn⁺⁴ debido al proceso rédox de:



En el Apéndice R se puede observar cómo los dopantes de Fe₂O₃, CeO₂ y Bi₂O₃ enriquecieron la superficie de catalizadores multióxidos con una mayor cantidad de MnO_x de alta valencia (Mn⁺⁴, Mn⁺³) y especies activas de oxígeno adsorbidos y de red (O_{ads} / O_{latt}) En comparación con los catalizadores sin dopaje, análisis XRD (difracción de rayos X) han mostrado que la intensidad de los picos de los difractogramas disminuye después de introducir Fe₂O₃, CeO₂ y Bi₂O₃ lo que indica que la introducción de dopantes metálicos da lugar a la formación de estructuras cristalinas amorfas que mejora el rendimiento catalítico mediante la formación de vacantes de oxígeno (Du et al., 2018). Los catalizadores que mostraron mejores propiedades fueron aquellos dopados con Fe-5%, Bi-15% y Ce-10%, destacándose el primero (Zhao et al., 2019). Por lo tanto, la modificación por dopantes metálicos puede mejorar notablemente las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de óxidos mixtos de cátodo de baterías y conducir a la mejora de la actividad de oxidación.

Efecto del tratamiento con ácido. Los catalizadores de óxidos mixtos recuperados del cátodo de baterías de iones de litio sintetizados por el método sol gel poseen una gran cantidad de vacantes de oxígeno que pueden ser enriquecidas usando cierta concentración de ácido nítrico (Guo, Liu, et al., 2020). Por otro lado, luego del tratamiento con ácido nítrico se promueve la oxidación de especies Mn⁺² → Mn⁺³ y Mn⁺³ → Mn⁺⁴ debido a la transferencia de electrones entre Mn⁺⁴ con Ni⁺² y Co⁺². El efecto de dicho procedimiento se puede observar en el Apéndice Q. Sumado a ello, el “lavado” con ácido nítrico limpia la superficie de los catalizadores otorgándoles un pequeño aporte al área superficial (Guo, Liu, et al., 2020).

Para finalizar, luego de analizar los resultados de distintos estudios que incluyen catalizadores sintetizados a partir de cátodo de baterías alcalinas, Zn-C y iones de litio y, tomando como referente la combustión de tolueno, se ha encontrado que existe una mayor actividad catalítica en los catalizadores basados en los componentes de las baterías de litio. Esto puede deberse a su composición pues estos catalizadores tienen una mayor concentración de metales de transición como el Mn, Co, Cu, Ni y Cu, mientras que en las baterías alcalinas los metales de transición más relevantes son el Mn y el Fe. Por lo que, se puede suponer que una mayor presencia de óxidos metálicos de transición y las propiedades transferidas al catalizador por estos hacen que exista una mayor actividad para la oxidación de COV.

2.3.7. Vacíos experimentales a nivel general

De manera general, se detecta un vacío de conocimiento en la realización de un análisis profundo en la naturaleza y comportamiento de los catalizadores, si bien se mencionan una serie de procesos que mejoran las características morfológicas y fisicoquímicas de estos catalizadores frente a la oxidación de distintos hidrocarburos, no hay evidencia de un estudio más profundo que esté vinculado a la cinética y los mecanismos de reacción implicados durante los procesos de combustión. De igual manera, no se encuentra información de un desarrollo experimental que deje en evidencia la posible existencia de limitaciones de transferencia de masa en los catalizadores sintetizados. Otro aspecto para tener en cuenta es que, por lo general, los distintos grupos de investigación centraron su atención en los hidrocarburos aromáticos dejando a un lado los alcanos que provocan una alta contaminación ambiental como el metano (Espinosa Lobo & Reyes Monsalve, 2018). Agregado a ello, no se encontró un desarrollo de pruebas piloto de catalizadores de MnO_x recuperados de cátodos de baterías gastadas para una posible utilización a nivel industrial.

3. Conclusiones

A nivel mundial se generan millones de toneladas de desechos provenientes de la industria minera y del acero, al igual que desechos electrónicos cada año. Entre estos, se encuentran las menas de manganeso de baja ley, lodos pirometalúrgicos y baterías alcalinas, Zn-C y iones de litio que son un tipo de desecho especial debido a que contienen cantidades importantes de manganeso y otros metales. Es debido a esto y a su impacto sobre el ambiente que es necesaria la aplicación de técnicas de reciclaje con las cuales se puedan recuperar estos tipos de materiales para su reutilización.

Las técnicas de reciclaje utilizadas para recuperación de óxidos de manganeso proveniente de desecho son: la hidrometalurgia, pirometalurgia y biohidrometalurgia. Esta última ha tomado una creciente relevancia en los últimos años por su bajo costo y menor contaminación. Sin embargo, esta técnica además de requerir instalaciones complejas posee bajas eficiencias en comparación con las otras técnicas de reciclaje mencionadas.

Los usos que se le han dado a los MnO_x recuperados del cátodo de baterías respecto a procesos catalíticos para la oxidación de COV ha sido la síntesis de distintos tipos de catalizadores, en los que se destacan por ser los compuestos activos para dichas reacciones de combustión. Entre los catalizadores preparados se encuentra la utilización del mismo cátodo de batería, hasta catalizadores preparados a partir de los óxidos extraídos de estos. Óxidos metálicos como el Fe y Co, Cu, Fe, Ni presentes en el cátodo de baterías alcalinas, Zn – C y iones de litio, respectivamente, han demostrado mejorar las propiedades fisicoquímicas de distintos tipos de catalizadores debido a que la presencia de estos permite desde la formación de mayores áreas superficiales, hasta mejorar la concentración de MnO_x y movilidad de especies activas de oxígeno en la superficie de los catalizadores. Se ha demostrado que los distintos métodos de preparación tienen un gran

impacto sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, entre las que se resaltan los métodos hidrotérmico e impregnación. Procesos adicionales a los métodos de preparación como el dopaje con Fe, Ce y Bi y el lavado con ácido nítrico, mejoran aún más las propiedades que definen la actividad catalítica.

4. Recomendaciones

Las bases de datos de donde se extraiga la información pertinente al tema de investigación seleccionado deben ser de suma confianza. Sitios como ScienceDirect, Springer, Nature, Oxford Academic, Sage, Taylor & Francis, Proquest Central y Ebsco Host cuentan con acceso a millones de publicaciones científicas de todo el mundo que pueden ayudar al desarrollo de trabajos de revisión.

Para realizar una revisión de literatura, es necesario el planteamiento de una metodología con una serie de pasos lógicos que permitan establecer un orden que facilite la búsqueda de información. Con ella se podrá decidir las fuentes de donde se quiera consultar la información, las secuencias de búsqueda que se deseen realizar por medio del uso de palabras clave y criterios de filtrado que permitan seleccionar la información más actual y directamente relacionada al tema de interés. El planteamiento de un algoritmo puede servir como una guía que contenga los pasos a seguir para el desarrollo de la metodología.

