



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PROCESO  
DE DEPÓSITO DE MN UTILIZANDO MEMBRANAS  
Y ELECTRODOS MODIFICADOS.**

**Para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA**

Quinik Luis Reyes Morales

**Director (a)**

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

**Codirector (a)**

Dra. Ariadna Trujillo Estrada

**Comité tutorial**

Dr. Miguel Pérez Labra  
Dr. Felipe Legorreta García



Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de julio de 2022

Número de control: ICBI-D/984/2022

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al **C. Quinik Luis Reyes Morales**, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 415428, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Evaluación electroquímica del proceso de depósito de Mn utilizando membranas y electrodos modificados.", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE Dr. Felipe Legorreta García

SECRETARIA Dra. Ariadna Trujillo Estrada

VOCAL Dr. Victor Esteban Reyes Cruz

SUPLLENTE Dr. Miguel Pérez Labra

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acosvedo Sandoval  
Director del ICBI



## Agradecimientos

A mis padres, el pilar más fuerte de mis ambiciones, motivaciones y sueños, sin ustedes como modelo y sin su luz siempre orientándome, aun a distancia, no hubiera podido llegar tan lejos ni sabría por dónde continuar; espero ser motivo digno de su orgullo y sacrificio.

A Tepi, Ingrid y Miguel, muchas veces fueron la voz de la razón, mis consejeros, confidentes, compinches y aliados, tan valiosos como el más raro elemento; ustedes han sido y serán mis hermanos, agradezco que coincidamos en el caos de este raro universo y que siempre estuvieran ahí para darme la mano cuando más los necesité. Que nuestra hermandad dure eones. También incluyo a Majo, Daniel y sus familias, quienes me ofrecieron su amistad y me han hecho sentir bien recibido y aceptado.

A la Doctora María Isabel Reyes Valderrama, quien junto con sus hijas Isabel e Itzel, me recibieron como amigo cercano y me hicieron sentir en casa cuando más lo necesite. Así como mis amigos: Jaret, Abner y Ángel; con quienes compartí momentos divertidos, estresantes y de triunfo en el laboratorio y fuera de él; Cesar, Jaime y Morro, con quienes cursé por la maestría y hemos seguido en contacto.

A los maestros que he tenido a lo largo de mi formación, aquellos que insistieron, que no se rindieron, que encendieron la llama del conocimiento y la mantuvieron brillando. Especialmente al Doc José Ángel Cobos Murcia, sin su guía no habría encontrado el camino de la investigación ni profundizado en muchos de los tópicos que me apasionan.

A mi asesor de tesis, el Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz, quien me acepto en su laboratorio y me ofreció la oportunidad de participar en trabajos muy interesantes, novedosos y que me llena de orgullo decir que fui parte, gracias por ayudarme a trazar una ruta de descubrimiento que espero siga creciendo. A la Doctora Ariadna

Trujillo Estrada, que me abrió el camino para nuevas oportunidades y ha ofrecido su apoyo, paciencia y consejo cada vez que lo necesité. Al Doctor Miguel Pérez Labra, quien también me ha guiado durante el proceso de formación y la culminación. Al Doctor Felipe Legorreta García, por su minuciosa revisión y sus aportes durante estos años de instrucción.

Este trabajo de tesis no se podría haber realizado sin el apoyo económico otorgado por el programa de becas de posgrado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), así como la formación, instalaciones, equipos y materiales suministrados por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

A los Dioses, muchas gracias.

**Solve Et Coagula**

# INDICE.

Resumen.....	1
Abstract.....	3
1 INTRODUCCIÓN.....	5
2 ANTECEDENTES.....	7
2.1 Generalidades del manganeso.....	7
2.1.1 Química del manganeso.....	8
2.1.2 Abundancia.....	9
2.2 Utilidad del manganeso.....	13
2.2.1 Usos no metalúrgicos.....	14
2.2.2 Usos metalúrgicos.....	16
2.3 Métodos para la obtención de manganeso metálico.....	20
2.3.1 Pirometalúrgico.....	20
2.3.2 Piro-hidrometalúrgico.....	21
2.3.3 Hidrometalúrgico.....	21
2.4 Manganeso metálico electrolítico (EMM).....	24
2.5 Investigación sobre la obtención de manganeso metálico electrolítico.....	24
3 OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS.....	34
4 METODOLOGÍA.....	36
4.1 Estrategia experimental.....	36
4.2 Desarrollo experimental.....	40
4.2.1 Preparación de catolito y anolito.....	40
4.2.2 Preparación de ánodos.....	41
4.2.3 Preparación de cátodos.....	41
4.2.4 Membranas de intercambio iónico utilizadas.....	41
4.2.5 Estudios electroquímicos.....	42
4.2.1 Caracterización de productos sólidos y soluciones.....	45
5 RESULTADOS.....	46
5.1 Estudios de equilibrio electroquímico.....	46

5.2	Evaluación fundamental del ánodo modificado de Ti RuO <sub>2</sub> .....	48
5.2.1	Estudios de microelectrólisis mediante voltamperometrías cíclicas....	48
5.2.2	Estudios de microelectrólisis mediante inversiones potenciométricas. 51	
5.2.3	Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrias. ....	68
5.2.4	Caracterización de coloides y depósitos metálicos.....	72
5.2.5	Análisis termodinámicos de los mecanismos de reacción.....	73
5.3	Evaluación del ánodo modificado de Ti IrO <sub>2</sub> y diferentes concentraciones anódicas por microelectrólisis.....	77
5.3.1	Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrias para Ti IrO <sub>2</sub> . 81	
5.4	Estudios de macroelectrolisis con DSA de Ti RuO <sub>2</sub> .....	85
5.4.1	Estudios electroquímicos.....	85
5.4.2	Depósito y cambios en la concentración de Mn <sup>2+</sup> .....	89
5.4.3	Cambios en la concentración de azufre.....	96
5.4.4	Caracterización del depósito.....	100
5.4.5	Eficiencia de corriente del proceso.....	109
5.5	Estudios de macroelectrolisis con DSA de Ti IrO <sub>2</sub> .....	112
5.5.1	Comportamiento entre los -5 y 400 Am <sup>-2</sup> . ....	112
5.5.2	Cambios de concentración del Mn <sup>2+</sup> entre los -100 y -400 Am <sup>-2</sup> . ....	116
5.5.3	Morfología y composición de los depósitos generados. ....	120
5.5.4	Cambios de concentración del SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> entre los -100 y -400 Am <sup>-2</sup> . ....	125
5.6	Estudios en escala de banco. ....	130
5.6.1	Potencial de celda del sistema. ....	130
5.6.1	Evaluación de figuras de mérito.....	133
5.6.2	Pruebas en un arreglo electroquímico de cinco secciones. ....	141
6	CONCLUSIONES.....	146
7	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	150
	PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA INVESTIGACIÓN.....	159

Publicación indexada: Selenium and Sulphur reactions involved in manganese reduction from sulphate solutions. ....	159
Publicación indexada: The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solution. ....	161
Publicación arbitrada: Efecto de las alteraciones en las membranas aniónicas sobre la reducción de $Mn^{2+}$ a partir de soluciones sulfatadas. ....	165
Memoria de congreso: Escalamiento a nivel piloto de un proceso de producción de manganeso metálico electrolítico. ....	166
Memorias de congresos: "Efecto de diferentes membranas aniónicas sobre el electrodeposito de Mn" (Izquierda); "Efecto de diferentes condiciones anódicas sobre el mecanismo de reacción relacionado con el depósito de manganeso" (Derecha). ....	167
PRODUCTOS GENERADOS DURANTE EL DOCTORADO (no relacionados con esta investigación). ....	168
Memorias de congresos: "Estudios voltamperométricos de níquel, plata, latón, cobre y acero A316 en diferentes medios electrolíticos" (Izquierda); "Estudios electroquímicos propuestos para la evaluación de recubrimientos expuestos en el MISSE de la Estación Espacial Internacional" (Derecha). ....	168

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1.</b> Manganeso metálico en estado elemental.....	7
<b>Figura 2.</b> Nódulos marinos con óxidos de manganeso.....	12
<b>Figura 3.</b> Zonas conocidas con presencia de nódulos polimetálicos y depósitos masivos de sulfuros (Muslow, 2015).....	13
<b>Figura 4.</b> Descripción gráfica de la estrategia experimental. ....	39
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática del sistema empleado: 1) compartimento aniónico, 2) DSA/contraelectrodo, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico, 5) electrodo de referencia SCE, 6) Cátodo de titanio/electrodo de trabajo, 7) Potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research 263 A. ....	43
<b>Figura 6.</b> Representación esquemática del sistema empleado para las pruebas a escala de banco: 1) compartimento aniónico, 2) DSA, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico 5) Cátodo de titanio, 6) Fuente CD Ametek/Sorensen HPD-30-10, 7) multímetro Fluke 189 True RMS.....	44
<b>Figura 7.</b> Diagramas de Pourbaix para el catolito para las especies de (A) Manganeso y (B) Azufre.....	46
<b>Figura 8.</b> Voltamperogramas cíclicos obtenidos con las membranas Neosepta AMX y AMI 7001s, en un intervalo de 0,5 a -1,50 V vs. SCE a una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando las soluciones $C_F$ (A), $C_{Mn}$ (B) y $C_{Fe}$ (C) como catolito.....	49
<b>Figura 9.</b> Inversiones de potencial en los intervalos de a) -0.9 a 0.8 V vs SCE, b) - 0.95 a 0.8 V vs SCE, c) -1.0 a 0.8 V vs SCE y d) -1.05 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . ....	52
<b>Figura 10.</b> Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.10 a 0.8 V vs SCE, b) - 1.15 a 0.8 V vs SCE, c) -1.20 a 0.8 V vs SCE y d) -1.22 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . ....	55
<b>Figura 11.</b> Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.24 a 0.8 V vs SCE, b) - 1.26 a 0.8 V vs SCE, c) -1.28 a 0.8 V vs SCE y d) -1.30 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . ....	58
<b>Figura 12.</b> Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.32 a 0.8 V vs SCE, b) - 1.36 a 0.8 V vs SCE, c) -1.40 a 0.8 V vs SCE y d) -1.44 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . ....	61

<b>Figura 13.</b> Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.60 a 0.8 V vs SCE, b) -1.64 a 0.8 V vs SCE, c) -1.68 a 0.8 V vs SCE y d) -1.72 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . .....	65
<b>Figura 14.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con la solución C <sub>Mn</sub> , cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> , en un intervalo de -0,5 a -100 Am <sup>-2</sup> , para 120 s utilizando las membranas de Neosepta AMX (A) y AMI 7001s (B)......	69
<b>Figura 15.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> , en un intervalo de -0.5 a -100 Am <sup>-2</sup> , para 120 segundos utilizando las membranas de Neosepta AMX (A) e AMI 7001s (B) en la solución de C <sub>F</sub> . .....	71
<b>Figura 16.</b> Patrones DRX obtenidos sobre los coloides anaranjados (deconvulados) y los depósitos metálicos, empleando membranas AMX (A, C) y AMI (B, D) y el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . .....	73
<b>Figura 17.</b> Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMX y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y los ánodos de Ti RuO <sub>2</sub> (a) y Ti IrO <sub>2</sub> (b) a 25 mV/s. ....	78
<b>Figura 18.</b> Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMI y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y los ánodos de Ti RuO <sub>2</sub> (a) y Ti IrO <sub>2</sub> (b) a 25 mV/s. ....	79
<b>Figura 19.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> (A) y Ti/IrO <sub>2</sub> (B), en un intervalo de -0.5 a -100 Am <sup>-2</sup> , por 120 segundos utilizando la membrana Neosepta AMX.....	82
<b>Figura 20.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> (A) y Ti/IrO <sub>2</sub> (B), en un intervalo de -0.5 a -100 Am <sup>-2</sup> , por 120 segundos utilizando la membrana AMI 7001s.....	84
<b>Figura 21.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> y cátodo de Ti, en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> , por 120 min y utilizando las membranas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). .....	86
<b>Figura 22.</b> Masa de manganeso recuperada con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> . .....	89
<b>Figura 23.</b> Concentración de iones Mn <sup>2+</sup> presentes en el catolito a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). .....	91

