



Obtención de tetróxido de trimanganeso (Hausmanita) y sulfato de potasio a partir de residuos de laboratorio

Katiuska Ramos

Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología,
Departamento de Química, Valencia, Venezuela.

(*) kramos@uc.edu.ve

Recibido: 07/02/2009

Revisado: 25/02/2009

Aceptado: 17/03/2009

Resumen:

En las prácticas de laboratorio se genera una gran cantidad de soluciones que, por sus características peligrosas, no pueden desecharse al ambiente. Este trabajo tuvo como objetivo recuperar residuos líquidos con altas concentraciones de manganeso y sulfato, provenientes de titulaciones permanganométricas. La recuperación consistió en la precipitación del manganeso como óxido, con la adición de KOH. Este óxido se calcinó y fue caracterizado por las técnicas FT-IR y XRD, confirmándose la formación de Mn_3O_4 (hausmanita). Adicionalmente, se obtuvo una solución que contiene iones sulfato y potasio, la cual se sometió a evaporación, recuperándose $K_2SO_{4(s)}$ de elevada pureza, el cual puede ser utilizado como reactivo de laboratorio.

Palabras claves: Tratamiento de residuos de laboratorio; precipitación química; óxidos de manganeso.

Abstract

Obtainment of trimanganese tetroxide (Hausmanite) and potassium sulfate from laboratory wastes. In the laboratory practices a great amount of solutions is generated that, by their dangerous characteristics, cannot be rejected to the environment. The objective of this research was to recover liquid wastes with high concentrations of manganese and sulfate, from permanganometric titrations. The recovery consisted of precipitation of manganese oxide, by KOH addition. This oxide was calcined and characterized by FT-IR and XRD, confirming the formation of Mn_3O_4 (hausmannite). Additionally, a solution was obtained that contains sulfate and potassium ions, which under evaporation, high purity $K_2SO_{4(s)}$ was recovered, that can be used as laboratory reagent.

Keywords: Treatment of laboratory wastes; chemical precipitation; manganese oxides.

Introducción

En las universidades, los centros de investigación y laboratorios son considerados productores de residuos y desechos peligrosos. Esta problemática ha generado una inquietud por parte de los entes responsables y se han desarrollado importantes trabajos en el área¹⁻⁴. La generación de residuos por parte de las universidades, se caracteriza por estar conformada por una gran variedad de sustancias. Adicionalmente, muchas de estas sustancias presentan características peligrosas lo que hace que su descarga por la red de aguas residuales y por el sistema urbano de recolección convencional, constituya un problema potencial de deterioro del medio ambiente en que son descargados. Es por ello que, en el Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo (Venezuela), se

están desarrollando trabajos con miras a solventar esta situación. Una de las experiencias prácticas que se llevan a cabo en la gran mayoría de los laboratorios de química analítica, es las titulaciones permanganométricas, en las cuales se generan residuos líquidos con un pH ácido y con altas concentraciones de ión manganeso y sulfato. Dado que estos iones presentan regulaciones para su descarga, se realizó una revisión bibliográfica enfocada hacia la búsqueda de procedimientos que permitiesen la recuperación de los mismos, basados en los principios de **química verde**. Es así como se evidencia que, a partir de sales de manganeso, es posible obtener diferentes tipos de óxidos, como es el caso del tetróxido de trimanganeso, un compuesto que contiene Mn(III) y Mn(II), denominado hausmanita ($Mn(II)Mn(III)_2O_4$). Es el óxido más estable del manganeso y en él se transforman todos los demás óxidos, hidróxidos o ácidos del manganeso al calcinarlos⁵.

Este óxido tiene una amplia variedad de aplicaciones importantes. Este material es un catalizador activo para la oxidación de metano y CO, promueve la reducción selectiva del nitrobenzono y la combustión de compuestos orgánicos entre 373 y 773K⁶. La preparación de óxidos de manganeso es influenciada por muchos factores, tales como: temperatura, pH, pureza de los reactivos, tipos de agentes oxidantes (en el caso de buscar estados de oxidación superiores en el manganeso) y presencia de otros iones. Para la síntesis de estos materiales se han reportado diferentes condiciones de preparación (co-precipitación, métodos sol-gel o hidrotérmicos), algunos utilizando costosos materiales de partida o largos periodos de tiempo⁷. Li y col.⁸ sintetizaron Mn₃O₄ a partir de acetato de manganeso comercial y etanol anhidrido, mediante la esterificación a bajas temperaturas. Adicionalmente, demostraron que estos materiales presentan actividad catalítica en la oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular, bajo condiciones libres de solvente y aditivos.