Durante las secuencias de búsqueda de información, es posible que se encuentren grandes cantidades de información en las que, según la subjetividad del investigador le pueda representar una dificultad en su búsqueda de literatura. Páginas de código libre como www.connectedpapers.com permiten mediante el uso de un artículo de referencia la búsqueda de

artículos con las conexiones más sólidas, en otras palabras, muestra los trabajos que tengan la mayor similitud. Esta estrategia permite reducir una posible búsqueda de tal vez cientos o miles de resultados a unas cuantas decenas.

Referencia Bibliográficas

- Acharya, C., Kar, R. N., & Sukla, L. B. (2002). Bioleaching of Low Grade Manganese Ore with *Penicillium citrinum*. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2(3), 197–204.
- Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M. D., & Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. En *Waste Management* (Vol. 45, pp. 420–433). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>
- Arena, F., Trunfio, G., Negro, J., & Spadaro, L. (2008). Optimization of the MnCeO_x system for the catalytic wet oxidation of phenol with oxygen (CWAO). *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1–2), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.020>
- Arnold, E. W., & Sundaresan, S. (1987). The role of lattice oxygen in the dynamic behavior of oxide catalysts. *Chemical Engineering Communications*, 58(1–6), 213–230. <https://doi.org/10.1080/00986448708911969>
- Baldi, M., Escribano, V. S., Amores, J. M. G., Milella, F., & Busca, G. (1998). Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(3), L175–L182. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00013-7)
- Baldi, M., Finocchio, E., Milella, F., & Busca, G. (1998). Catalytic combustion of C₃ hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 43–51. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00061-1)
- Baldovino-Medrano, V. G., Kartheuser, B., & Gaigneaux, E. M. (2019). Production and testing of technical catalysts based on MnO₂ for the abatement of aromatic volatile compounds at the

- laboratory and pilot plant scales. *Catalysis Today*, 338(November 2018), 81–92.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.029>
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (1999). *Metalurgia extractiva. Vol. I: Fundamentos* (Síntesis). [https://www.sintesis.com/química_básica-140/metalurgia extractiva. vol. i%3A fundamentos-ebook-1094.html](https://www.sintesis.com/química_básica-140/metalurgia_extractiva_vol_i%3A_fundamentos-ebook-1094.html)
- Bartolozzi, M. (1990). The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature. *Resources, Conservation and Recycling*, 4(3), 233–240.
[https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90004-N](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90004-N)
- Belardi, G., Lavecchia, R., Medici, F., & Piga, L. (2012). Thermal treatment for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. *Waste Management*, 32(10), 1945–1951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.008>
- Belardi, G., Medici, F., & Piga, L. (2014). Influence of gaseous atmosphere during a thermal process for recovery of manganese and zinc from spent batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 1290–1298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.064>
- Bertinchamps, F., Grégoire, C., & Gaigneaux, E. M. (2006). Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics. Part I: Identification of the optimal main active phases and supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1–2), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.011>
- Blasin-Aubé, V., Belkouch, J., & Monceaux, L. (2003). General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst - Influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(2), 175–186. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00302-](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00302-8)

- Buzatu, T., Popescu, G., Birloaga, I., & Sâceanu, S. (2013). Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste Management*, 33(3), 699–705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.005>
- Carney, J. R., Dillon, B. R., & Thomas, S. P. (2016). Recent Advances of Manganese Catalysis for Organic Synthesis. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(23), 3912–3929. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600018>
- Casas, A., Saldarriaga, J., & Betancur, A. (2009). Obtención de manganeso a partir de residuos mineros por medio de bio-oxidación fúngica. *Investigaciones Aplicadas*, 3(2), 21–29. <https://www.researchgate.net/publication/44215332>
- Castro, A., & Sad, M. (2014). *Fundamentos de catálisis heterogénea* (UNL). https://uids-primo.hosted.exlibrisgroup.com/primo-explore/fulldisplay?docid=TN_cdi_elibro_books_ELB78498&context=PC&vid=UIDS&lang=es_CO&search_scope=uids_completo&adaptor=primo_central_multiple_fe&tab=uids_tab&query=any,contains,Catálisis heterogénea Fund
- Cellier, C., Ruaux, V., Lahousse, C., Grange, P., & Gaigneaux, E. M. (2006). Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature. *Catalysis Today*, 117(1–3), 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.033>
- Chen, J., Arandiyán, H., Gao, X., & Li, J. (2015). Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion. En *Catalysis Surveys from Asia* (Vol. 19, Número 3, pp. 140–171). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9191-5>
- Chen, Z., Wang, S., Liu, W., Gao, X., Gao, D., Wang, M., & Wang, S. (2016). Morphology-dependent performance of Co₃O₄ via facile and controllable synthesis for methane

- combustion. *Applied Catalysis A: General*, 525, 94–102.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.009>
- Curia, M. V. (2010). *Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V* [Universidad Nacional de la plata]. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2681>
- D'alessandro, O., Thomas, H. J., & Sambeth, J. E. (2012). An analysis of the first steps of phenol adsorption-oxidation over coprecipitated Mn-Ce catalysts: A DRIFTS study. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 107(2), 295–309. <https://doi.org/10.1007/s11144-012-0470-0>
- Das, A. P., & Ghosh, S. (2018). Biobleaching of Manganese from mining waste materials. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2381–2390. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.459>
- de Oliveira Demarco, J., Stefanello Cadore, J., da Silveira de Oliveira, F., Hiromitsu Tanabe, E., & Assumpção Bertuol, D. (2019). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids. *Hydrometallurgy*, 190(May), 105169.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>
- Du, X., Li, C., Zhao, L., Zhang, J., Gao, L., Sheng, J., Yi, Y., Chen, J., & Zeng, G. (2018). Promotional removal of HCHO from simulated flue gas over Mn-Fe oxides modified activated coke. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 37–48.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.034>
- Duby, P. F. (2005). Metallurgy, Extractive. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.0524201804210225.a01.pub2>

- Dwivedi, D., Randhawa, N. S., Saroj, S., & Jana, R. K. (2017). An Overview of Manganese Recovery by Hydro and Pyro-Metallurgical Routes. En *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* (Vol. 98, Número 1, pp. 147–154). Springer India. <https://doi.org/10.1007/s40033-016-0119-7>
- Emsley, J. (2002). Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements by John Emsley. En *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)* (Número 11). Oxford University. <https://books.google.com.co/books?id=j-Xu07p3cKwC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- EPBA. (2017). The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by Batteries Directive 2006/66/EC. *European Portable Battery Association*. <https://www.epbaeurope.net/wp-content/uploads/2017/03/Report-on-the-portable-battery-collection-rates-Update-Dec-16-full-version-FINAL.pdf>
- Espinosa Lobo, C. B., & Reyes Monsalve, M. J. (2018). *Estudio del uso de polvo de baterías zinc-carbono gastadas que contienen dióxido de manganeso como catalizadores de combustión de metano*. Universidad Industrial de Santander.
- Everett, D. H. (2012). Heterogeneous catalysis. En *Nature* (Vol. 275, Número 5680, p. 570). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1038/275570b0>
- Farzana, R., Rajarao, R., Hassan, K., Behera, P. R., & Sahajwalla, V. (2018). Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *Journal of Cleaner Production*, 196, 478–488. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.055>
- Ferella, F., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2008). Process for the recycling of alkaline and zinc-

- carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 183(2), 805–811.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>
- Fisher, K., Wallen, E., Laenen, P., & Collins, M. (2006). Battery Waste Management Life Cycle Assessment. *Environmental Resources Management*, 56–58.
<https://www.epbaeurope.net/techdoc/battery-waste-management-life-cycle-assessment/>
- Forti, V., Baldé, C. P., Kuehr, R., & Bel, G. (2020). *The Global E-waste Monitor 2020* (Número July). United Nations University / United Nations Institute for Training and Research, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association.
<http://ewastemonitor.info/>
- Gallegos, M. V., Falco, L. R., Peluso, M. A., Sambeth, J. E., & Thomas, H. J. (2013). Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination. *Waste Management*, 33(6), 1483–1490.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.006>
- Gallegos, M. V., Peluso, M. A., Finocchio, E., Thomas, H. J., Busca, G., & Sambeth, J. E. (2017). Removal of VOCs by catalytic process. A study of MnZnO composites synthesized from waste alkaline and Zn/C batteries. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1099–1111.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.001>
- Gandhe, A. R., Rebello, J. S., Figueiredo, J. L., & Fernandes, J. B. (2007). Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1–2), 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.017>
- Ghosh, S., & Das, A. P. (2017). Biobleaching of manganese from mining waste residues using *Acinetobacter* sp. . *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(2), 77–83.

<https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1332847>

Gordon Betts, J., DeSaix, P., Johnson, E., Johnson, J. E., & Korol, O. (2017). *Anatomy and physiology* (OpenStax C). <https://www.worldcat.org/title/anatomy-and-physiology/oclc/1001472383>

Guo, M., Li, K., Liu, L., Zhang, H., Guo, W., Hu, X., Meng, X., Jia, J., & Sun, T. (2019). Manganese-based multi-oxide derived from spent ternary lithium-ions batteries as high-efficient catalyst for VOCs oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 380, 120905. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120905>

Guo, M., Li, K., Liu, L., Zhang, H., Hu, X., Min, X., Jia, J., & Sun, T. (2019). Resource utilization of spent ternary lithium-ions batteries: Synthesis of highly active manganese-based perovskite catalyst for toluene oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.06.012>

Guo, M., Li, K., Zhang, H., Min, X., Liang, J., Hu, X., Guo, W., Jia, J., & Sun, T. (2020). Promotional removal of oxygenated VOC over manganese-based multi oxides from spent lithium-ions manganate batteries: Modification with Fe, Bi and Ce dopants. *Science of the Total Environment*, 740, 139951. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139951>

Guo, M., Liu, L., Gu, J., Zhang, H., Min, X., Liang, J., Jia, J., Li, K., & Sun, T. (2020). Catalytic performance improvement of VOCs oxidation over MnO_x and GdMnO₃ composite oxides from spent lithium-ion batteries: Effect of acid treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, to be published. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.015>

Guo, M., Wang, X., Liu, L., Min, X., Hu, X., Guo, W., Zhu, N., Jia, J., Sun, T., & Li, K. (2021). Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries and their application in

- preparing multi-metal oxides for the removal of oxygenated VOCs: Effect of synthetic methods. *Environmental Research*, 193(August 2020), 110563. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110563>
- Hariprasad, D., Dash, B., Ghosh, M., & Anand, S. (2009). Mn recovery from medium grade ore using a waste cellulosic reductant. *Indian Journal of Chemical Technology*, 16(4), 322–327.
- Hoseini, S., Rahemi, N., Allahyari, S., & Tasbihi, M. (2019). Application of plasma technology in the removal of volatile organic compounds (BTX) using manganese oxide nano-catalysts synthesized from spent batteries. *Journal of Cleaner Production*, 232, 1134–1147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.227>
- Hoseini, S., Rahemi, N., Allahyari, S., Tasbihi, M., & Gharehabani, E. (2020). Effect of hydrometallurgical process parameters on the Mn₂O₃ nano catalysts derived from spent batteries used in the plasma catalytic oxidation of BTX. *Advanced Powder Technology*, 31(10), 4187–4196. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.08.026>
- Ippolito, N. M., Belardi, G., Medici, F., & Piga, L. (2016). Utilization of automotive shredder residues in a thermal process for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. *Waste Management*, 51, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.033>
- Işıldar, A., Rene, E. R., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. L. (2018). Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 135, 296–312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>
- Joulié, M., Laucournet, R., & Billy, E. (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries.

- Journal of Power Sources*, 247, 551–555. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>
- Koppmann, R. (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. En *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (Ralf Koppm). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470988657>
- Krämer, M., Schmidt, T., Stöwe, K., & Maier, W. F. (2006). Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 302(2), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.018>
- Lahousse, C., Bernier, A., Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., & Delmon, B. (1997). Activity of manganese dioxides towards VOC total oxidation in relation with their crystallographic characteristics. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 110, 777–785. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)81040-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)81040-3)
- Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., & Verykios, X. (1998). Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC removal catalyst: Comparison with a noble metal catalyst. *Journal of Catalysis*, 178(1), 214–225. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2148>
- Leguía Norte, A. (2018). *Manganeso Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035*. http://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Datos/mercado-inter/Productos4_Manganeso_13DIC2018.pdf
- Li, Yi, Zhang, X., He, H., Yu, Y., Yuan, T., Tian, Z., Wang, J., & Li, Y. (2009). Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over Ag/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.029>

- Li, Yunqing, & Xi, G. (2005). The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn batteries in HCl. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1–3), 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.024>
- Lin, T., Yu, L., Sun, M., Cheng, G., Lan, B., & Fu, Z. (2016). Mesoporous α -MnO₂ microspheres with high specific surface area: Controlled synthesis and catalytic activities. *Chemical Engineering Journal*, 286, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.024>
- Liu, L., Zhang, H., Jia, J., Sun, T., & Sun, M. (2018). Direct Molten Polymerization Synthesis of Highly Active Samarium Manganese Perovskites with Different Morphologies for VOC Removal. *Inorganic Chemistry*, 57(14), 8451–8457. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01125>
- Liu, Y., Dai, H., Deng, J., Zhang, L., Zhao, Z., Li, X., Wang, Y., Xie, S., Yang, H., & Guo, G. (2013). Controlled generation of uniform spherical LaMnO₃, LaCoO₃, Mn₂O₃, and Co₃O₄ nanoparticles and their high catalytic performance for carbon monoxide and toluene oxidation. *Inorganic Chemistry*, 52(15), 8665–8676. <https://doi.org/10.1021/ic400832h>
- Londoño, O. L., Maldonado, L. F., & Calderón, L. C. (2016). Guía para construir estados del arte. En *International Corporation of Networks of Knowledge (ICONK)*. International Corporation of Network of Knowledge.
- Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., Pârvulescu, V. I., Pârvulescu, V., Cojocaru, B., Cadigan, C., Richards, R., Daly, H., & Hardacre, C. (2011). In situ study of ozone and hybrid plasma Ag-Al catalysts for the oxidation of toluene: Evidence of the nature of the active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1–2), 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.025>