<b>Figura 24.</b> Diferentes especies de manganeso obtenidas con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B) después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> .....	93
<b>Figura 25.</b> Diferentes especies de manganeso obtenidas durante los 120 minutos de electrolisis al imponer -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> con AMI (A, B, C; respectivamente) y AMX (D, E, F; respectivamente) con el DSA de Ti   RuO <sub>2</sub> . ....	95
<b>Figura 26.</b> Concentración de azufre total a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). ....	97
<b>Figura 27.-</b> Cambio de concentración de manganeso y azufre con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> .....	99
<b>Figura 28.</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -100 Am <sup>-2</sup> con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	101
<b>Figura 29.-</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -100 Am <sup>-2</sup> con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	102
<b>Figura 30.-</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -200 Am <sup>-2</sup> con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	103
<b>Figura 31.-</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -200 Am <sup>-2</sup> con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	104
<b>Figura 32.-</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -400 Am <sup>-2</sup> con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	105
<b>Figura 33.-</b> Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer -400 Am <sup>-2</sup> con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian). ....	106

<b>Figura 34.-</b> Patrones DRX para los depósitos metálicos generados al imponer -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> utilizando las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX con el DSA de Ti RuO <sub>2</sub> .....	108
<b>Figura 35.-</b> Eficiencias de corriente para el depósito de manganeso en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas AMI y AMX con el ánodo modificado de Ti RuO <sub>2</sub> . ....	110
<b>Figura 36.</b> Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con ánodo de Ti/IrO <sub>2</sub> y cátodo de Ti, en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> , por 120 min y utilizando las membranas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). ....	113
<b>Figura 37.</b> Masa de manganeso recuperada con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> .....	114
<b>Figura 38.</b> Eficiencias de corriente para el depósito de manganeso en el intervalo de -5 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas AMI y AMX con el ánodo modificado de Ti IrO <sub>2</sub> . ....	115
<b>Figura 39.</b> Concentración de iones Mn <sup>2+</sup> presentes en el catolito a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -100 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). ....	117
<b>Figura 40.</b> Diferentes especies de manganeso obtenidas durante los 120 minutos de electrolisis al imponer -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> con AMI (A, B, C; respectivamente) y AMX (D, E, F; respectivamente) con el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> . ....	119
<b>Figura 41.</b> Micrografías a 270x del depósito de manganeso recuperado a -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> al utilizar el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> en conjunto con AMI (A, B y C, respectivamente) y AMX (D, E y F, respectivamente). ....	120
<b>Figura 42.</b> Micrografías a 1600x del depósito de manganeso recuperado a -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> al utilizar el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> en conjunto con AMI (A <sub>I</sub> , A <sub>II</sub> y A <sub>III</sub> ); así como mapeo elemental para manganeso (B <sub>I</sub> , B <sub>II</sub> y B <sub>III</sub> ) y Oxígeno (C <sub>I</sub> , C <sub>II</sub> y C <sub>III</sub> ). ....	122
<b>Figura 43.</b> Micrografías a 1600x del depósito de manganeso recuperado a -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> al utilizar el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> en conjunto con AMX (A <sub>I</sub> , A <sub>II</sub> y A <sub>III</sub> ); así como mapeo elemental para manganeso (B <sub>I</sub> , B <sub>II</sub> y B <sub>III</sub> ) y Oxígeno (C <sub>I</sub> , C <sub>II</sub> y C <sub>III</sub> ). ....	123
<b>Figura 44.-</b> Patrones DRX para los depósitos metálicos generados al imponer -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> utilizando las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX con el DSA de Ti IrO <sub>2</sub> .....	124
<b>Figura 45.</b> Concentración de azufre total a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -100 a -400 Am <sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B). ....	125

<b>Figura 46.</b> Concentración de azufre en el anolito y catolito cuando se utilizan las membranas AMI (A y B, respectivamente) y AMX (C y D, respectivamente) al imponer -100, -200 y -400 Am <sup>-2</sup> .	127
<b>Figura 47.</b> Potencial de celda durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de Ti IrO <sub>2</sub> (— —) y Ti RuO <sub>2</sub> (·····), cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am <sup>-2</sup> .	130
<b>Figura 48.</b> Potenciales de electrodo durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de Ti IrO <sub>2</sub> (— —) y Ti RuO <sub>2</sub> (·····), cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am <sup>-2</sup> .	132
<b>Figura 49.</b> Eficiencia de corriente del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de Ti IrO <sub>2</sub> y Ti RuO <sub>2</sub> , cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am <sup>-2</sup> .	134
<b>Figura 50.</b> Rendimiento espacio-tiempo del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX en conjunto con los DSA de Ti IrO <sub>2</sub> y Ti RuO <sub>2</sub> , cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am <sup>-2</sup> .	136
<b>Figura 51.</b> Consumo energético del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de Ti IrO <sub>2</sub> y Ti RuO <sub>2</sub> , cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am <sup>-2</sup> .	138
<b>Figura 52.</b> Arreglo electroquímico empleado en los estudios a escala de banco con un anolito de 0.25 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , los componentes son: 1) compartimentos anódicos, 2) compartimentos catódicos, 3) mallas DSA, 4) Cátodos de titanio, 5) Membrana de intercambio aniónico.	142
<b>Figura 53.</b> Comparación de la eficiencia de corriente y el consumo energético obtenidos con los arreglos RSSA0.25M-AMX, RSSA0.25M-AMI, AMI+IrO <sub>2</sub> , AMI+RuO <sub>2</sub> , AMX+IrO <sub>2</sub> y AMX+RuO <sub>2</sub> ; así como los sistemas reportados por Wei 2010, Rojas 2014, Padhy 2015 y Bao 2020.	143
<b>Figura 54.</b> Comparación del rendimiento espacio tiempo de los sistemas de 5 y 2 secciones evaluados.	144

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Principales minerales del manganeso.	10
<b>Tabla 2.</b> Especificaciones de las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX.	42
<b>Tabla 3.</b> Figuras de mérito para el sistema electroquímico AMX + Ti IrO <sub>2</sub> .	140
<b>Tabla 4.</b> Figuras de mérito para distintos sistemas electrolíticos de recuperación de manganeso.	140

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se demostró que el depósito de manganeso se ve afectado por el tipo de ánodo y las características de la membrana aniónica empleados; esto con la intención de encontrar una configuración electrolítica capaz de ofrecer una alternativa viable para la producción de manganeso metálico con una pureza del 99.9% o superior, útil para la fabricación de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) y baterías de ion litio de alta resistencia. Para lo cual se evaluaron las condiciones electroquímicas alcanzadas por el proceso de depósito de manganeso, así como las características físicas y químicas de los productos obtenidos, al utilizar ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  y  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  junto con las membranas de intercambio aniónico AMI 7001 y Neosepta AMX en un reactor de compartimentos separados. Los resultados permitieron evidenciar que la presencia de selenitos en el catolito hace posible que los iones sulfato reaccionen en el cátodo para reducirse a sulfitos y posteriormente a azufre elemental o volatilizarse como dióxido de azufre, un mecanismo que difícilmente se lleva a cabo electroquímicamente y que por lo general se logra por procesos biológicos complejos; adicionalmente, se comprobó que el depósito de manganeso comienza a partir de los  $-1.14 \text{ V vs SCE}$  (electrodo saturado de calomelanos, por sus siglas en inglés) y a partir de los  $-0.20 \text{ Am}^{-2}$ , aunque no se obtienen depósitos estables hasta densidades de corriente superiores a  $-100 \text{ Am}^{-2}$ , todo este comportamiento se mostró independiente al tipo de electrodo o membrana de intercambio aniónico utilizada. Sin embargo, ambas variables evaluadas afectaron el desempeño del proceso de depósito, siendo la más relevante la membrana aniónica utilizada; al utilizar AMX el proceso presentó una mejora en el consumo energético al permitir recuperar la misma cantidad de manganeso que AMI con un potencial de celda, catódico y anódico menores. En el caso de los DSA evaluados, la diferencia fue menos marcada; si bien el desempeño (eficiencia de

corriente, consumo energético y rendimiento espacio-tiempo) fue bastante similar se observó un mayor potencial de celda con el ánodo de Ti|IrO<sub>2</sub> que con el de Ti|RuO<sub>2</sub>, aunque la pureza del depósito también es mayor y el consumo de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> también es menor. De esta manera se determinó que el mejor arreglo para la recuperación de manganeso es el que utiliza la membrana AMX en conjunto con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>, dado que se trata de un electrodo más duradero a largo plazo; sin embargo, el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> sigue siendo una opción viable. Finalmente, se demostró que el proceso de depósito de manganeso mejora su desempeño considerablemente cuando se utiliza un arreglo electroquímico que propicie una distribución de corriente correcta al asegurar que todas las caras de los cátodos se encuentren emparejadas con un ánodo. Como una contribución adicional, fue posible obtener el depósito de manganeso al utilizar un anolito de menor concentración al habitualmente usado sin comprometer desempeño del proceso, posibilitando el abatir costos de esta manera.

## Abstract

The present investigation showed that the manganese deposition is affected by the anode type and anionic membrane characteristics used to find an electrolytic configuration capable of offering a viable alternative for producing metallic manganese with a purity of 99.9% or higher. This was achieved by evaluating the electrochemical conditions achieved by the manganese deposition process, as well as the physical and chemical characteristics of the products obtained, by using dimensionally stable anodes (DSA) Ti|RuO<sub>2</sub> and Ti|IrO<sub>2</sub> together with anionic exchange membranes AMI 7001 and Neosepta AMX in a separate compartment reactor. The results showed that the presence of selenites in the catholyte makes it possible for sulphate ions to be reduced to sulphites and then to elemental sulphur. This mechanism is challenging to perform electrochemically and usually is achieved by complex biological processes. Additionally, the evaluation showed that the manganese deposit begins from -1.14 V vs SCE (calomel saturated electrode) and -0.20 Am<sup>-2</sup>. Although stable deposits were obtained with current densities more cathodic than -100 Am<sup>-2</sup>, this behaviour was independent of the type of electrode or anionic exchange membrane used. However, both variables affected the performance of the electrodeposition process, the most relevant being the anionic membrane used. When using AMX, the process presented an improvement in energy consumption by allowing to obtain the same amount of manganese as AMI with a cell potential, cathodic and anodic minor. In the case of the evaluated DSA, the difference was less marked. However, the performance was quite similar; a higher cell potential was observed with the Ti|IrO<sub>2</sub> anode, although the purity of the deposit is also higher, and the consumption of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions is also minor. In this way, it was determined that the best arrangement for manganese recovery is the one using the AMX membrane in conjunction with the Ti|IrO<sub>2</sub> DSA since it is a more durable electrode in the long term; however, the Ti|RuO<sub>2</sub> DSA remains a viable

option. Finally, the manganese deposition process improved its performance considerably when an electrochemical arrangement promotes a correct, current distribution by ensuring that all the faces of the cathodes are paired with an anode. In addition, the manganese deposit was viable by using a lower concentration anolyte than the usually used without compromising process performance, making it possible to reduce costs.

## 1 INTRODUCCIÓN.

El manganeso tiene propiedades químicas y físicas que le dan múltiples aplicaciones en diferentes áreas de impacto. En la industria metalúrgica es muy útil como elemento aleante, ya que aumenta de una manera considerable la dureza, viscosidad y capacidad de fraguar del hierro y el acero; mientras que, en la metalurgia de polimetales, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta la solidez de otros metales. Adicionalmente, se puede utilizar en la formación de recubrimientos que funcionan como ánodos de sacrificio para la protección de sustratos de hierro contra la corrosión; ya sea como metal puro o en aleaciones de Cu-Mn, Zn-Mn, Ni-Mn y Co-Mn (Peacoc & Kemmet, 1975).