Por su parte, Konstatinov y col.⁶, sintetizaron el Mn₃O₄ en una unidad de pirólisis vertical, en donde se prepararon soluciones de nitrato de manganeso (II) 1 M, en etanol y en agua, las cuales fueron nebulizadas a varias temperaturas del horno, comprendidas entre 723 y 1023K. De este procedimiento se obtuvo Mn₃O₄ de las soluciones acuosas, mientras que las soluciones etanólicas promovían la formación del óxido con trazas de carbono. Los materiales así obtenidos, tienen prometedoras aplicaciones en electrónica y baterías.

En este estudio se propone un método simple, de bajo costo y poco contaminante para obtener el Mn₃O₄ y recuperar sulfato de potasio. La importancia de este trabajo estriba en la obtención de dos compuestos a partir de residuos de laboratorio, evidenciándose la reutilización de éstos, ya que de otra forma serían descargados, con perjuicio al ambiente y al mismo tiempo, se desperdiciarían soluciones que resultan utilizables.

Metodología

Procedencia del residuo

El residuo fue obtenido de las prácticas de titulaciones permanganométricas, realizadas por los estudiantes del segundo año de la carrera de Licenciatura en Química, de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, donde se utiliza permanganato de potasio estandarizado con ácido oxálico, para la determinación cuantitativa de peróxido de hidrógeno en agua oxigenada comercial, en medio ácido (H₂SO₄). En la estandarización del permanganato de potasio ocurre la

reducción del Mn(VII) a Mn(II), por el ácido oxálico, tal como se detalla en la siguiente ecuación:



Seguidamente, con el permanganato se titula una solución de peróxido de hidrógeno comercial, dándose la siguiente ecuación:



De aquí se evidencia que los componentes del residuo son los iones: manganeso, sulfato y potasio en medio ácido.

Una vez realizada la práctica, el residuo se dispone en recipientes de vidrio color ámbar.

Síntesis

Para la obtención del óxido de manganeso se optó por la precipitación química. Para ello, se colocó un volumen del residuo en un beaker con agitación, y se adicionaron porciones de hidróxido de potasio sólido (KOH, Merck pureza 85%), de manera gradual y lenta, con monitoreo del pH (medidor de pH Digimet, modelo DM-23). Al llegar a pH entre 11 y 12, se detiene la adición del KOH, se permite que precipite el sólido, por espacio de 1 hora, y se mide el pH. Este procedimiento fue realizado a temperatura ambiente, la cual puede oscilar entre 301 y 303K. Si el pH disminuye se realiza una nueva adición del KOH, para precipitar el manganeso que aún permanezca en solución. El sólido obtenido es filtrado por gravedad, utilizando papel de filtro cuantitativo (Whatman 43, sin cenizas) y la solución sobrenadante es almacenada. El sólido es lavado cuatro veces con porciones de agua destilada, para eliminación de impurezas, dejándose secar toda la noche y luego, es secado en estufa a 373K por una hora. Posteriormente, el sólido es calcinado. Para la calcinación se probaron dos sistemas, con Mechero Mecker (temperatura alcanzada 1373K) y en mufla (Thermo scientific F6000) a 1223K, por media hora.

Para la obtención del sulfato de potasio, el sobrenadante colectado es evaporado en estufa a 373K, hasta la aparición de los cristales de este compuesto.

Caracterización de las muestras

Los sólidos de sulfato de potasio, óxido de manganeso y tetróxido de trimanganeso, se caracterizaron por IR usando un espectrofotómetro de infrarrojo, con transformada de Fourier (FTIR-8400S Shimadzu). Para el análisis infrarrojo, las muestras fueron diluidas en KBr, formando una pastilla fina. Adicionalmente, se caracterizó el Mn₃O₄ en un difractómetro marca Panalitica, modelo X'pert Pro 2'.

El contenido de manganeso fue determinado por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama (GBC modelo 932AA), tanto en el residuo líquido como en el sulfato de potasio recuperado. El contenido de sodio y potasio en los sólidos, se realizó con el espectrómetro GBC modelo 932AA, por medio de la técnica emisión atómica a la llama. En el caso del tetróxido de trimanganeso se disolvieron 20 mg del óxido en 20 mL de ácido clorhídrico concentrado en ebullición, diluyendo a 100 mL⁹.

Calculo de costos involucrados en la recuperación

Para calcular los costos involucrados en la recuperación del residuo, se determinó para los equipos (mufla, estufa y medidor de pH), el consumo eléctrico y el tiempo de uso de los mismos, en cada una de las etapas del proceso. Con estos datos y el costo del consumo eléctrico en kilovatios-hora, se logró determinar el gasto en electricidad. El costo en reactivos se determinó con la cantidad de KOH que se consume para tratar todo el residuo que se genera en un periodo académico del laboratorio. No se estimó el costo por consumo horas/hombre, debido a que la recuperación del residuo, fue realizada por los estudiantes del laboratorio de química general y analítica de la carrera Licenciatura en Química de la Universidad de Carabobo.