- Mars, P., & van Krevelen, D. W. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, 41–59. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4)
- Maryam Sadeghi, S., Jesus, J., & Soares, H. M. V. M. (2020). A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *Waste Management*, 113, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.049>
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J. L., Charbonnier, P., Blais, J. F., & Simonnot, M. O. (2017). Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing. *Journal of Cleaner Production*, 168, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.003>
- Mohanty, S., Ghosh, S., Nayak, S., & Das, A. P. (2017). Bioleaching of manganese by *Aspergillus* sp. isolated from mining deposits. *Chemosphere*, 172, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.136>
- Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Brodersen, J., Hylander, L. D., & Bhattacharya, P. (2004). Mercury in waste in the European Union: Sources, disposal methods and risks. *Resources, Conservation and Recycling*, 42(2), 155–182. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.02.009>
- O'Malley, A., & Hodnett, B. K. (1999). The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation. *Catalysis Today*, 54(1), 31–38. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00166-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00166-2)
- Pakarinen, J. (2006). Production of Manganese by Electrolysis. *Thermo Kinet pheno hydrome pro Espoo*.

- Park, Y. K., Kim, M. K., Jung, S. C., Shim, W. G., Jang, S. H., & Kim, S. C. (2020). Effect of calcination temperature on properties of waste alkaline battery-based catalysts for deep oxidation of toluene and o-xylene. *Energy and Environment*, 0(0), 1–13. <https://doi.org/10.1177/0958305X20932551>
- Park, Y. K., Song, H., Kim, M. K., Jung, S. C., Jung, H. Y., & Kim, S. C. (2021). Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123929. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123929>
- Petrucci, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D., & Bissonnette, C. (2011). Química General Principios y aplicaciones modernas Décima Edición. En *Química General* (PEARSON ED).
- Punniyamurthy, T., Velusamy, S., & Iqbal, J. (2005). Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. En *Chemical Reviews* (Vol. 105, Número 6, pp. 2329–2363). <https://doi.org/10.1021/cr050523v>
- Reidies, A. H. (2000). Manganese Compounds. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_123
- Retnaningrum, E., & Wilopo, W. (2019). Pyrolusite bioleaching by an indigenous Acidithiobacillus sp KL3 isolated from an indonesian sulfurous river sediment. *Indonesian Journal of Chemistry*, 19(3), 712–719. <https://doi.org/10.22146/ijc.38898>
- Rodrigues, T. B., & Silva, A. E. T. (2016). Molecular diversity of environmental prokaryotes. En *Molecular Diversity of Environmental Prokaryotes* (CRC Press). <https://doi.org/10.1201/9781315381909>

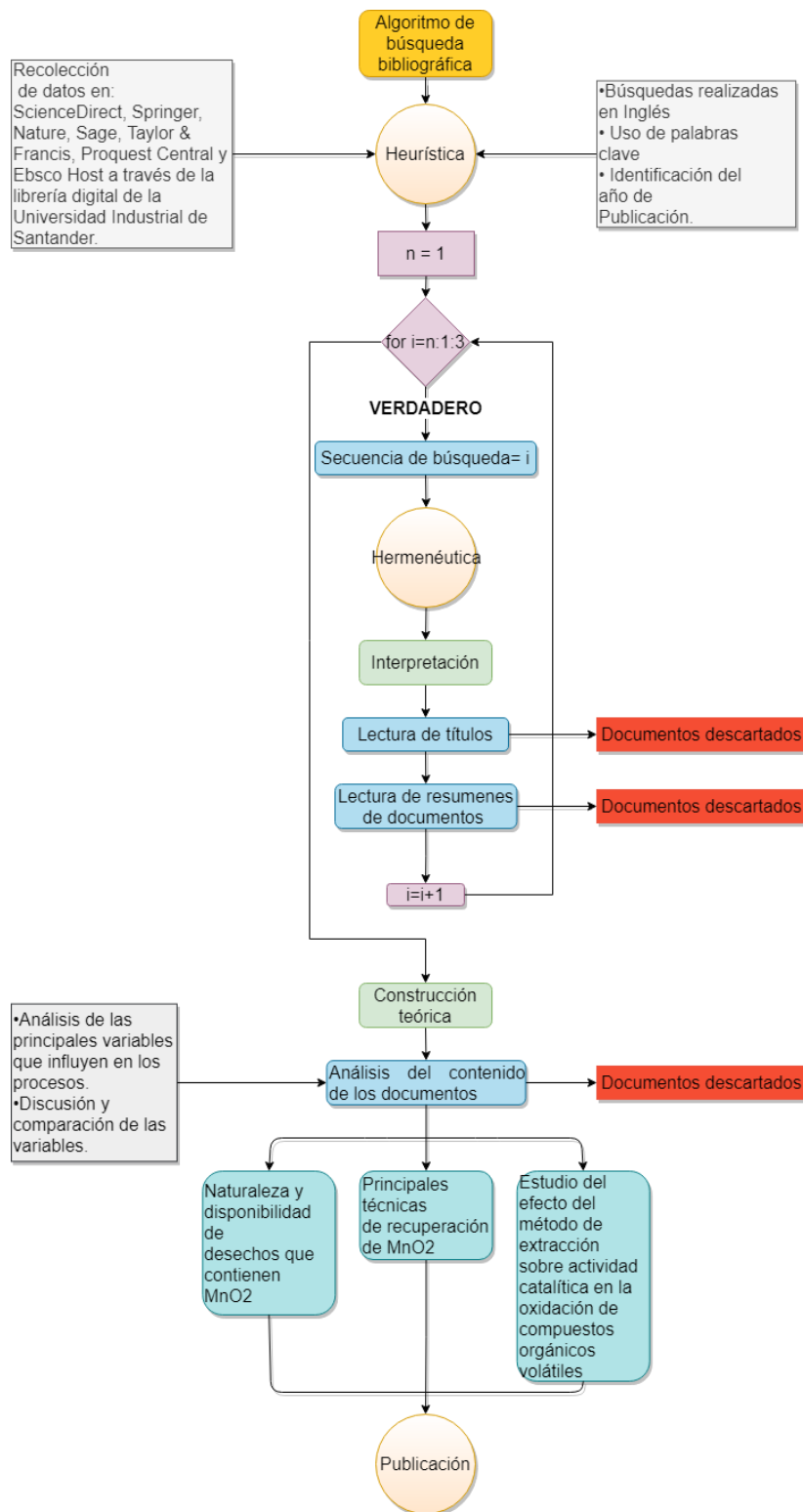
- Sadeghabad, M. S., Bahaloo-Horeh, N., & Mousavi, S. M. (2019). Using bacterial culture supernatant for extraction of manganese and zinc from waste alkaline button-cell batteries. *Hydrometallurgy*, *188*, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.003>
- Santos, V. P., Carabineiro, S. A. C., Tavares, P. B., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2010). Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*(1–2), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.020>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy*, *97*(3–4), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- Spivey, J. J., & Butt, J. B. (1992). Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds. *Catalysis Today*, *11*(4), 465–500. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80039-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80039-P)
- Stott T, B. H., & Professor of Physical Chemistry, A. (1925). A theory of the catalytic surface. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, *108*(745), 105–111. <https://doi.org/10.1098/rspa.1925.0061>
- Sukla, L. B. B., & Behera, S. K. (2012). Kinetics study for lateritic Chromite overburden leaching by organic (oxalic) acid. *Elixir Pollution*, *53*, 11890–11893. <https://www.researchgate.net/publication/233843713>
- Suzette M. Kimball. (2020). Mineral Commodity Summaries 2020. En (*U.S. Geological Survey*). <https://doi.org/10.3133/MCS2020>