Actualmente, el uso del manganeso en la obtención de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) ha ganado relevancia; ya que estas aleaciones son clave para la obtención de productos automotrices más resistentes y livianos (al ayudar a disminuir espesores sin comprometer la resistencia mecánica). En México, el panorama anteriormente descrito, así como las perspectivas de crecimiento acelerado en la industria automotriz nacional, hacen necesario satisfacer de manera más regional la demanda de manganeso metálico de alta pureza; con el propósito de abatir y estabilizar costos (Ministerio de Economía, 2016).

Para cumplir con las expectativas de producción de manganeso, existen tres principales métodos de extracción; el primero es el pirometalúrgico, proceso similar al proceso pirometalúrgico del hierro y que requiere un contenido superior al 40% de Mn en el mineral. El segundo método es el piro-hidrometalúrgico, que consiste en un pretratamiento pirometalúrgico seguido por un proceso de extracción hidrometalúrgico. Los pretratamientos pirometalúrgicos sugeridos son fundición,

reducción-tostación, sulfatación y cloración. Esto con el fin de convertir a los minerales en óxidos de manganeso de bajo estado de oxidación, que son fácilmente solubles en ácido sulfúrico. Por último, los métodos hidrometalúrgicos (generalmente utilizado en minerales con <40% de Mn) implican una lixiviación, purificación, separación y procesos finales de recuperación, tales como extracción por solventes o la electrorecuperación (Rodríguez, Et. Al., 2005). En esta última técnica se pueden utilizar soluciones de sulfatos, cloruros u otros agentes lixiviantes y, dependiendo de la composición química del medio utilizado, los parámetros para la recuperación de manganeso difieren sustancialmente en cada ocasión.

La electrorecuperación de manganeso en soluciones sulfatadas ha sido convencionalmente usada para la producción de la mayor parte del manganeso metálico en el mundo; ya que a partir de esta especie se obtienen otros productos de manganeso. Sin embargo, en este medio se requieren de condiciones particularmente energéticas, dadas las propiedades reactivas del metal de interés, la necesidad de una membrana iónica que impida la interferencia de los productos anódicos en la eficiencia del proceso, la evolución de oxígeno como contrareacción a la reducción del ion  $Mn^{2+}$  y la eventual evolución de hidrógeno como reacción concomitante en el cátodo (Zhang & Cheng, 2007).

Es por ello que en la presente investigación se pretende utilizar un arreglo de electrodos con ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) para catalizar la evolución de oxígeno y una membrana que asegure un transporte de iones apropiado para la cinética desarrollada por el sistema de electrodos, con el propósito de generar un sistema electroquímico capaz de recuperar manganeso metálico con la pureza requerida en la industria (99.9%), con eficiencia de corriente y consumo energético que compitan con el comportamiento energético de los sistemas existentes.

## 2 ANTECEDENTES.

### 2.1 Generalidades del manganeso.

El manganeso fue descubierto en 1774 por el químico sueco C. W. Scheele y aislado ese mismo año por J. G. Gahn a partir de la reducción de la pirolusita. Es un metal de transición y el elemento número 25 en la tabla periódica, dentro del subgrupo VII B. Comparte propiedades con el resto de los metales que pertenecen al periodo 4, especialmente con el hierro. Sus isotopos son el  $^{51}\text{Mn}$ ,  $^{52}\text{Mn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  y  $^{56}\text{Mn}$ , pero el  $^{55}\text{Mn}$  es el único estable. Físicamente el manganeso se encuentra en fase sólida, posee una dureza muy elevada, es frágil y posee puntos de ebullición y fusión elevados (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).



*Figura 1. Manganeso metálico en estado elemental.*

Como se observa en la Figura 1, el manganeso purificado tiene un color grisplateado metálico y su superficie tiende a formar óxidos que pasivan y opacan su superficie.

En su estado puro el manganeso posee cuatro formas alotrópicas; la más estable a temperatura ambiente es la  $\alpha$ , la cual es dura, frágil y capaz de rayar el vidrio. La fase  $\beta$  puede ser aislada a temperatura ambiente al enfriar rápidamente el manganeso calentado por encima de la temperatura de transformación  $\alpha$ - $\beta$  y posee las mismas propiedades mecánicas que la fase  $\alpha$ . La  $\gamma$  se puede obtener en su forma

pura por electrodeposición, se caracteriza por ser muy dúctil e inestable a temperaturas superiores al ambiente, aunque se le puede estabilizar con cobre. Finalmente, la fase  $\delta$  requiere de temperaturas entre 1140 y 1240 °C y no es posible aislarla por enfriamiento rápido (Sulcius, Et. Al., 2013).

### *2.1.1 Química del manganeso.*

El manganeso no es un elemento particularmente reactivo con los no metales a temperatura ambiente; sin embargo, al ser muy electropositivo es muy afín al oxígeno del aire y el azufre. De igual manera reacciona lentamente con el agua para formar óxidos a temperatura ambiente, mientras que temperaturas superiores hacen que reaccione rápidamente, liberando hidrógeno. En el caso de ácidos minerales diluidos, el manganeso se disuelve lentamente para formar hidrógeno y un ion divalente. Las temperaturas altas hacen que reaccione fácilmente con el boro, carbono, silicio, fósforo, arsénico, azufre y selenio. No reacciona bajo ninguna condición con el hidrógeno, pero lo hace violentamente con el nitrógeno para formar nitruros (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Este metal tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$  y posee los estados de oxidación -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7. Los estados de oxidación más bajos (de -3 a +1) están relacionados con la formación de carbonilos, nitrosilos y organometálicos del manganeso (Muñoz, 2012).

El estado divalente del manganeso es el más común y estable, en soluciones de pH neutro y ácido forma un ion hexaacuado de color rosa pálido y bastante resistente a la oxidación, mientras que en medios básicos precipita en forma de hidróxido de manganeso, el cual es propenso a la oxidación en condiciones ambientales. El monóxido de manganeso es un compuesto clave que permite formar sales con todos los aniones comunes, las cuales son solubles en agua (Matricardi & Downing, 2000).

La química del manganeso III es poco extensa, es común encontrarlo como parte de espinelas y óxidos mixtos; también es parte de algunas reacciones redox complejas y se oxida lentamente en el agua. Para el caso del estado de oxidación 4+ se tiene al dióxido de manganeso como compuesto principal y puede formar parte de algunos óxidos mixtos (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Los estados de oxidación 5+ y 6+ son los menos comunes, sus escasos compuestos son nombrados manganatos (V) y (VI) respectivamente. Comúnmente se forman como intermediarios en la reducción del permanganato. En el caso del manganato (V) las sales formadas se descomponen rápidamente en óxidos más estables; mientras que el manganato (VI) forma sales estables con el sodio y el potasio al reducir el permanganato (Matricardi & Downing, 2000).

En su mayor estado de oxidación presenta similitudes estructurales con compuestos halógenos. Sin embargo, la mayor cualidad del estado de oxidación 7+ es la formación de oxidantes muy poderosos llamados permanganatos; estos se descomponen lentamente en presencia de ácidos, mientras que en la basicidad y oscuridad lo hacen a un ritmo muy lento (Muñoz, 2012).

### *2.1.2 Abundancia.*

El manganeso es el doceavo elemento más abundante en la corteza terrestre, constando el 0.085% de la misma; es el más abundante de los metales pesados tan solo después del hierro, con el que es muy común que se encuentre combinado (Baba, Et. Al., 2014).

Existen más de 300 minerales con manganeso en su composición; sin embargo, solo 12 de ellos son relevantes comercialmente gracias a su alto contenido de manganeso.

En la Tabla 1 se listan dichos minerales, junto con su composición y el porcentaje de manganeso (Zhang & Cheng, 2007).

**Tabla 1.** Principales minerales del manganeso.

<b>Mineral</b>	<b>Composición</b>	<b>%Mn</b>
Bementita	$Mn_8Si_6O_{15}(OH)_{10}$	43.2
Braunita	$Mn_2Mn_6SiO_{12}$	66.6
Criptomelano	$KMn_8O_{16}$	59.8
Franklinita	$(Fe, Zn, Mn) O (Fe, Mn)_2O_3$	10-20
Hausmannita	$MnO_4$	72.0
Manganita	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62.5
Mangano calcita	$(Ca, Mn) CO_3$	35.4
Romanechita	$BaMnMn_8O_{16}(OH)_4$	51.7
Pirolusita	$MnO_2$	63.2
Rodocrosita	$MnCO_3$	47.8
Rodonita	$MnSiO_3$	41.9
Wad	Mezcla de óxidos hidratados	Variable

En la Tabla 1 se observa que existen seis minerales con un contenido de manganeso significativo. Comenzando por los minerales más aprovechables, la hausmannita tiene la mayor cantidad de manganeso (72%); tiene una estructura espinela compuesta de  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  que ocupan sitios tetraédricos y octaédricos respetivamente, el mineral es opaco de color negro parduzco con un brillo casi metálico (Matricardi & Downing, 2000).

El siguiente mineral es la pirolusita (63%), es el mineral más utilizado para obtener el metal dado que es el polimorfo más estable y abundante; es de color negro, opaco, con brillo metálico y lo suficientemente blando como para manchar el dedo debido a su alto contenido de agua, usualmente este mineral se forma por la oxidación de otros minerales manganosos (Ayala & Fernández, 2015).

La manganita (62.5 %) es un mineral de mediana dureza, con un color entre gris y negro metálico con betas rojo parduzco. Mientras que el Criptomelano posee un 59% de manganeso y se encuentra en muchas de las minas alrededor del mundo, constituyendo hasta el 50% de algunos yacimientos; posee cationes  $K^+$  que pueden ser sustituidos fácilmente y por lo tanto tienen un intervalo de composición bastante amplio (Zhang & Cheng, 2007).

Ningún sulfuro de manganeso presenta importancia comercial; sin embargo, ya se está explotando silicatos como la braunita (66.6%). También se tiene interés en la rodonita (41.9%) dado que está ligado a óxidos y carbonatos (rodocrosita principalmente) (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Los yacimientos se encuentran distribuidos de forma bastante irregular sobre la corteza terrestre. Casi el 70% de las reservas terrestres de manganeso se encuentran distribuidas entre Sudáfrica, con 150 000 kt de este metal; seguido de Ucrania, con 140 000 kilotoneladas y Australia con 97 000 kt. El resto de los yacimientos significativos se distribuyen entre Brasil con 54 000 kt de Mn, India con 49 000 kt, China con 44 000 kt, Gabón con 24 000 kt, así como Kazakstán y México con 5000 kt. Las minas de manganeso son a cielo abierto, con excepción de algunas en India y Brasil (International Manganese Institute, 2019).

Los yacimientos son categorizados de acuerdo con el contenido de manganeso en el mineral: para considerarse una mena de manganeso deben contener más del 35% de manganeso, 10-35% la convierte en menas de manganeso ferruginoso, del 10-5% se clasifican como manganoferricas y por debajo del 5% se trata de menas de hierro (Liu, Et. Al., 2019).