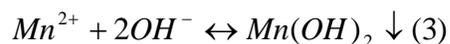
Análisis y discusión de resultados

Por las características del residuo, se decidió emplear la precipitación química para la obtención del óxido de manganeso, por ser éste uno de los métodos más sencillos. Para la precipitación se seleccionó como base hidróxido de potasio, debido a que éste no aporta otro ión diferente a los ya contenidos en el residuo original, no modificando la matriz del mismo. En la siguiente tabla se muestran los valores de pH y la variación de la concentración del manganeso en el residuo, a medida que se adiciona el KOH.

Tabla 1: Variación de pH y concentración del ión manganeso durante el proceso de precipitación

pH (adim) ± 0,01	[Mn ²⁺] ppm
0,59	443± 15
2,66	434± 15
2,69	428 ± 15
3,02	418 ± 15
3,20	409 ± 15
3,65	400 ± 15
10,73	0,3 ± 0,1

Al observar los resultados de la tabla 1, se evidencia como la neutralización de la solución resulta en una disminución de la concentración del manganeso, obteniéndose un sólido que es ligeramente marrón cuando se precipita y cambia a marrón oscuro cuando envejece. La hidrólisis del manganeso produce la formación del Mn(OH)₂ amorfo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

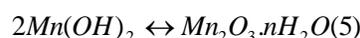


Una parte de este precipitado, por oxidación con el aire, cambia a color negro, según las ecuaciones que se describen a continuación:

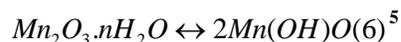


El precipitado consiste entonces, en una mezcla Mn(OH)₂ y Mn(OH)₃¹⁰.

Esta reacción también puede ser representada de la manera siguiente:



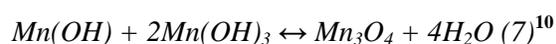
Este óxido al experimentar leve calentamiento (373K), se transforma a:



Es evidente que el sólido así obtenido no presenta estabilidad y por oxidación con el aire o leve calentamiento, puede modificarse su estructura. Para demostrar esto, se realizaron espectros IR a tres muestras del óxido, obtenidas con el mismo procedimiento (precipitación con KOH y secado una hora en estufa a 373K), pero realizadas por diferentes analistas. En la figura 1, se representan estas tres muestras como A, B y C.

En los espectros anteriores, se pueden observar diferencias notorias. En el espectro B y C, existen bandas a aproximadamente 620 y 530 cm⁻¹, las cuales son características de las vibraciones Mn-O en el óxido. Sin embargo, en el espectro A, se observa sólo una banda a 557 cm⁻¹. Esta banda se atribuye al compuesto γ-MnO₂¹¹. La banda débil a 1640 cm⁻¹, presente en los tres espectros, es debida a grupos OH, lo que indicaría la formación de la especie Mn(OH)O (ecuación 6).

También se observa una banda a 1088 cm⁻¹, en el espectro A, la cual se asume característica del tetróxido de trimanganeso¹². Esta banda se explica ya que la oxidación en aire permite el envejecimiento del precipitado, resultando en la cristalización del Mn₃O₄. Se considera que el óxido obtenido es una mezcla entre Mn₃O₄ y el Mn(OH)₂ amorfo, el cual sigue la siguiente ecuación:



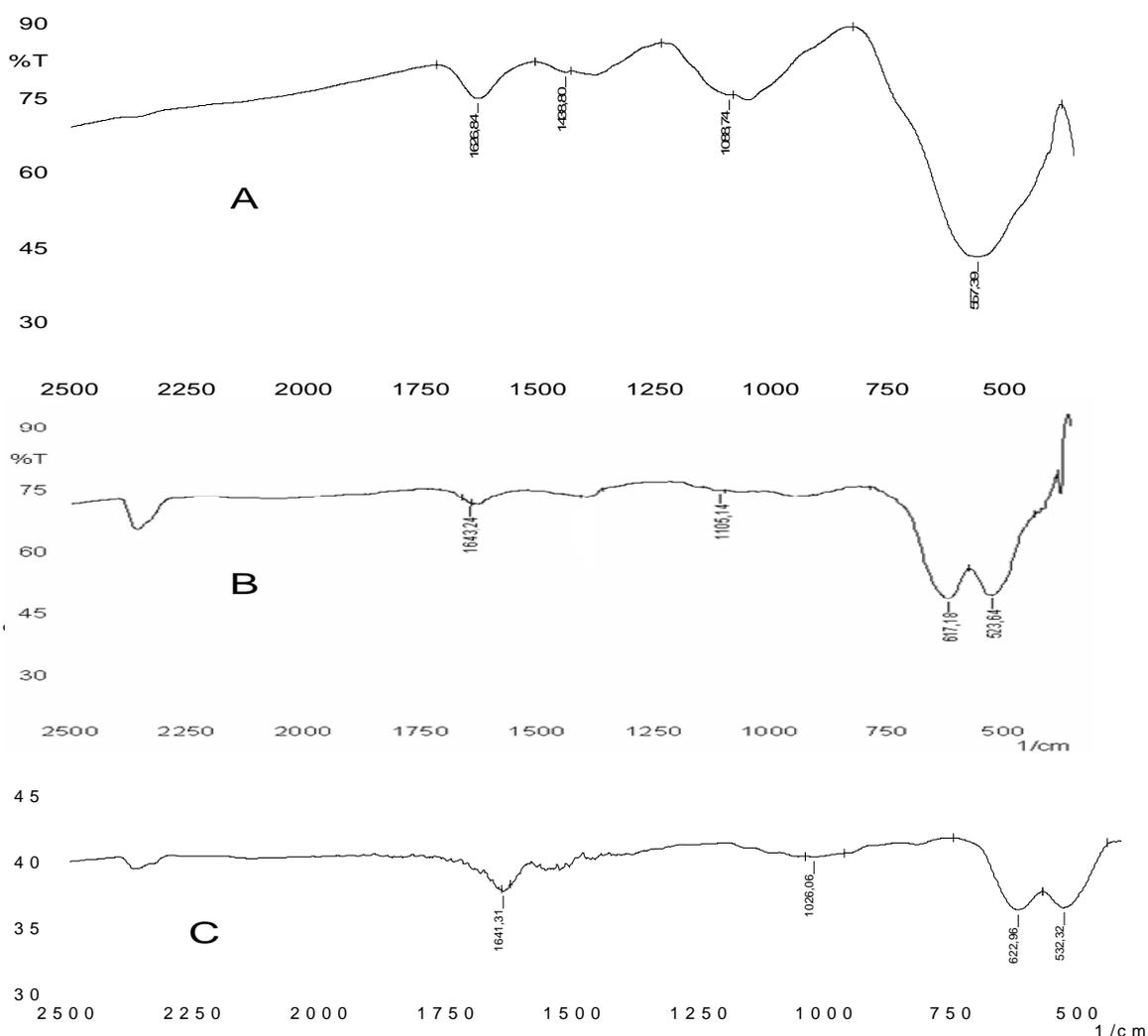


Figura 1. Espectros IR de óxidos de manganeso secado a 373K

Sin embargo, el envejecimiento y secado del óxido a 373K no es suficiente para pasar todo el $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a Mn_3O_4 . Investigaciones han establecido que cuando los dióxidos de manganeso son sometidos al proceso de calcinación se dan las siguientes secuencias: MnO_2 --- Mn_2O_3 ---- Mn_3O_4 . Esto ocurre entre aproximadamente 823 y 1223K¹¹. En un estudio realizado para la obtención de criptomelano a partir de sulfato de manganeso industrial y KOH, se comprobó que en el proceso de fabricación de este compuesto, teniendo en cuenta diferentes variables, tales como concentración de OH⁻, velocidad de agitación y tiempo de reacción, se obtiene bajo calcinación el compuesto Mn_3O_4 ⁷. En vista de lo anterior, se decidió calcar el óxido, para de esta manera transformarlo a una sola especie, en este caso Mn_3O_4 . La calcinación se realizó bajo dos condiciones: a 1223K en mufla durante media hora, y con mechero Mecker (alcanzando temperaturas de hasta 1373K), hasta la completa calcinación del papel de

filtro. En la figura 2 se muestran los espectros IR para las muestras calcinadas.

En ambos espectros se observan bandas centradas a aproximadamente 620, 515 y 410 cm^{-1} , características de los modos de vibración representativos de los enlaces Mn-O en la especie Mn_3O_4 ^{8,10,13}, con Mn(II) en los sitios tetraédricos y Mn(III) en los sitios octaédricos^{14,15}. También, se observa una banda a aproximadamente 1100 cm^{-1} en ambos espectros, confirmando la conversión a Mn_3O_4 ¹², sin embargo, en la muestra calcinada con mechero (fig. 2A) esta banda es menos pronunciada. En esa misma figura, la banda a 1630 cm^{-1} aún permanece, lo que pudiese indicar la persistencia de grupos hidróxilos después de la calcinación con el mechero. Para determinar si en la muestra calcinada con mechero existía la presencia de otras formas de óxido, se realizó un análisis de difracción de rayos X, el cual se presenta en la figura 3.