- Szwarc, M. (1948). The C-H bond energy in toluene and xylenes. *The Journal of Chemical Physics*, 16(2), 128–136. <https://doi.org/10.1063/1.1746794>
- Tony, C. (2011). *Mineral Commodity Report 7. Manganese*.
- Vallero, D. A., & Blight, G. (2019). Mine Waste: A Brief Overview of Origins, Quantities, and Methods of Storage. En *Waste* (pp. 129–151). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815060-3.00006-2>
- Vu, V. H., Belkouch, J., Ould-Dris, A., & Taouk, B. (2008). Catalytic oxidation of volatile organic compounds on manganese and copper oxides supported on titania. *AIChE Journal*, 54(6), 1585–1591. <https://doi.org/10.1002/aic.11482>
- Wang, X., Liu, Y., Zhang, Y., Zhang, T., Chang, H., Zhang, Y., & Jiang, L. (2018). Structural requirements of manganese oxides for methane oxidation: XAS spectroscopy and transition-state studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 229, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.007>
- Wang, X., Zhao, W., Wu, X., Zhang, T., Liu, Y., Zhang, K., Xiao, Y., & Jiang, L. (2017). Total oxidation of benzene over ACo₂O₄ (A = Cu, Ni and Mn) catalysts: In situ DRIFTS account for understanding the reaction mechanism. *Applied Surface Science*, 426, 1198–1205. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.269>
- Ye, Z., Giraudon, J. M., Nuns, N., Simon, P., De Geyter, N., Morent, R., & Lamonier, J. F. (2018). Influence of the preparation method on the activity of copper-manganese oxides for toluene total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.072>

- Zhang, C., Liu, F., Zhai, Y., Ariga, H., Yi, N., Liu, Y., Asakura, K., Flytzani-Stephanopoulos, M., & He, H. (2012). Alkali-Metal-Promoted Pt/TiO₂ Opens a More Efficient Pathway to Formaldehyde Oxidation at Ambient Temperatures. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(38), 9628–9632. <https://doi.org/10.1002/anie.201202034>
- Zhao, L., Zhang, Z., Li, Y., Leng, X., Zhang, T., Yuan, F., Niu, X., & Zhu, Y. (2019). Synthesis of CeMnO_x hollow microsphere with hierarchical structure and its excellent catalytic performance for toluene combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 502–512. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.005>

Apéndices

Apéndice A. Algoritmo utilizado como metodología de investigación



Apéndice B. Fuentes bibliográficas

ScienceDirect, Springer, Nature, Oxford Academic, Sage, Taylor & Francis, Proquest Central y Ebsco Host.

Apéndice C. Palabras claves utilizadas durante las secuencias de búsqueda bibliográfica.

Técnicas de recuperación reportadas para MnO _x de desechos.	Recovery methods for manganese from waste
	Recovery techniques for manganese oxides from residues
	MnO _x extraction from waste
Características de un catalizador basado en Manganese recuperado de desechos utilizado en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV).	Manganese oxide catalysts recovered from waste
	Battery powder-based catalysts for the oxidation of hydrocarbons
	"manganese oxides", "waste", "catalysts" & "VOCs"

Este programa permite realizar un gráfico basado en un artículo de referencia y mediante el análisis de más de 50 mil artículos selecciona aquellos con las conexiones más sólidas con el documento de origen, en otras palabras, muestra los trabajos que tengan la mayor similitud. A continuación, se muestra los resultados obtenidos para Guo y col (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019) que corresponde a uno de los tres artículos tomados como referencia que cumplían con todos los criterios exigidos para ser usados en la redacción del presente trabajo. La diferencia con los pasos propuestos en la metodología original es el uso de artículos de referencia en lugar de palabras claves como inicio para la búsqueda de información. Se obtuvo finalmente un total de 521 documentos de los cuales 401 y 120 pertenecen a las secciones dos y tres mencionadas antes respectivamente.

Apéndice E. Criterios aplicados a la lectura de resúmenes.

En la documentación vinculada a los métodos de recuperación de MnO_x se buscó aquellos en los que se menciona el tipo de desecho estudiado, el método de extracción empleado, las variables que fueron objeto de estudio y que afectaron el rendimiento del proceso. De igual manera en los artículos relacionados al conformado de catalizadores con MnO_x de desechos para la oxidación de COV se buscó aquellos en los que se mencionan el tipo de desecho estudiado y el método de extracción empleado, además del tipo de catalizador sintetizado y el hidrocarburo empleado durante las pruebas catalíticas.

Apéndice F. Criterios aplicados a la lectura completa de los artículos.

Para la sección de métodos de extracción de MnO_x se escogieron aquellos que estaban dirigidos directamente a la extracción de Mn de desechos, se dio prioridad a los artículos de revisión y en los que se observó el estudio del efecto causado por distintas variables y el cambio de estas en el rendimiento del proceso. Para la sección de catalizadores de MnO_x de desechos se tomaron aquellos que estudiaron como la composición de dicho material la técnica de recuperación empleada y las técnicas de síntesis de catalizadores alteraron las propiedades fisicoquímicas del catalizador final y por consiguiente su actividad catalítica frente de distintos hidrocarburos.