Recientemente se está retomando la investigación para la obtención de manganeso a partir de nódulos marinos, que son estructuras compuestas de óxidos

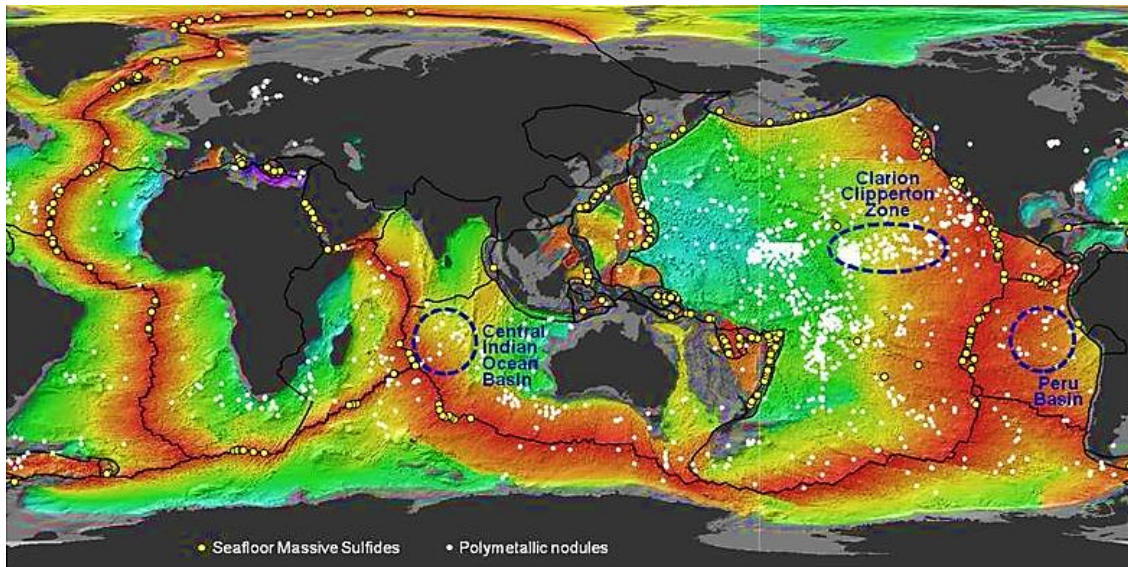
polimetálicos con una forma globular de algunos centímetros; se encuentran conformados según se muestra en la Figura 2 (Kim, Et. Al., 2019)



*Figura 2. Nódulos marinos con óxidos de manganeso*

Se observa como el núcleo de la estructura es diferente al resto del nódulo, esto se debe a que la concentración de metales es mayor en esta región y sobre ella se generan crecimientos posteriores provenientes de los compuestos presentes en el agua (Margolis & Burns, 1976).

Es común encontrar concentraciones de nódulos de 100 000 ton/km<sup>2</sup> a profundidades marinas de entre 4 y 6 km, en zonas muy específicas (McKelvey, Wright & Bowen, 1983). Su composición varía considerablemente en función de la profundidad y las condiciones del lecho marino; sin embargo, en general contienen óxidos de níquel, cobalto, cobre y manganeso, siendo este el componente más relevante (Chester & Stoner, 1974).



*Figura 3. Zonas conocidas con presencia de nódulos polimetálicos y depósitos masivos de sulfuros (Muslow, 2015).*

Como se puede observar en la Figura 3, los yacimientos más importantes se encuentran en la zona Clairon-Clipperton, seguido de la cuenca marina del Indico Central y la cuenca marina de Perú; aunque se les puede hallar por todo el lecho marino profundo (Uramoto, Et. Al., 2019).

## **2.2 Utilidad del manganeso.**

Debido a que se encuentra muy extendido dentro de la corteza terrestre, el manganeso se ve muy inmiscuido en la biología de la mayoría de los organismos complejos, siendo uno de los micronutrientes esenciales para la vida. El manganeso forma parte importante en la generación de clorofila en las plantas mayores, también participa en el proceso de evolución de oxígeno durante la fotosíntesis por medio de complejos aun desconocidos (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

También participa en otros procesos enzimáticos dentro de animales, en la estructura de los ácidos nucleicos, en los procesos de fosforilación, así como promotor en la síntesis de colesterol. Debido a esto los humanos requieren 4 mg por día en su alimentación; una cantidad mayor no será asimilada y se excretará. Sin

embargo, la inhalación de polvos de este metal si puede elevar las cantidades de manganeso en el organismo a niveles peligrosos y puede provocar daños neurológicos irreversibles (Bencko & Cikrt, 1984).

Fuera de los aspectos biológicos, el manganeso es el cuarto elemento más consumido por actividades humanas, tan solo después del hierro, aluminio y el cobre. Y pueden ser descritas según las siguientes dos clasificaciones.

### *2.2.1 Usos no metalúrgicos.*

La mayoría de las aplicaciones no metalúrgicas del manganeso requieren que se encuentre en forma de óxidos o sales. El dióxido de manganeso es el compuesto más utilizado a nivel industrial, especialmente como agente oxidante y despolarizador en celdas secas; para este uso debe contener entre 70-85% de dióxido y menos del 0.05% de metales más electronegativos que el zinc. Este puede ser obtenido naturalmente directo de la mina, de forma sintética o por activación de minerales (Matricardi & Downing, 2000).

Para que el dióxido de manganeso mineral pueda ser utilizado en baterías secas, es necesario que cumpla con ciertas cualidades de pureza, área cristalina, área superficial, porosidad, conductividad eléctrica, forma y tamaño de partícula; por lo que pocos minerales califican para ser utilizados y solo las minas de Gabón, Ghana, México, Brasil, China e India los poseen. Los dióxidos activados, por otro lado, provienen de minerales menos específicos que fueron calentados hasta 600-800 °C y expuestos a ácido sulfúrico para darle porosidad y activarlo químicamente (Zhang & Cheng, 2007).

El MnO<sub>2</sub> sintético se puede producir a partir de minerales o compuestos precursores purificados del manganeso, como el sulfato de manganeso (II), por medios electrolíticos o químicos. Debido a la pureza y la posibilidad de diseñar mezclas

activas, este tipo de dióxido se utiliza en celdas secas de alto rendimiento (Baba, Et. Al., 2014).

Además de este uso, el dióxido de manganeso es utilizado en la vidriería para blanquear el color de los contaminantes de hierro, concentraciones superiores lo tiñen en tonos rosados y al incrementarlo aún más el vidrio se tornará negro (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Los óxidos y sulfatos son utilizados para la fabricación de suplementos alimenticios animales, fertilizante, pesticidas, fungicidas y antidetonantes del petróleo. Mientras que los carbonatos son utilizados como agentes catalizadores en procesos de polimerización y en la fabricación de productos organometálicos (Bencko & Cikrt, 1984).

Los minerales de manganeso también pueden ser utilizados para estos propósitos, siempre y cuando cumplan con las condiciones de concentración necesarias para la obtención del producto final. Además, se puede adicionar en cerámicos para colorearlos o mejorar la adición entre fritas cerámicas (Rodríguez, Et. Al., 2005).

La rodonita, además de ser de interés para la obtención de manganeso metálico puro, es muy utilizada como piedra semipreciosa y en la fabricación de joyería, debido a su color llamativo y las combinaciones con betas oscuras (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Finalmente, se puede hacer reaccionar los minerales con hidróxido de potasio para obtener permanganato de potasio, un agente oxidante muy poderoso que se puede utilizar como limpiador de circuitos, desinfectante catalizador y purificador (Muñoz, 2012).

### 2.2.2 Usos metalúrgicos.

El manganeso es un elemento muy utilizado como aleante en conjunto con una gran cantidad de elementos. Es agregado como agente purificador y para aumentar la resistencia mecánica, química y ductilidad en aleaciones de constantán, bronce, Monel, níquel-plata y níquel-cromo. Sin embargo, la aleación no ferrosa más importante es con el aluminio, muy utilizadas para la fabricación de embaces y utensilios alimenticios por su resistencia mecánica, a la corrosión, al desgaste y la ausencia de contaminantes (Matricardi & Downing, 2000).

Sin embargo, el manganeso juega su papel más vital en la obtención de hierro y acero pues, gracias a su afinidad química por el azufre, ayuda a purgar el azufre presente en las fundiciones y desecharla junto con la escoria; esto es especialmente útil en el caso del acero, ya que evita que esta sufra rupturas durante la forja (Kuziak, Kawalla & Waengler, 2008).

La afinidad química del manganeso también lo hace útil para remover el oxígeno y óxido de hierro del acero, reaccionando para formar óxidos de manganeso que salen lentamente a través de la escoria; este proceso ayuda a evitar la formación de burbujas en el acero cuando este solidifica (Padhy, Tripathy & Alfantazi, 2016).

Es común que algunos óxidos de manganeso permanezcan dentro del acero y afecten las propiedades del mismo. Esencialmente todos los aceros contienen menos del 1% manganeso dado que, además de esta función purificadora, también es muy útil para incrementar su dureza, resistencia a la corrosión (Singh, 2016).

La aplicación más importante para el manganeso es como agente de aleación del acero, pues es posible mejorar de manera significativa su resistencia a la corrosión y

propiedades mecánicas. Para lograrlo, es posible utilizar el manganeso dentro de otras aleaciones o como metal puro (Matricardi & Downing, 2000).

En forma de aleaciones se encuentra el ferromanganeso estándar, que contiene un 7% de carbono y 74 a 76% de Mn; comúnmente utilizado como agente antioxidante y aleante en aceros para forjas y fundiciones. El ferromanganeso de carbono medio contiene 80-85% de manganeso, 1.25-1.5% de carbono y 1.5% de silicio; comúnmente se utiliza para obtener las mismas características que con el ferromanganeso estándar cuando se necesita un bajo contenido de carbono. El ferromanganeso de bajo carbono contiene entre 0.07 y 0.75% de carbono y es vital para fabricar aceros austeníticos inoxidables los cuales son resistentes a la deformación a altas temperaturas. Finalmente, el silicomanganeso es una aleación compuesta de 65-70% de manganeso y 15 a 20% de silicio, es utilizado para disminuir la cantidad de oxígeno presente en el acero fundido y evitar que reaccione con el carbono del mismo, es muy utilizado en la producción de aceros que requieren mínimas cantidades de no metales (Matricardi & Downing, 2000).

El manganeso metálico puro es muy útil como promotor de la fase austenítica en los aceros y es vital para conseguir propiedades más avanzadas en estas aleaciones, en especial cuando existen preocupaciones en el porcentaje de contaminantes y fases presentes (Elliott, Et. Al., 2018).

Un contenido controlado de 1 a 1.8 % de manganeso puro, microaleantes como el vanadio y el niobio, así como bajas concentraciones de carbono permiten obtener aceros muy útiles para funciones estructurales por su gran resistencia específica. En el caso de los aceros inoxidables, el manganeso ayuda a que este material resista trabajos a altas temperaturas y soldaduras; siendo un buen sustituto para el níquel (Singh, 2016).

Los aceros avanzados de alta resistencia (AHSS por sus siglas en inglés) utilizan concentraciones de manganeso muy altas en su aleación, entre el 12 y 30%; se caracterizan por tener límites elásticos superiores a 550 MPa y tensiones de rotura superiores a 700 MPa, parámetros muy por encima de los aceros convencionales (Kuziak, Kawalla & Waengler, 2008).

En la clasificación AHSS se incluyen los aceros de fase dual (DP), fase compleja (CP), ferrita-bainita (FB) y laminados en caliente (HF); así mismo los aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP) y plasticidad inducida por maclado (TWIP). Estos materiales tienden a necesitar procesos de fabricación más complejos, pues dependen mucho del porcentaje de cada fase en su composición (Ferrando, Et. Al., 2012).

De este conjunto, los aceros TRIP y TWIP son los que más destacan pues presentan una combinación de propiedades mecánicas muy particular. En el caso de los aceros TRIP, la deformación provoca endurecimiento por la gradual transformación de la austenita retenida en martensita, en función de la cantidad de carbono en la aleación. Esta propiedad hará más resistente al acero conforme mayor sea la deformación y permitirá que absorba mejor los impactos. En los aceros TWIP el responsable de su resistencia a la deformación es el maclado, que funciona como un límite de grano y refuerza el acero. Estos aceros poseen resistencia y conformabilidad elevadas (Singh, 2016).

Ambos casos (TRIP y TWIP) son aceros considerablemente ligeros y resistentes a tensiones muy grandes, por lo que son de mucho interés para la industria automotriz (Elliott, Et. Al., 2018).

En los últimos años la demanda anual de manganeso ha crecido considerablemente, esto se debe principalmente al aumento en la producción de estos aceros, en los cuales se ven implicadas importantes cantidades de manganeso (Scott, 2022).

La reciente demanda en este tipo de acero está fuertemente ligada a las exigencias de la industria automotriz. Por un lado, los aceros manganosos ya eran ampliamente utilizados en este ámbito por su resistencia mecánica y a la corrosión; de manera que con el incremento anual del número de automóviles también aumenta la demanda de estas aleaciones ferrosa (Ferrando, Et. Al., 2012).