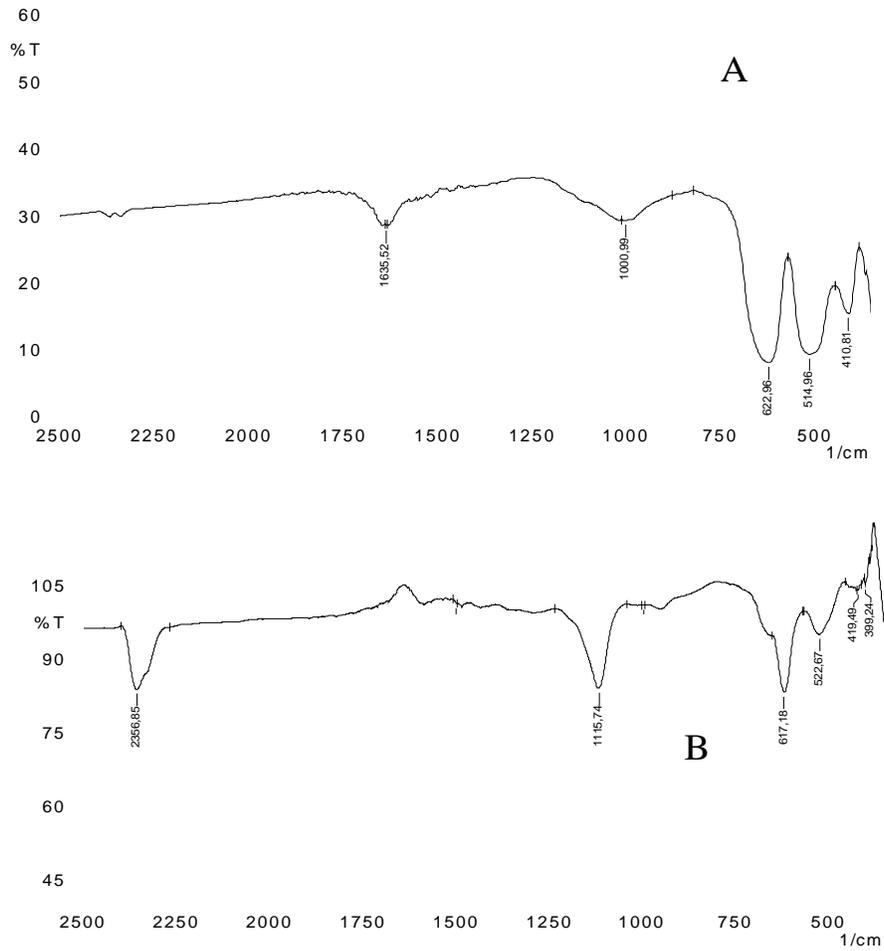


Figura 2. Espectro del tetróxido de trimanganeso. A: calcinado en mechero; B: calcinado en mufla

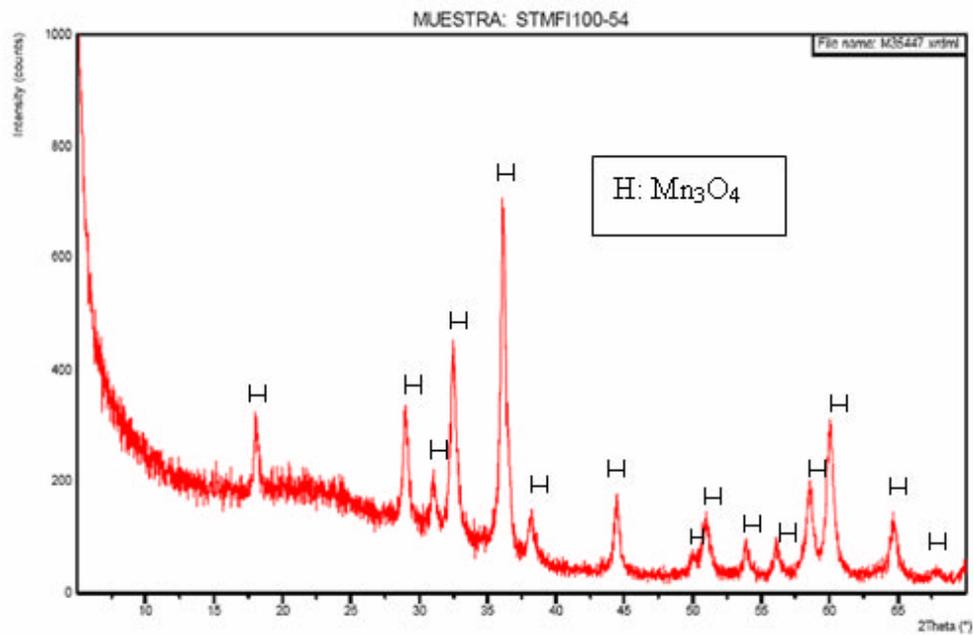


Figura 3. Difractograma de rayos X del óxido de manganeso obtenido después de la calcinación con mechero.