Apéndice G. Lista de los principales minerales que contiene manganeso. (Tony, 2011)

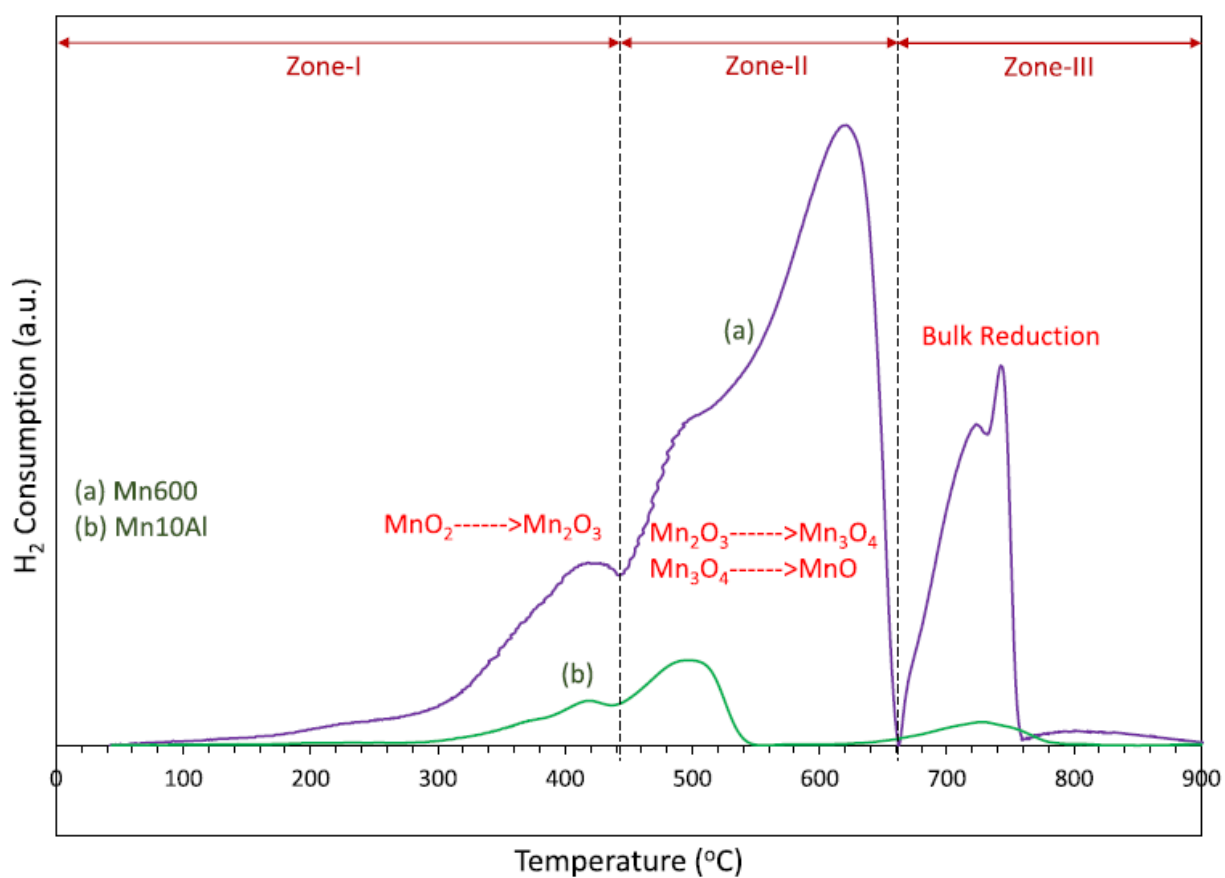
Mineral	Composición	% Mn
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72
Braunita	Mn ₂ Mn ₆ SiO ₁₂	66,6
Pirolusita	MnO ₂	63,2
Manganita	Mn ₂ O ₃ H ₂ O	62,5
Criptomelano	KMn ₈ O ₁₆	59,8
Romanequita	Ba MnMn ₅ O ₁₆ (OH) ₄	51,7
Rodocrosita	MnCO ₃	47,8
Bementita	Mn ₅ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₁₀	43,2
Rodonita	MnSiO ₃	41,9
Calcita de Manganeso	(Ca, Mn) CO ₃	35,4
Franklinita	(Fe, Mn, Zn) (Fe, Mn) ₂ O ₄	10 a 20
Wad	Mezcla hidratada de óxidos	Variable

Apéndice H. Trabajos de investigación sobre el uso de óxidos de Manganeso proveniente de baterías desechadas para la síntesis de catalizadores para la oxidación de COV.

Referencia	Técnica metalúrgica aplicada	Tipo de batería	Tipo de catalizador	COV
Guo y col (Guo, Li, Liu, Zhang, Hu, et al., 2019)	Hidrometalurgia	Iones de litio	Perovskitas	Tolueno
Guo y col (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019)	Hidrometalurgia	Iones de litio	Óxidos de Mn	Tolueno, formaldehído y estireno
Guo y col (Guo, Liu, et al., 2020)	Hidrometalurgia	Iones de litio	Perovskitas y óxidos de manganeso	Tolueno, 2-etoxi-etanol oxigenado
Guo y col (Guo, Li, et al., 2020)	Hidrometalurgia	Iones de litio	Óxidos de manganeso	Acetato de 1-metoxi-2-propilo (MPA)
Guo y col (Guo et al., 2021)	Hidrometalurgia	Iones de litio	Óxidos de manganeso	1-metoxi-2-propanol
Park y col (Park et al., 2020)	Ninguno	Alcalina	Masa negra cátodo de batería	Tolueno y o-xileno
Park y col (Park et al., 2021)	Hidrometalurgia	Alcalina	Masa negra cátodo de batería	Hexano, benceno, tolueno y o-xileno (HBTX)

Gallegos y col (Gallegos et al., 2013)	Biohidrometalurgia	Alcalinas y Zn / C	Óxidos de Mn	Etanol y heptano
Gallegos y col (Gallegos et al., 2017)	Biohidrometalurgia	Alcalinas y Zn / C	Óxidos de Mn	Etanol y tolueno.
Hoseini y col (Hoseini et al., 2019)	Hidrometalurgia	Alcalinas	Óxidos de Mn y óxidos de Mn soportados en alúmina	Benceno, tolueno & xileno (BTX)
Hoseini y col (Hoseini et al., 2020)	Hidrometalurgia	Alcalinas	Óxidos de Mn	Benceno, tolueno & xileno (BTX)

Apéndice I. Análisis TPR-H₂



(a) catalizador másico, (b) catalizador soportado. With permission from ©Elsevier.