Más recientemente, la industria automotriz adquirió un importante interés por el uso de estructuras más livianas, con la finalidad de minimizar el consumo de combustible y las emisiones de CO<sub>2</sub>, sin comprometer la resistencia y el soporte del vehículo. Para lograr esto se han planteado diferentes estrategias como el desarrollo de materiales menos densos que aligeren las estructuras o más resistentes que permitan adelgazarlas. Esta última opción en específico requiere una suma de propiedades difíciles de cubrir con aleaciones comunes, dado que los parámetros requeridos llegan a ser contradictorios entre sí, pero que los aceros más avanzados pueden satisfacer fácilmente (Elliott, Et. Al., 2018).

La industria automotriz en México ocupa el 6° lugar en términos de producción; lo que ha impulsado la producción de acero líquido en el país. Estas condiciones, junto como la construcción de nuevas plantas automotrices en territorio nacional y el dominio chino sobre los AHSS y sus materias primas, crean la necesidad de satisfacer de manera más regional la demanda de manganeso de alta pureza en la producción de aceros avanzados (Ministerio de Economía, 2016). Además del consumo en la siderurgia, el manganeso de alta pureza es cada vez más participativo en la obtención del dióxido de manganeso necesario en la fabricación de baterías recargables de última generación. Todo esto hace que la producción de manganeso

metálico electrolítico a partir de minerales de manganeso, de los que México aún posee reservas significativas, incremente el valor del producto es hasta 17 veces mayor que el valor comercial del (International Manganese Institute, 2019).

### **2.3 Métodos para la obtención de manganeso metálico.**

En la metalurgia del manganeso es necesario extraer las fases del mineral que contiene este metal con métodos de separación físicos o lixiviación química, para posteriormente oxidarlas por tostado o calcinación y finalmente refinarlo (Zhang & Cheng, 2007). A continuación, se enlistan los principales métodos para la obtención de manganeso metálico.

#### *2.3.1 Pirometalúrgico.*

El método pirometalúrgico requiere del uso de altos hornos para la fundición y tostado de la materia prima. En este proceso los óxidos de manganeso son calentados junto con un agente reductor, como coque o hulla, para extraer el oxígeno en forma de dióxido de carbono; los contaminantes no metálicos son extraídos en forma de escoria que flota sobre el metal fundido. Este proceso requiere trabajar con minerales de alta ley ( $Mn > 44\%$ ), y tiende a requerir procesos posteriores de purificación para eliminar algunos compuestos contaminantes del metal (Matricardi & Downing, 2000).

Otra técnica utilizada es la aluminotermia; en este método los óxidos de manganeso son combinados con aluminio; el proceso reduce al manganeso mientras el aluminio es oxidado. Para esto es necesario aportar la energía de activación inicial en forma de calor y, una vez alcanzada, se desarrolla la reacción de manera espontánea y sumamente exotérmica; el calor liberado ayuda a que la reacción continúe

llevándose a cabo de manera continua. Este método se aplica a minerales de alta ley, con porcentajes de entre el 6 y 7 % de hierro y 0.12% de fosfatos (Baba, Et. Al., 2014).

### *2.3.2 Piro-hidrometalúrgico.*

En esta técnica se utiliza un pretratamiento de naturaleza pirometalúrgica para un posterior refinamiento hidrometalúrgico. Es muy útil para minerales de baja ley (Mn < 30%) y nódulos de óxidos polimetálicos; los principales pretratamientos son el fundido, el tostado de reducción, sulfatación y cloruración. La principal desventaja de este método es su gran consumo de energía y una huella de carbono, haciendo a la eficiencia de este proceso muy susceptible a la concentración de manganeso en el mineral (Dwivedi, Et. Al., 2017).

### *2.3.3 Hidrometalúrgico.*

La metalurgia del manganeso por este método consiste en el uso de soluciones con agentes químicos que remueven el metal de diferentes minerales, fases de interés u óxidos pretratados (Ayala & Fernández, 2015). Generalmente requiere de tratamiento previos que aseguren la liberación del contenido de manganeso, como el tostado o la lixiviación; así como la remoción de impurezas metálicas, separación, recuperación y refinado del manganeso. Se trata de un método más complejo que los otros; sin embargo, es posible obtener una mayor variedad de sales comerciales del manganeso, siendo una de las más útiles el sulfato de manganeso (Baba, Et. Al., 2014). La refinación hidrometalúrgica del manganeso se puede hacer mediante arcillas de intercambio iónico o por técnicas electrolíticas. Este último proceso es de mucho interés pues el manganeso metálico electroquímico (EMM) es de muy alta pureza y no requiere un proceso de posrefinación compleja (Elliott, Et. Al., 2018).

El método electroquímico para la obtención de manganeso metálico puro es muy efectivo en términos de pureza del producto, ya que es posible obtener metal con el

99.9% de pureza, necesaria para su aplicación industrial, con una cantidad mínima de etapas en el proceso y en un medio químico considerablemente estable (Baba, Et. Al., 2014).

La electrometalurgia del manganeso se realiza mediante electrowinning; que consiste en la recuperación del metal a partir de su forma iónica mediante la reducción electroquímica, con la evolución de oxígeno como principal contrareacción. Dadas las características reactivas del manganeso, el proceso se lleva a cabo en reactores electrolíticos de diafragma; los cuales se caracterizan por el uso de una membrana que separa las especies que se forman en los electrodos, de manera que no interfieran con las delicadas condiciones químicas necesarias para que el depósito de manganeso se lleve a cabo de forma apropiada (Rojas-Montes, Et. Al., 2017).

En el reactor de compartimentos separados utilizado para la recuperación de manganeso se requieren dos cámaras; la cámara aniónica, donde se lleva a cabo la contrareacción de evolución de oxígeno; y la cámara catiónica, donde se coloca la solución rica en manganeso y se genera el depósito sobre el cátodo (Ilea, Et. Al., 1997).

Si bien generalmente se utilizan membranas neutras para separar la solución (que pueden ser fibras especialmente diseñadas, materiales porosos o telas), recientemente se han incluido membranas de intercambio iónico al separar de manera más efectiva las soluciones (Rojas-Montes, Et. Al., 2017). Este tipo de membranas son composites semipermeables formados por una estructura polimérica recubierta por una resina de intercambio iónico, dicha resina les otorga la capacidad de impedir o permitir el paso de iones en función de la carga de los iones y de los grupos funcionales de la resina (Argudo, 2012).

Las membranas se dividen en función del ion que permiten pasar; las membranas aniónicas son permeables a aniones gracias a que las resinas utilizadas en su fabricación poseen grupos funcionales catiónicos, mientras que las membranas catiónicas son permeables a los cationes y poseen grupos funcionales aniónicos (Gonzales & Matínez, 2009). En la recuperación de manganeso, recientemente se utilizan membranas aniónicas dado que permiten contener los iones de manganeso cerca del cátodo, evitando que parte de ellos reaccione en el ánodo y precipite en forma de óxidos o sales insolubles, manteniendo la conductividad a través del transporte de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , principalmente (Wei, Et. Al., 2010).

Las soluciones utilizadas reciben el nombre de la cámara en la que se encuentran; el anolito es una solución con aniones comunes con el catolito, cuya concentración asegura la conductividad entre ambas cámaras a través del transporte de iones. Mientras que el catolito está compuesto por la sal que contiene al manganeso en forma iónica, agentes reguladores de pH, agentes de recubrimiento y aditivos que mejoran la eficiencia de corriente (Rojas, Pérez & Uribe, 2014).

El proceso se puede realizar a partir de dos medios: cloruros y sulfatos. En los sistemas clorados se requiere de potenciales menores para obtener el depósito de manganeso; sin embargo, es común la evolución de cloro en el ánodo y la rápida degradación de los elementos estabilizadores en el catolito. Por lo general se opta por utilizar soluciones sulfatadas para contener el manganeso en forma iónica; dado que esta sal es la precursora de la mayoría de productos manganosos y que son más estables (Zhang & Cheng, 2007; Fernández, Et. Al., 2018). Sin embargo, la reducción electroquímica del  $\text{Mn}^{2+}$  a su forma metálica a partir de este tipo de baños electrolíticos requiere de condiciones muy energéticas, al ser su contrareacción la evolución de  $\text{O}_2$  y la reducción simultánea de hidrógeno durante el proceso de

depósito; adicionalmente, este último afecta la uniformidad y pureza del manganeso recuperado, así como la eficiencia de corriente del proceso (Sulcius, Et. Al., 2013).

#### **2.4 Manganeso metálico electrolítico (EMM).**

El manganeso recuperado por medio electroquímico posee propiedades que lo distinguen del manganeso producido por otras técnicas. Se recupera en forma de hojuelas metálicas, con una pureza del 99.5% debido a impureza volátiles en el depósito y que tiende a alcanzar el 99.9% después de ser fundidas. Esta forma del manganeso es vital para la fabricación de aceros avanzados y aceros manganosos especializados. La obtención de manganeso metálico de alta pureza a través de electrolisis es particularmente ventajosa, pues disminuye el número de etapas necesarias para el refinamiento del metal (Sulcius, Et. Al., 2013).

Adicionalmente, la importancia de este metal ha ido en crecimiento fuera del ámbito metalúrgico; esto se debe a que se utiliza en la fabricación de sales y fases específicas de dióxido de manganeso (Duan, Et. Al., 2011). A pesar de que esta estrategia incrementa los costos de fabricación de los productos manganosos, dado el número de pasos implicado, su uso asegura el grado de pureza y un total control de su composición; algo especialmente importante en la fabricación de electrodos para baterías con base de ion litio (Boubou, 2019).

#### **2.5 Investigación sobre la obtención de manganeso metálico electrolítico.**

En lo referente a la recuperación del manganeso metálico electrolítico se han realizado estudios que abarcan desde 1936, donde se reporta el efecto de diferentes

sustratos catódicos e impurezas/aditivos en la producción de manganeso electrolítico a partir de soluciones cloruradas (Sulcius, Et. Al., 2013). Dichas pruebas fueron sondeos para conocer la naturaleza composicional y energética del depósito generado a partir de soluciones industriales; siendo trabajos pioneros en la reducción del manganeso para su purificación que obtuvieron las primeras aproximaciones a la naturaleza del proceso, en términos de densidad de corriente, pureza y características mecánicas del producto (Oaks & Bradt, 1936).

Mas adelante, en 1948, se comenzó a probar con soluciones de mayor pureza, que permitían la recuperación selectiva de  $\gamma$  y  $\alpha$ -Mn, diferenciadas por la naturaleza mecánica del depósito obtenido (Schlain & Prater, 1948). Y para 1974 se explicó el mecanismo de depósito del mismo, demostrando que dicho proceso requiere de dos semirreacciones donde se ve implicada la especie transitoria  $Mn^{1+}$  (Radhakrishnamurthy & Reddy, 1974).

Estos trabajos ayudaron a establecer a la electrolisis como un método viable para la obtención de manganeso de alta pureza y al manganeso electrolítico como un producto de interés que requería de investigaciones más profundas para hacer más eficiente el proceso.

De esta manera, en 1997 Petru Ilea y su equipo de colaboradores estudiaron la recuperación de manganeso en soluciones tanto sintéticas como provenientes de la industria y contaminadas con trazas de zinc. Observaron que la presencia de selenio incrementa la eficiencia de corriente catódica y el consumo de energía específico disminuye. Sin embargo, se necesita mantener control sobre la densidad de corriente aplicada, dado que la energía específica incrementa al aplicar densidades superiores a los 600 A/m<sup>2</sup> y el depósito se vuelven dendrítico y particularmente sensibles a la caída en la concentración total de manganeso en la solución (Ilea, Et. Al., 1997).