El difractograma registra únicamente picos correspondientes a la fase hausmanita, lo cual concuerda con lo reportado en numerosos reportes^{7,8,16-17}. Se pudiese explicar la presencia de la banda a 1640 cm^{-1} en el espectro IR, como una impureza, que por poseer un tamaño de cristal muy pequeño no se refleja en el difractograma, pero si se detecta por infrarrojo.

En vista de estos resultados se puede decir que del proceso de precipitación-calcinación se obtiene Mn_3O_4 , principalmente como producto, sin embargo, en la muestra calcinada en la mufla se muestran mejores resultados. La obtención de estos óxidos será de gran utilidad para futuras investigaciones sobre el tratamiento de residuos de laboratorio, específicamente, aquellos que contienen hidrocarburos, tal como fue demostrado en el trabajo realizado por Li y colaboradores, en el cual se demostró la

eficacia de este óxido como catalizador en la oxidación aeróbica del etilbenceno⁸.

Para completar la caracterización del óxido, se analizó su contenido de Na y K, mediante emisión atómica a la llama. De este análisis se obtuvo un 0,29 % en Na, y un 0,12 % en K. Estos bajos porcentajes son indicativos de la pureza del óxido.

Caracterización del sulfato de potasio

La solución filtrada contenía iones sulfatos y potasio, la cual, luego de la evaporación, se le realizó caracterización por IR, comparando su espectro con el de una sal pura. La figura 4A muestra el espectro del sólido recuperado, al comparar este espectro con el realizado al reactivo puro (figura 4B) se evidencia que ambos espectros presentan bandas en las mismas zonas, lo que es un indicativo de la pureza del sólido obtenido.

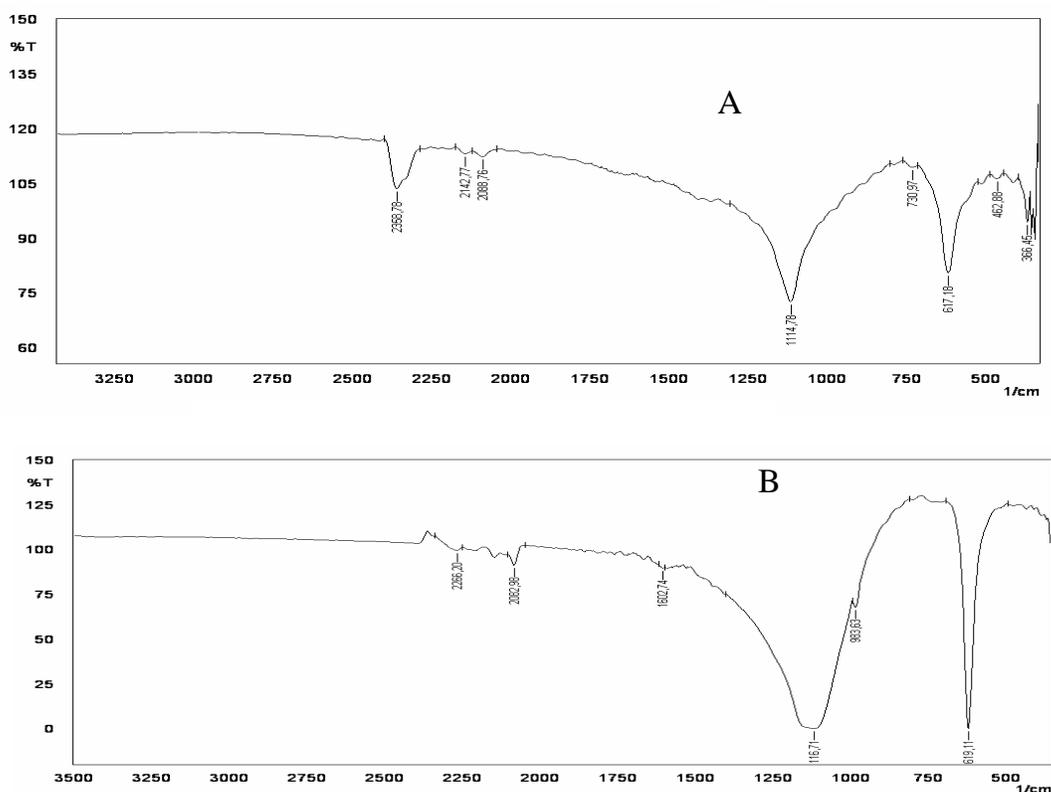


Figura 4. A. Espectro IR del sulfato de potasio recuperado B. Espectro IR del sulfato de potasio puro.