Apéndice J. Efecto del Co y Ni sobre la superficie y composición de catalizadores basados en MnO_x recuperado del cátodo de baterías de iones de litio

MnO_x-M-350, catalizador preparado a base de cátodo de baterías de iones de litio. MnO_x, catalizador de óxidos de manganeso puros (Guo, Li, Liu, Zhang, Guo, et al., 2019). With permission from ©elsevier

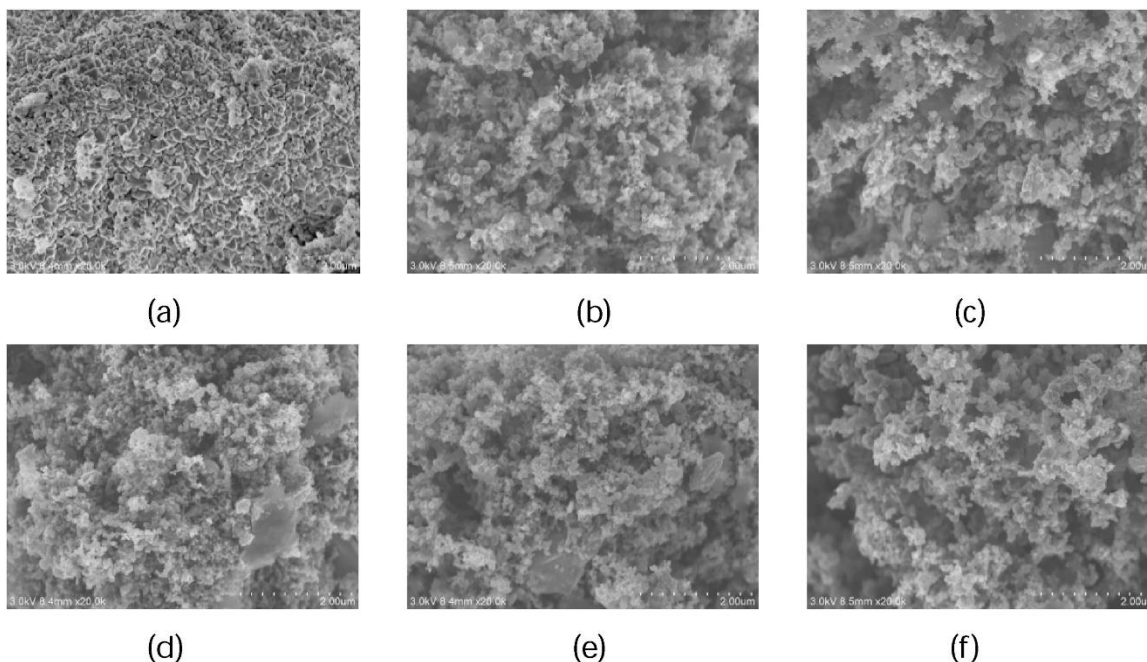
Samples	XPS (molar ratio)					S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Volume (cm ³ ·g ⁻¹)
	O _{latt} /O _{ads}	Co ³⁺ /Co ²⁺	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Ni ³⁺ /Ni ²⁺		
MnO _x -M-350	1.68	1.37	0.70	0.99	0.69	26.80	0.20
MnO _x -350	1.60	–	0.54	3.60	–	4.26	0.02

Apéndice K. Temperaturas de conversión para el tolueno y orto-xileno.

Catalyst	WB (300)	WB (400)	WB (500)	WB (600)
Toluene				
T ₅₀ (°C)	370	368	384	394
T ₉₀ (°C)	433	415	450	471
o-Xylene				
T ₅₀ (°C)	394	390	411	433
T ₉₀ (°C)	433	427	473	495

La nomenclatura utilizada para este tipo de catalizador es WB y el número que lo acompaña significa la temperatura a la que fue calcinado en [°C] (Park et al., 2020). *With permission from ©Energy & Environment*

Apéndice L. Cambio en la morfología superficial del catalizador de cátodo de batería alcalina con la lixiviación de distintos ácidos



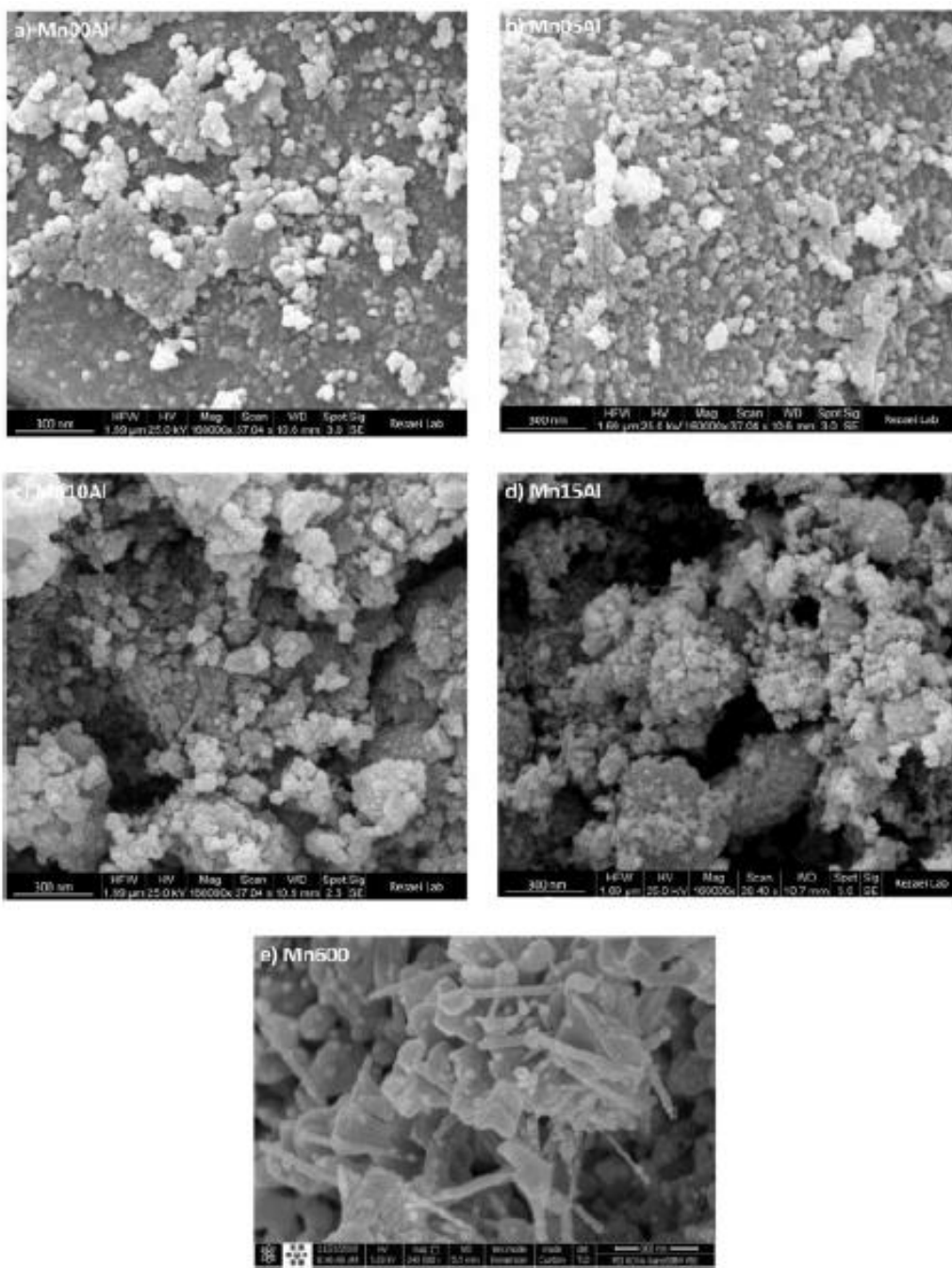
Imágenes tomadas por SEM para los catalizadores preparados con cátodo de baterías alcalinas luego de ser lixiviados con ácido (a) ninguno, (b) sulfúrico, (c) nítrico, (d) oxálico, (e) clorhídrico y (f) fosfórico (Park et al., 2021). *With permission from ©elsevier*

Apéndice M. Cambio en las propiedades superficiales del catalizador de cátodo de batería alcalina con la lixiviación de distintos ácidos.