En 2006 P. Díaz Arista y colaboradores estudiaron la adición de tiocianato de amonio en una solución acida de cloruros de manganeso, observando que la ausencia del  $\text{NH}_4\text{SCN}$  favorece la formación de hidróxido de manganeso en un intervalo de -1.1 a -0.9 V, debido a la evolución de hidrógeno en la región catódica; a potenciales superiores se obtiene manganeso metálico contaminado con hidróxidos; mientras que el uso del tiocianato como aditivo favorece la formación de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  de manganeso; hasta concentraciones superiores a 0.3 M, donde prevalece la fase  $\alpha$  (Díaz, Et. Al., 2006).

En 2007 Wensheng Zhang y Chu Yong Cheng realizaron una reseña sobre la lixiviación de manganeso y la obtención química y electroquímica de manganeso en su forma pura y como dióxido, con un interés especial en el procesamiento de minerales de baja ley y de nódulos marinos. Donde observaron la importancia de los métodos de extracción hidrometalúrgicos que permitan la reducción del Mn (IV) a Mn (II) y la dificultad de recuperar Cu, Ni y Co a partir de mineral de baja ley cuando había hierro y manganeso en el mismo. Por el contrario, es posible estabilizar los licores de lixiviación obtenidos de nódulos marinos para realizar la recuperación selectiva de Cu, Ni, Co y Zn. En relación con el método de recuperación de Mn y  $\text{MnO}_2$  a partir de licores de lixiviado, la técnica más utilizada es la electrolisis; sin embargo, es necesario remover las impurezas para evitar la contaminación del producto. Además, encontraron que ciertos tipos de ánodos de metales puros y de composites polimetálicos ayudan a disminuir el consumo de energía, pero su costo hace necesario evaluar su uso en función del beneficio obtenido. Se recalca la importancia de estudiar la recuperación de manganeso de efluentes industriales residuales, dado que se pueden encontrar entre 1 y 5 g/L de manganeso (Zhang & Cheng, 2007).

En 2008 Giorgi Agladze, Natela Gogishvili, Nana Koiava e Irakli Zaridze estudiaron la producción simultanea de manganeso y dióxido de manganeso en un reactor de compartimentos separados MA-40 con una membrana aniónica, utilizando soluciones anolítica y catolítica con diferentes concentraciones de manganeso, aditivos, pH y temperatura. De lo que obtuvieron una eficiencia de corriente de entre 75 a 80 % en el lado catódico y del 98.8% en el lado anódico, con depósitos de  $\alpha$ -Mn y  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> respectivamente (Agladze, Et. Al., 2008).

En 2008 Jeng Kuei Chang estudiaron la formación de depósitos electrolíticos a partir de soluciones de manganeso contenido en un líquido iónico (BMP-NTf<sub>2</sub>), para la formación de recubrimientos de óxido de manganeso en capacitores; evaluando potenciales de depósito de entre -1.8 y -2.2 V y 50 a 110 °C. De esta manera, obtuvieron una eficiencia de corriente mayor al 97% y se observó que a 50 °C y -1.8 V se genera un recubrimiento formado por partículas esféricas compuesta por granos nanométricos. Potenciales más negativos que -1.8 V suprimen la formación de estas estructuras y mayores temperaturas dan lugar a un depósito menos uniforme de una morfología fibrosa. En cuanto a la formación de la capa de óxido de manganeso, realizaron un proceso de anodizado en una solución de sulfato de sodio, obteniendo los mejores resultados a partir del depósito generado en -1.8 V y 50 °C (Chang, Et. Al., 2008).

En 2010 Qifeng Wei y su equipo de colaboradores, del Instituto de Tecnología Harbin en Weihai, estudiaron el efecto de las concentraciones de iones de Mn<sup>2+</sup> y amonio, así como pH, temperatura y aditivos de recubrimiento. Los resultados mostraron que el uso de una membrana aniónica permite mantener el control de las condiciones catódicas de manera más eficiente. Al mismo tiempo observaron la energía específica y la eficiencia de corriente de la recuperación de manganeso son influenciadas por la densidad de corriente aplicada, la concentración de sulfato de

amonio, el pH inicial, la temperatura y los aditivos en el catolito. De manera que los mejores resultados se obtuvieron en un intervalo de pH de 7.5, a una temperatura de 40 °C, una densidad de corriente de 400 A/m<sup>2</sup>, concentraciones de Mn y sulfato de amonio de 35 g/L y 130 g/L, respectivamente; así como la adición de SeO<sub>2</sub>, PMA, AES, SDS y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Wei, Et. Al., 2010).

En 2012 Gutiérrez Muñoz estudió el proceso para la lixiviación del manganeso contenido en el mineral de baja ley y su recuperación en forma de óxido de manganeso, en un proceso que implica la lixiviación electroquímica de la pirolusita y su posterior recuperación mediante la reacción anódica. Los resultados mostraron que es posible extraer hasta un 99% del manganeso, donde la concentración de mineral y los iones ferrosos funcionan para catalizar la reacción de reducción. Mientras que, en el caso de la oxidación, los iones Fe (II) retardan la formación de óxido de manganeso y el sulfato de amonio mejora a eficiencia de corriente en dicho proceso (Muñoz, 2012).

En 2013 Lifeng Ding y su equipo de trabajo estudiaron el efecto de tres aditivos nitrogenados sobre el electrodepósito de manganeso. Las sustancias utilizadas fueron tiocianato de amonio, tiourea y poliacrilamida; encontraron que el tiocianato tiene efectos negativos sobre el depósito de manganeso y la eficiencia de corriente. La tiourea y poliacrilamida, al ser utilizadas en conjunto, demostraron propiciar el depósito de manganeso de alta pureza, sin contaminación de metales ajenos o sulfatos y con una eficiencia de corriente superior (Ding, Et. Al., 2013).

Ese mismo año, Wei-Yi, Shi-Jun, Qing-Yuan y Sang-Ian estudiaron la viabilidad y estabilidad del proceso de obtención de manganeso electrolítico a partir de la extracción del manganeso en mineral de baja ley utilizando SO<sub>2</sub> como medio lixivante. El proceso demostró permitir un 95.5% de extracción de Mn, con concentraciones de 6.62% de SO<sub>2</sub> y 0.15 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; una vez purificada, la

solución permitió la producción de manganeso electrolítico de grado industrial, con una eficiencia de corriente del 78.1% (Sun, Et. Al., 2013).

En el mismo periodo A. Sulcius y su equipo de trabajo reportaron los resultados obtenidos por investigadores anteriores que, durante la era soviética, estudiaron el efecto del pH, densidad de corriente temperatura, impurezas y material catódico sobre la formación de depósitos de fases específicas de manganeso (Sulcius, Et. Al., 2013).

De igual manera Jianming Lu y compañía realizaron una reseña sobre las condiciones óptimas para la obtención de manganeso metálico, donde observaron que el proceso de electrodeposición de manganeso posee propiedades catalíticas para la evolución de hidrógeno, las cuales se incrementan por la presencia de metales pesados como impureza en el depósito. Mientras que el selenio provoca efectos contrarios, incrementando la eficiencia de corriente del proceso principal (Lu, Dreisinger & Glück, 2013).

En 2015 Jianming Lu y su equipo de trabajo estudiaron la producción de manganeso metálico electrolítico a partir de carbonatos, en una solución acida de sulfato de amonio como medio solvente. Reportando un incremento en la eficiencia de corriente al incrementar la concentración de polímero poliacrilamida, la densidad de corriente y el pH hasta ciertos valores, posteriores a los cuales dicha cualidad decrece. De igual manera, observaron que el proceso pierde eficiencia de corriente al incrementar el tiempo de depósito y la superficie se hace más irregular; además se observó la importancia del diseño de la celda para evitar reacciones secundarias y la consideración de las membranas en función del tamaño de la celda (Lu, Dreisinger & Glück, 2015).

Ese mismo año Julia Ayala y Begoña Fernández trabajaron sobre la recuperación de manganeso a partir de escoria de silico-manganeso, planteando un proceso donde la escoria es tratada con ácido sulfúrico 10% m/m, calentada a 200 °C por 30 minutos. La solución acida resultante fue tratada con una solución de hidróxido de potasio 1 % m/v y cal 15 % m/v para ajustar el pH a 6; posterior a lo cual se utilizó una solución de sulfuro de sodio para disminuir la concentración de Zn, Co, Cu y Ni por debajo de las 2 ppm. El licor resultante les permitió obtener manganeso electrolítico con una pureza de 99.99% y recuperar el 94% Mn contenido en la solución (Ayala & Fernández, 2015).

También en 2015, Jianrong Xue y colaboradores investigaron la influencia del oleato de sodio en la electrodeposición de manganeso a partir de soluciones sulfatadas. Demostraron que una concentración controlada de oleato mejora la eficiencia de corriente catódica, obteniéndose el mejor resultado en un intervalo de pH de 7.0 a 7.5. También se observó que el NaOL, en conjunto con el dióxido de selenio, incrementa el potencial de evolución de hidrógeno (Xue, Et. Al., 2015).

Un año después, este mismo grupo de investigadores documentó los efectos del silicato de sodio sobre la producción de manganeso electrolítico. Con esto demostraron que es posible tener una mejorar la eficiencia de corriente durante la recuperación de manganeso, en un intervalo de pH de entre 7 y 8; esto con concentraciones de entre  $8.2 \times 10^{-4}$  y  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L de silicato de sodio. Sin embargo, los depósitos presentaron una leve concentración de óxido y silicio (Xue, Et. Al., 2016).

Entre 2016 y 2018, S. K. Padhy y colaboradores realizaron estudios que fueron desde el uso de sulfato de amonio y su influencia en la morfología del depósito, distribución de corriente y polarización del electrodo, hasta el uso de oleatos sódicos

para mejorar la morfología del depósito y como esto afecta la eficiencia del proceso (Sulcius, Et. Al., 2013; Padhy, Et. Al., 2016; Padhy, Et. Al., 2018).

En 2017 J.C. Rojas y colaboradores estudiaron el mecanismo de reacción del selenio durante la producción de manganeso electrolítico, demostrando que las mejoras obtenidas de la adición del  $\text{SeO}_2$  a las soluciones de  $\text{MnSO}_4$  derivan de dos procesos diferentes: uno a  $-0.3$  V, donde el selenio forma un depósito elemental sobre la superficie activa del cátodo y posteriormente, a  $-0.6$  V, este depósito se vuelve a disolver al formar iones de  $\text{Se}^{2-}$  (Rojas-Montes, Et. Al., 2017).

Ese mismo año Zhang C. y colaboradores reportaron la recuperación de manganeso a partir de óxido de manganeso mineral, utilizando EDTA como medio lixivante y reductor del mismo; para posteriormente obtener sulfatos mediante la adición de ácido sulfúrico, proceso que fue capaz de remover hasta un 98.3% del manganeso presente en el mineral, con una baja contaminación de hierro y aluminio. El proceso electrolítico final obtuvo una eficiencia de corriente del 72%, realizando el proceso a  $40^\circ\text{C}$  y aplicando una densidad de corriente de  $500$  A/m<sup>2</sup> y la adición de  $\text{SeO}_2$  (Zhang, Et. Al., 2017).

En 2018 D. Fernández González, J. Sancho Gorostiaga, J. Piñuela Noval y L. F. Verdeja Gonzáles probaron un método que permite la recuperación del manganeso contenido en los lodos y las limaduras residuales del proceso de obtención de zinc; utilizaron dos procesos de lixiviación, uno con baja temperatura, donde los componentes son separados mediante el ataque del  $\text{SO}_2$ . El segundo utiliza  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para separar algunas impurezas y producir sulfato de manganeso. El resultado les permitió obtener manganeso electrolítico con un 99.9% de pureza, con la posibilidad de producir otros componentes, como óxidos y sulfatos (Fernández, Et. Al., 2018).

Como muestra la revisión bibliográfica, las soluciones de sulfatos son las más utilizadas en la recuperación de manganeso electrolítico; dado que es el método más utilizado para la extracción del mineral y a que son las más estables en las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso.