Adicionalmente, se determinó el contenido de Na y Mn en el sulfato de potasio, obteniendo 0,3% Na y 0,0033% Mn. De estos análisis se infiere que el sólido obtenido es sulfato de potasio de elevada pureza, pudiendo éste utilizarse como reactivo de laboratorio.

A continuación se presenta el diagrama ecológico que indica de forma resumida, el proceso para la obtención de la hausmanita y del sulfato de potasio a partir de los residuos de la práctica concerniente a titulaciones permanganométricas.

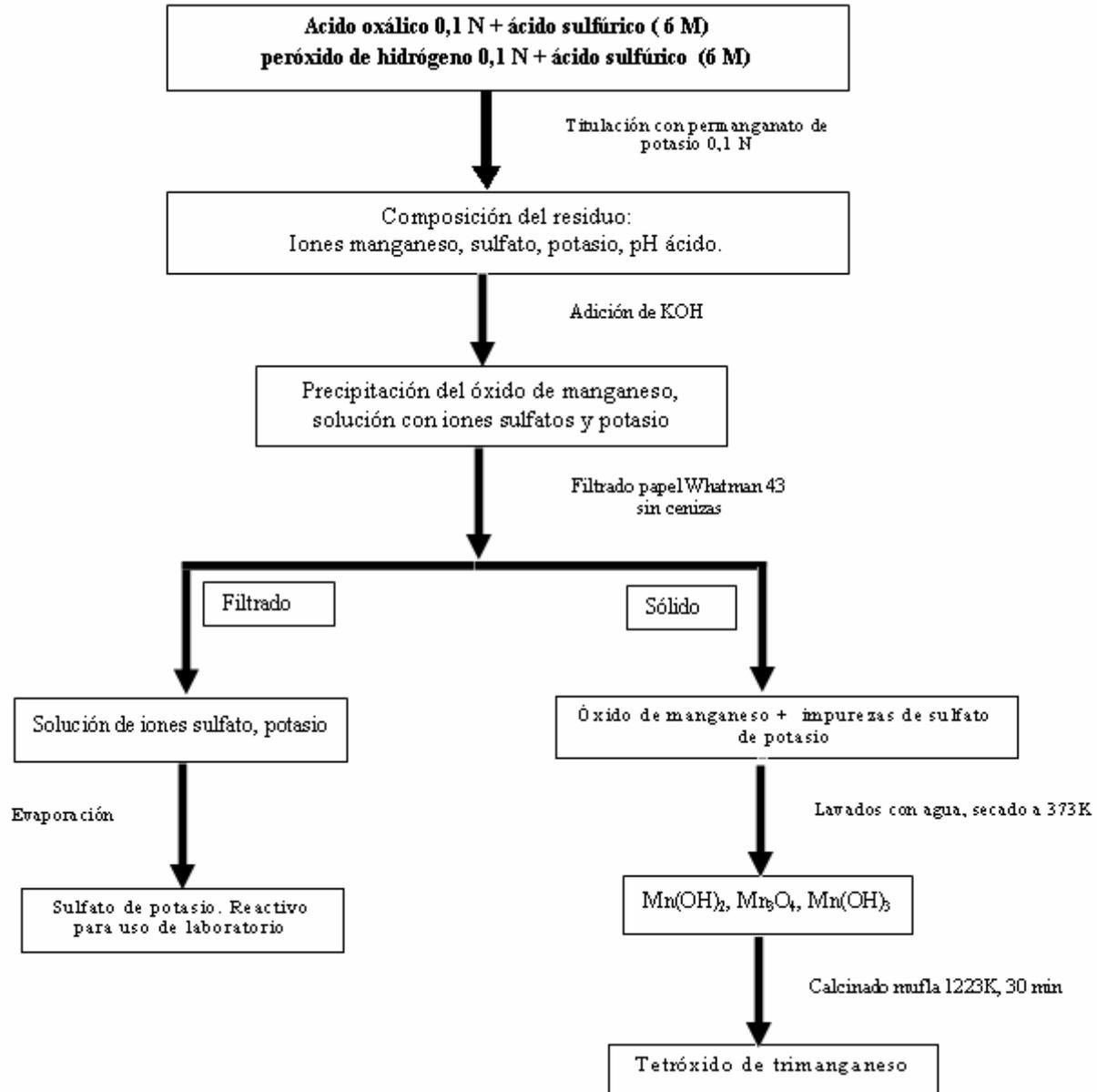


Figura 5. Diagrama ecológico del proceso de obtención de Mn_3O_4 y K_2SO_4 de los residuos de la práctica de titulaciones permanganométricas

Tabla 2: Valores usados para determinar costos en consumo eléctrico en la recuperación del residuo

Equipo	Tiempo de funcionamiento (h)	Potencia eléctrica del equipo (W)	Consumo Total (KWh)	Costo del KWh (BsF)*	Costo del consumo eléctrico por equipo (BsF)
Mufla	5	4400	22		3,3
Estufa	4	1210	4,84	0,15	0,726
Medidor de pH	10	2	0,02		0,003

* Valor del KWh para el Edificio de Química. Fuente Electricidad de Valencia, C.A.