Item	SB (400)	SSB (400)	NSB (400)	OSB (400)	HSB (400)	PSB (400)
BET surface area (m ² /g)	17.66	45.16	38.53	39.99	37.05	33.66
Pore volume (mL/g)	0.106	0.180	0.186	0.193	0.176	0.197

(SB) ninguno, (SSB) sulfúrico, (NSB) nítrico, (OSB) oxálico, (HSB) clorhídrico y (PSB) fosfórico [65]. *With permission from Elsevier*

Apéndice N. Imágenes tomadas por SEM de la morfología de catalizadores de MnO_x de baterías impregnados sobre alúmina a distintos porcentajes en peso



En número en medio de Mn y Al indica el porcentaje de MnO_x que fueron impregnados (Hoseini et al., 2019). *With permission from Elsevier*

Apéndice O: Efecto causado por el método de combustión, impregnación, coprecipitado e hidrotérmal sobre el área, volumen de poro y composición

Muestra	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V (cm ³ ·g ⁻¹)	EDS elementos (% atómico)					
			O	Mn	Co	Ni	Al	Cu
MnO _x	3.432	0.0541	44.86	55.14				
MnO _x (SY) (CP)	35.679	0.304	58.80	27.76	3.66	8.82	0.23	0.74
MnO _x (SY) (HT)	44.725	0.373	59.94	18.27	6.31	14.75	0.47	0.25
MnO _x (SY)/SBA-16	76.326	0.493	80.84	11.96	1.72	4.22	0.87	0.17
CoO _x	5.216	0.0910	49.19		50.81			
CoO _x (GS) (HT)	29.154	0.294	57.39	4.07	36.33	1.46	0.43	0.32
CoO _x (GS) (CP)	47.404	0.379	59.99	3.24	34.63	1.07	0.29	0.78
CoO _x (GS)/SBA-16	103.800	0.698	88.40	1.03	9.22	0.31	0.90	0.14
SBA-16	533.673	0.614						

MnO_x: Catalizador de óxidos puros de Manganese preparados por combustión. MnO_x (SY) (CP): Catalizador a base de óxidos de manganese de baterías de iones de litio preparado por coprecipitación. MnO_x (SY) (HT): Catalizador a base de óxidos de Manganese de baterías de iones de litio preparado por método hidrotérmal. MnO_x (SY) / SBA – 16: Catalizador a base de óxidos de manganese de baterías de iones de litio preparado por impregnación. CoO_x: Catalizador de óxidos puros de Cobalto preparados por combustión. CoO_x (GS) (HT): Catalizador a base de óxidos de Cobalto de baterías de iones de litio preparado por método hidrotérmal. CoO_x (GS) (CP): Catalizador a base de óxidos de Cobalto de baterías de iones de litio preparado por coprecipitación. CoO_x (SY) / SBA – 16: Catalizador a base de óxidos de Cobalto de baterías de iones de litio preparado por impregnación (Guo et al., 2021). *With permission from Elsevier*

Apéndice P. Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de lantano

Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de lantano con metales recuperados del cátodo de baterías de iones de litio (LaMn_{1-x}B_xO₃) comparadas con perovskitas de MnO_x puros (LaMnO₃). With permission from ©elsevier

Muestras	XPS (relación molar)				S _{BET} (m ² /g)
	O _{latt} /O _{ads}	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Ni ³⁺ /Ni ²⁺	
LaMn _{1-x} B _x O ₃	1.74	1.15	1.12	0.43	29.81
LaMnO ₃	0.69	0.90	1.78	–	27.22

Apéndice Q. Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de Gadolinio y Lantano

Área de superficial específica y composición de perovskitas preparados por el método sol / gel a partir de un complejo de gadolinio con metales recuperados del cátodo de baterías de iones de litio (GdMnO₃ (SY)) comparadas con catalizadores de multioxidos MnO_x de baterías de iones de litio (MnO_x SY) antes y después del tratamiento con ácido nítrico MnO_x (SY) al 0.1 mol·L⁻¹ y GdMnO₃ (SY) al 0.05 mol·L⁻¹ (Guo, Liu, et al., 2020). With permission from ©elsevier

Muestra	O _{ads} /O _{latt}	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺	Ni ³⁺ /Ni
MnO_x (SY)-0.10	1.62	0.72	0.96	0.93	1.29
MnO_x (SY)	0.98	0.65	1.67	0.69	1.60
MnO_x	0.41	0.55	1.84	–	
GdMnO₃(SY)-0.05	1.00	0.73	2.75	2.24	0.93
GdMnO₃(SY)	0.73	0.77	1.43	0.85	0.42
GdMnO₃	0.70	0.59	3.37	–	

Apéndice R. Efecto de dopantes (Fe, Bi y Ce)

Efecto de dopantes de (Fe, Bi y Ce) sobre la superficie y composición de la superficie de catalizadores basados en MnO_x recuperado del cátodo de baterías de iones de litio MnO_x (MS) comparado con catalizadores de MnO_x puros (Guo, Li, et al., 2020). With permission from ©elsevier

Muestras	S _{BET} m ² · g ⁻¹	V cm ³ · g ⁻¹	O anuncios / O _{latt}	Mn 4+ / Mn 3+	Fe 3+ / Fe 2+	Ce ³⁺ / Ce 4+	ICP (% en peso)				
							Minnesota	Co	Fe	Ce	Bi
MnO _x	6,564	0,0264	0,44	0,45							
MnO _x (MS)	22,206	0,235	0,66	0,48							
MnO _x -5% Fe	13,021	0,182	0,74	1,10	1,10						
MnO _x (MS) -5% Fe	56,970	0,532	1,13	1,45	1,19	50,19		2,31			
MnO _x -15% Bi	24,344	0,0649	0,49	0,65							
MnO _x (MS) -15% Bi	31,166	0,294	0,75	0,80		52,30	0,10			7,48	
MnO _x -10% Ce	21,284	0,0862	0,67	0,85		0,19					
MnO _x (MS) -10% Ce	34,894	0,290	0,83	0,87		0,23	56,02	0,69		6,16	