Adicional a esto, en el estado del arte se observa que los esfuerzos para optimizar la producción de manganeso electrolítico de alta pureza se han centrado en la adición de especies estabilizadoras para mermar la reducción del hidrógeno y beneficiar el depósito de manganeso; modificaciones que se enfocaron mayoritariamente en la región catódica. De manera que, aunque las condiciones del proceso siguen siendo considerablemente energéticas, se obtiene una mejor eficiencia de corriente. La adición de agentes estabilizadores generalmente debe ser complementada con ajustes químicos adicionales; esto derivado de la complejidad del sistema usado y las características reactivas del manganeso.

Finalmente, se observa que la naturaleza y composición de los ánodos es capaz de afectar el potencial de celda del proceso. Sin embargo, en todos estos estudios es resaltable la ausencia del uso de ánodos dimensionalmente estables; los cuales se caracterizan por catalizar las reacciones de oxidación, en especial cuando estas involucran la evolución de  $O_2$ .

La presente investigación pretende mejorar las características energéticas del proceso de depósito de manganeso, manteniendo la pureza del producto en los estándares de la industria (99.9%), utilizando un sistema de electrodos DSA modificados con óxidos de Iridio ( $IrO_2$ ) y Rutenio ( $RuO_2$ ); así como membranas que permitan la correcta distribución de corriente y potencial a través de un flujo apropiado de iones. El sistema utilizó, además, una solución de sulfato de manganeso adicionada con agentes modificadores; con una composición óptima para la recuperación de manganeso puro, según en lo reportado en el estado del arte.

Para ello se plantean los objetivos descritos a continuación.

### 3 OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS.

#### **Objetivo general:**

Evaluar el efecto que ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) modificados con óxidos conductores y diferentes membranas de intercambio aniónico tienen sobre el proceso de depósito de manganeso metálico a partir de soluciones sulfatadas en un reactor de compartimentos separados, por medio de estudios termodinámicos, técnicas electroquímicas y caracterización de los productos generados.

#### **Objetivos específicos:**

- Establecer las condiciones termodinámicas de potencial, pH y concentración que favorecen la formación del depósito de manganeso metálico.
- Determinar las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito de manganeso metálico en función de la membrana utilizada (Neosepta AMX y AMI 7001s).
- Determinar las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito de manganeso metálico en función de los ánodos empleados (Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti|IrO<sub>2</sub>).
- Definir las reacciones concomitantes relacionadas con el depósito de manganeso a partir de soluciones sulfatadas.

- Conocer el efecto de la membrana aniónica y el DSA utilizado sobre las condiciones energéticas en las que se desarrollan las reacciones concomitantes.
- Determinar la influencia de la concentración en el anolito sobre las condiciones energéticas en las que se desarrollan reacciones catódicas relacionadas con el depósito de manganeso.
- Realizar pruebas de depósito con corriente controlada en periodos de tiempo largos (120 minutos) variando los ánodos y membranas aniónicas utilizadas.
- Caracterizar el depósito obtenido con base en las modificaciones realizadas al sistema y las densidades de corriente impuestas.
- Analizar los cambios de concentración de los iones  $Mn^{+}$  y  $SO_4^{2-}$  en función del tiempo de electrolisis y el arreglo electroquímico utilizado
- Evaluar el proceso utilizando Figuras de mérito.

## 4 METODOLOGÍA.

### 4.1 Estrategia experimental

A continuación, se describe la estrategia experimental seguida para poder cubrir los objetivos planteados.

- a) Modificación de la superficie de los contraelectrodos de Ti por el método Pechini, para la obtención de una capa de óxido de rutenio (Ti | RuO<sub>2</sub>) y óxido de iridio (Ti | IrO<sub>2</sub>).
- b) Caracterización del pH del Catolito, para conocer las condiciones de equilibrio químico en dicha solución previas al proceso electroquímico.
- c) Estudio termodinámico de las condiciones de potencial (E) y el intervalo de pH apropiados para la obtención de Mn metálico, por medio de diagramas de especies y constantes condicionales.
- d) Estudio de las condiciones de equilibrio químico y electroquímico relacionadas con las reacciones concomitantes en el proceso de depósito de manganeso, por medio de diagramas de especies y constantes condicionales.
- e) Estudios voltamperométricos para encontrar las condiciones energéticas de potencial y corriente donde se lleva a cabo el depósito de Mn, utilizando un contraelectrodo de Ti modificado con RuO<sub>2</sub> y las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX.
- f) Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrías para la determinación del intervalo de corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de Mn, utilizando las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX junto con contraelectrodos modificados con RuO<sub>2</sub> y sustrato de Ti.

- g) Estudios de microelectrólisis mediante inversiones de potencial para determinar el potencial de depósito y diferenciar los aportes energéticos de los procesos reductivos concomitantes, utilizando las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX junto con contraelectrodos modificados con  $\text{RuO}_2$  y sustrato de Ti.
- h) Caracterización de los productos sólidos generados en las diferentes densidades de corriente evaluadas para la comprensión de los procesos electroquímicos llevados a cabo.
- i) Análisis de las condiciones de potencial y corriente de los procesos de reducción electroquímica implicados en el depósito de manganeso con el fin de deducir las reacciones implicadas en la formación de los subproductos sólidos obtenidos durante el depósito de manganeso a partir de soluciones sulfatadas.
- j) Estudio termodinámico mediante la ley de Hess para establecer los mecanismos de reacción implicados en la formación de especies concomitantes durante el proceso de depósito de Mn.
- k) Estudios voltamperométricos para encontrar las condiciones energéticas de potencial y corriente donde se lleva a cabo el depósito de Mn, utilizando un contraelectrodo de Ti modificado con  $\text{IrO}_2$  en conjunto con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX.
- l) Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrias para la determinación del intervalo de corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de Mn, utilizando un contraelectrodo de Ti modificado con  $\text{IrO}_2$  en conjunto con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX.

- m) Análisis de las condiciones de potencial y corriente de las reacciones concomitantes implicadas en el depósito de manganeso cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ , con el fin de discernir el efecto del ánodo sobre la generación de subproductos en el lado catódico.
- n) Estudios de macroelectrolisis con diferentes densidades de corriente, a partir del análisis de los resultados obtenidos de los estudios de microelectrólisis, para conocer el comportamiento de proceso de depósito de manganeso en tiempos largos cuando se utilizan las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX junto con contraelectrodos modificados con  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ .
- o) Caracterización química y morfológica de los depósitos obtenidos, por medio de MEB, DRX, mapeo elemental por EDS y análisis de pureza por ICP-OES, con el fin de conocer el efecto de las membranas aniónicas, electrodos DSA y densidades de corriente empleadas sobre la composición del depósito.
- p) Caracterización química de la solución después de los procesos de macroelectrolisis por ICP-OES, para conocer los cambios de concentración a lo largo del tiempo y relacionarlos con el comportamiento electroquímico del proceso y las características del depósito generado.
- q) Escalamiento del proceso para determinar si la recuperación de manganeso y el comportamiento electroquímico y energético del sistema se ven modificados en un reactor a escala 1:5 y en un reactor de 5 secciones.
- r) Determinación de las Figuras de mérito en las distintas condiciones evaluadas para conocer la configuración más eficiente y compararla con otros sistemas existentes.

La Figura 4 resume la estrategia experimental planteada en los puntos anteriores, esta metodología se aplicó al evaluar ambas membranas aniónicas (Neosepta AMX y AMI 7001s) y ambos electrodos DSA (Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti|IrO<sub>2</sub>).

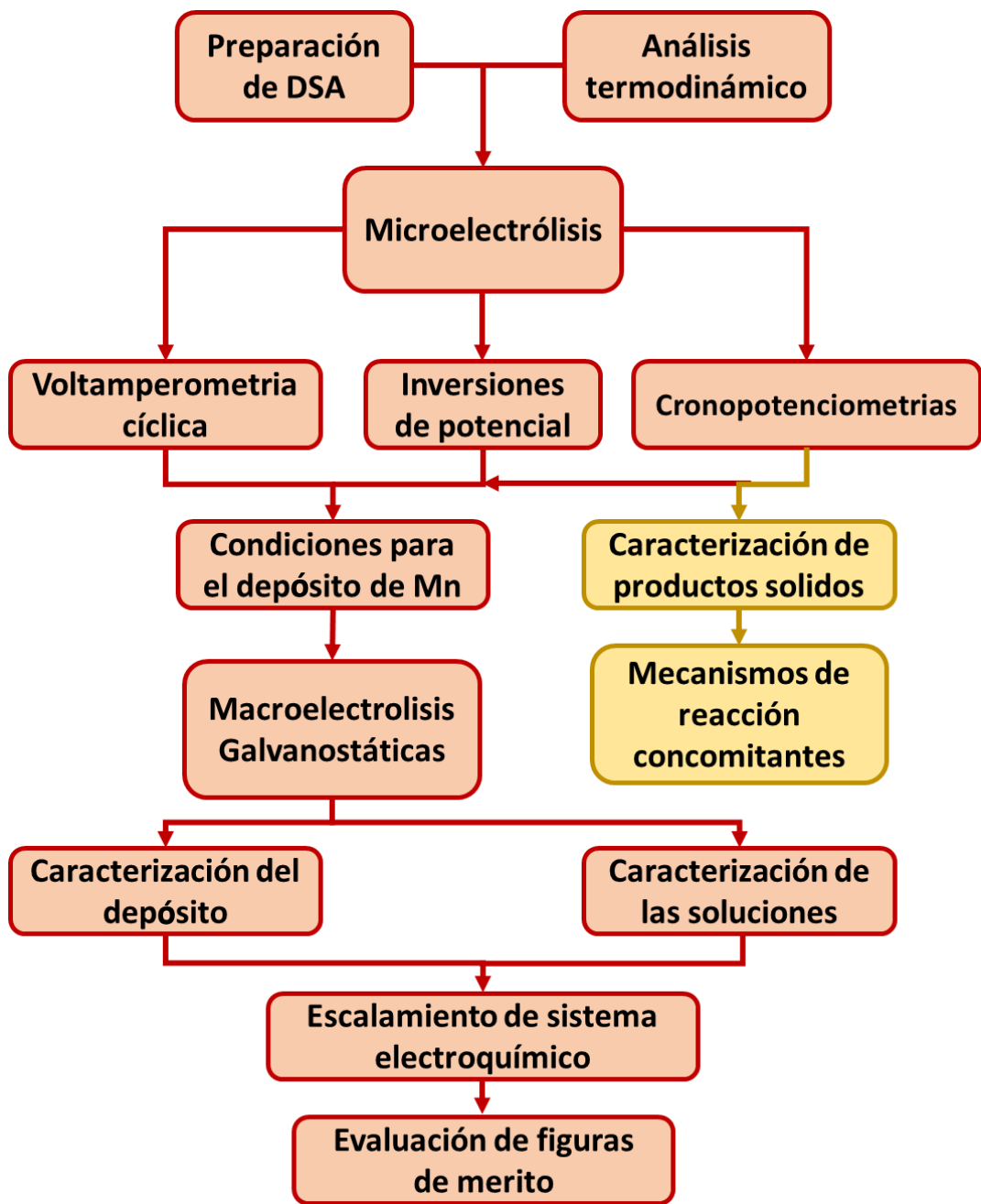


Figura 4. Descripción gráfica de la estrategia experimental.

## 4.2 Desarrollo experimental.

### 4.2.1 Preparación de catolito y anolito.

Para las pruebas electroquímicas se utilizaron tres catolitos: en primer lugar, se preparó el catolito con presencia de iones  $\text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{Mn}}$ ) con 0.27 M de  $\text{MnSO}_4$ , 0.91 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0.54 mM de  $\text{SeO}_2$ ; en segundo lugar, se preparó catolito sin iones  $\text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{F}}$ ) únicamente incluyendo 0.91 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0.54 mM de  $\text{SeO}_2$ ; el tercer catolito fue preparado sin especies de selenio ( $C_{\text{FSe}}$ ) por lo que se utilizaron 0.27 M de  $\text{MnSO}_4$  y 0.91 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . En estas soluciones se utilizó sulfato de manganeso, pues es la sal más común para el proceso de electrorecuperación de este metal y precursora de la mayoría de productos de manganeso; con base en esto se seleccionó el sulfato de amonio como electrolito de soporte para asegurar una distribución de potencial y corriente apropiadas; finalmente, el dióxido de selenio se utilizó para inhibir la evolución del hidrógeno y promover la reducción electroquímica del manganeso (Rojas-Montes, Et. Al., 2017).