Tabla 3: Valores usados para determinar el costo en consumo de reactivos en la recuperación de residuos

Volumen de residuo recuperado (L)	Cantidad de KOH consumida (g)	Costo del KOH	Costo del consumo de KOH
7	400	500 g/ US \$ 61,71	US \$ 49,368 (BsF 106,14)

Estimación del costo involucrado en la recuperación del residuo

En las tablas 2 y 3 se reflejan los valores que permiten estimar los costos, para recuperar los residuos provenientes de las titulaciones permanganométricas.

El tiempo reportado en la tabla 2, se refiere al tiempo total requerido con cada uno de los equipos en las diferentes etapas del proceso. El costo total estimado por consumo eléctrico y de reactivos fue de 110,17 bolívares fuertes. Es importante resaltar que para disminuir el consumo eléctrico, se puede realizar la evaporación del sulfato de potasio a temperatura ambiente, bajo condiciones controladas.

Conclusiones

Con este trabajo se demostró que es posible recuperar tetróxido de trimanganeso y el sulfato de potasio, con una elevada pureza, a partir de un simple tratamiento químico, que puede ser realizado por estudiantes de los primeros años de la carrera de licenciatura en química. También, se demuestra que en algunos casos, no se necesitan grandes desarrollos tecnológicos para dar solución al problema de los residuos. Para el residuo tratado con sólo un reactivo, KOH, se logra dar una mejor disposición a los residuos y además obtener dos productos que dan un valor agregado.

Referencias

- Korenaga T, Tsukebe H, Shinoda S. Hazardous waste control in research and education. USA. Lewis Publisher (1994).
- Ashbrook P, Reinhardt P. Hazardous waste in academy. **Environ. Sc. Technol.**, **19**, 1150-1155 (1985).
- Amour M, Browne L, Weir G. Tested disposal methods for chemical waste from academic laboratories. **J. Chem. Educ.**, **62**, A93 (1985).
- Watts R, Nubbe M, Hess T. Hazardous waste: assessment, management, minimization. **Water Environ. Research.**, **68**, 569 (1996).
- Burriel M, Lucena C, Arribas J, Hernández M. Química analítica cualitativa. (18^a Ed.) España. Thomson Editores. (2001)
- Konstantinov K, Tournayre Y, Liu H. In-situ fabrication and characterization of nanostructured Mn₃O₄ powders for

electronic and electrochemical applications. **Materials letters**, **61**, 3189-3192 (2007).

- Fan C, Lu A, Li Y, Wang C. Synthesis, characterization and catalytic activity of cryptomelane nanomaterials produced with industrial manganese sulfate. **Journal of Colloid and Interface Science**, **327**(2), 393-402 (2008).
- Li X, Zhou L, Gao J, Miao H, Zhang H, Xu J. Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles and their catalytic applications in hydrocarbon oxidation. **Powder Technology**, **190**(3), 324-326 (2009).
- Greene A and Madgwick J. Microbial formation of manganese oxides. **Applied and Environmental Microbiology**, **57**, 1114-1120 (1991).
- Moon J, Awano M, Takagi H, Fujishiro Y. Synthesis of nanocrystalline manganese oxides powder: Influence of hydrogen peroxide on particle characteristics. **J. Mater. Res.**, **14**, 4594-4601 (1999).
- Fernández J, Desai B, Kamat-Dalal V. Studies on chemically precipitated Mn(IV) oxides-III. Correlation among physical, chemical and electrochemical characteristics of manganese dioxides. **Electrochimica Acta**, **29**, 187-193 (1984).
- Buciuman F, Patcas F, Craciun R, Zahn D. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **1**, 185-190 (1999).
- Rives V, Prieto O, Del Arco M. Birnesitas obtenidas mediante cambio iónico: Evolución estructural con la calcinación. **Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio**, **43**, 142-147 (2004).
- Post JE. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, **96**, 3447-3454 (1999).
- McBride MB. Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **51**, 1466-1472 (1987).
- Ding Y, Shen X, Sithambaran S, Gomez S, Kumar R, Crisostomo V, Suib S, Aindow M. Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method. **Chem. Mater.**, **17**, 5382-5389 (2005).
- Yang L, Zhu Y, Cheng G. Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent. **Materials Research Bulletin**, **42**, 159-164 (2007).