En el caso del anolito, se utilizó principalmente una solución de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para proporcionar aniones comunes con el catolito ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); adicionalmente, se prepararon anolitos de ácido sulfúrico 0.25 y 1 M para realizar pruebas alternativas. En ambas soluciones (anolito y catolito) se utilizó la combinación de reactivos más adecuada según lo indicado en la literatura (Wei, Et. Al., 2010; Kim, Et. Al., 2013).

El pH del catolito se midió utilizando un potenciómetro de la serie Thermo Scientific Orion Star A y un trío de pH Orion 8107UWMMD.

#### *4.2.2 Preparación de ánodos.*

El electrodo modificado de Ti|RuO<sub>2</sub> se preparó por método Pechini; para lo que se utilizó una solución polimérica precursora con 0.012 mol de ácido cítrico y 0.050 mol de etilenglicol, los cuales fueron mezclados y calentados a 70 °C en una parrilla de calentamiento, para posteriormente añadir 0.002 mol de RuCl<sub>3</sub> y agitar hasta la homogenización. La tinta obtenida se aplicó como recubrimiento sobre la placa de Ti, la cual fue previamente tratada en un baño de ácido clorhídrico puro por 15 minutos para decapar la superficie y darle rugosidad, así como un baño posterior de ácido nítrico concentrado para limpiar la superficie. Una vez recubierta, la placa fue sometida a un proceso de sinterizado con una rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta llegar a los 500 °C, temperatura a la que se mantuvo por 5 horas para obtener el recubrimiento final de RuO<sub>2</sub> (González, Et. Al., 2018).

El mismo proceso se utilizó para la preparación de los electrodos modificados de Ti|IrO<sub>2</sub>, sustituyendo el RuCl<sub>3</sub> en la tinta por IrCl<sub>3</sub>.

#### *4.2.3 Preparación de cátodos.*

Como cátodo se utilizó una placa de titanio sin modificar. Para su uso, la superficie de la placa fue pulida mecánicamente hasta acabado espejo con papel de lija #1200 y #1500, ambas de carburo de silicio; finalmente, su superficie se enjuagó con agua desionizada y se dejó secar.

#### *4.2.4 Membranas de intercambio iónico utilizadas.*

Las membranas evaluadas en el presente trabajo fueron Neosepta AMX y AMI 7001s, ambas membranas de intercambio aniónico. Las propiedades individuales de cada membrana se mencionan en la tabla 2 (Kim, Et. Al., 2013; Jaroszek, Et. Al., 2017; González, Et. Al., 2021; Mareev, Et. Al., 2018; Afsar, Et. Al., 2018).

**Tabla 2.** Especificaciones de las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX.

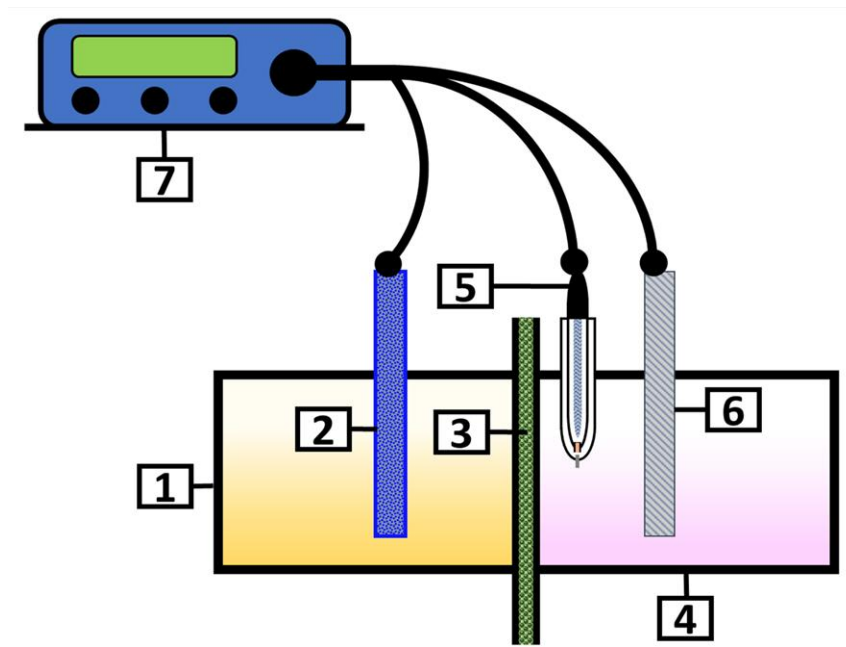
Membrana aniónica	AMI 7001S	Neosepta AMX
Estructura	PS/DVB	PS/DVB
Capacidad de intercambio iónico [meq·g <sup>-1</sup> ]	1.3 ± 0.1	1.55 ± 0.15
Espesor [mm]	0.45 ± 0.025	0.15 ± 0.03
Resistividad [ $\Omega$ ·Cm <sup>2</sup> ]	<40	27.5 ± 7.5
Ion de intercambio	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Grupo funcional	Amonio cuaternario	Amonio cuaternario
Estabilidad térmica [°C]	90	40

Ambas membranas fueron activadas y almacenadas en solución de cloruro de sodio 5% por un día; para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada.

#### 4.2.5 Estudios electroquímicos.

Todos los estudios de microelectrólisis se realizaron en un potenciostato galvanostato Princeton Applied Research 263 A controlado por el software Powersuite 3.0, en una celda de placas paralelas con compartimentos separados y con un arreglo de tres electrodos.

En el compartimento catódico se colocó el electrodo de Ti y un electrodo de calomel saturado como referencia (SCE,  $E = 0.242$  V vs Standard Hydrogen Electrode SHE); mientras que en el lado anódico se utilizaron los electrodos modificados de Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti|IrO<sub>2</sub>. Las soluciones utilizadas fueron el catolito y anolito en sus respectivos compartimentos. El arreglo electroquímico anteriormente descrito se esquematiza en la Figura 5.



*Figura 5. Representación esquemática del sistema empleado: 1) compartimento aniónico, 2) DSA/contraelectrodo, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico, 5) electrodo de referencia SCE, 6) Cátodo de titanio/electrodo de trabajo, 7) Potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research 263 A.*

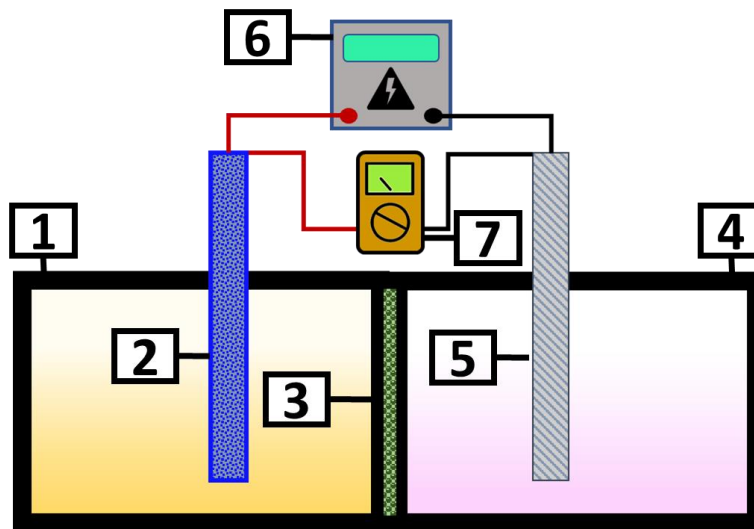
Con el arreglo que se observa en la Figura 5 se realizaron las voltamperometrías cíclicas en un intervalo de potencial de -2.00 a 0.5 V vs SCE con una velocidad de barrido de 25 mV/s. Para las inversiones de potencial, el barrido catódico se limitó a llegar hasta potenciales entre los -0.9 y -1.72 V vs SCE.

Las microelectrólisis por cronopotenciometrias se realizaron imponiendo densidades de corriente que abarcan de los -0.5 a -400 Am<sup>-2</sup> por 120 segundos; este intervalo de tiempo es esencial pues permite que los fenómenos evidenciados por el estudio estén controlados por la transferencia de carga y no de masa, una condición vital a la hora de identificar los procesos electroquímicos que se puedan desarrollar utilizando técnicas galvanostáticas.

El sistema presentado en la Figura 5 también se utilizó para las pruebas de macroelectrólisis por cronopotenciometrias imponiendo densidades de corriente en

el intervalo de  $-5$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  por 120 minutos; en este caso, se midió el potencial de celda del sistema utilizando un multímetro Fluke 189 True RMS conectado en paralelo con el cátodo y el ánodo utilizados.

La información recabada en las macroelectrolisis se utilizó para determinar las condiciones a evaluar durante los estudios a escala de banco; en estos se utilizó un sistema en escala 1:5 que respeto todas las proporciones del reactor presentado en la Figura 5 (relación entre el área del electrodo, volumen de electrolito y área activa de la membrana); en este caso se impusieron densidades de corriente entre  $-100$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  utilizando una fuente CD Ametek/Sorensen HPD-30-10 en un arreglo de dos electrodos (excluyendo el electrodo de referencia del sistema), se utilizó un multímetro Fluke 189 True RMS conectado en paralelo con el ánodo y cátodo para medir los cambios en el potencial de celda. El sistema empleado para las pruebas en escala de banco se ve representado en la Figura 6.



**Figura 6.** Representación esquemática del sistema empleado para las pruebas a escala de banco: 1) compartimento aniónico, 2) DSA, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico 5) Cátodo de titanio, 6) Fuente CD Ametek/Sorensen HPD-30-10, 7) multímetro Fluke 189 True RMS

#### *4.2.1 Caracterización de productos sólidos y soluciones.*

La caracterización morfológica, superficial y elemental del depósito de manganeso se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi modelo SU3500 I y un espectroscopio de energía dispersa de rayos X Quantax 200.

Los estudios de difracción de rayos X para el depósito y los coloides recuperados se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X marca Inel modelo Equinox 2000 que utiliza radiación monocromática Co K $\alpha$  ( $\lambda= 1.789 \text{ \AA}$ ) producida a 30 kV y 20 mA.

Para la caracterización por DRX, las muestras metálicas fueron molidas en un mortero de ágata, mientras los coloides fueron recuperados del catolito por decantación, posteriormente fueron enjuagados 10 veces con agua desionizada y secados a 30 °C por 6 horas.

Finalmente, la pureza del manganeso, composición química elemental de los coloides y concentración química de iones SO $_4^{2-}$  y Mn $^{2+}$  presentes en las soluciones usadas fueron determinadas por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Optima 8300.

Para el análisis por ICP-OES de los depósitos metálicos, el manganeso contenido fue lixiviado utilizando una solución de ácido clorhídrico 6 M. En el caso de los coloides, estos fueron disueltos en ácido nítrico puro; esto fue necesario pues los ácidos reductores (como el ácido clorhídrico o diluciones de ácido sulfúrico y nítrico) eran incapaces de reaccionar con los coloides.

## 5 RESULTADOS.

### 5.1 Estudios de equilibrio electroquímico.

Como una etapa previa a los análisis voltamperométricos, se construyeron diagramas de Pourbaix a partir de las concentraciones de los iones en el catolito sintético: 1.82 M para el  $\text{NH}_4^+$ , 1.18 M para el  $\text{SO}_4^{2-}$  y 0.27 M de  $\text{Mn}^{2+}$ , así como una temperatura estándar de 25 °C. La Figura 7A muestra el equilibrio químico para las especies de manganeso, mientras que la Figura 7B hace lo propio para las especies derivadas del sulfato; en ambos casos se señala el pH 4, que corresponde con la condición inicial de la solución catolítica.

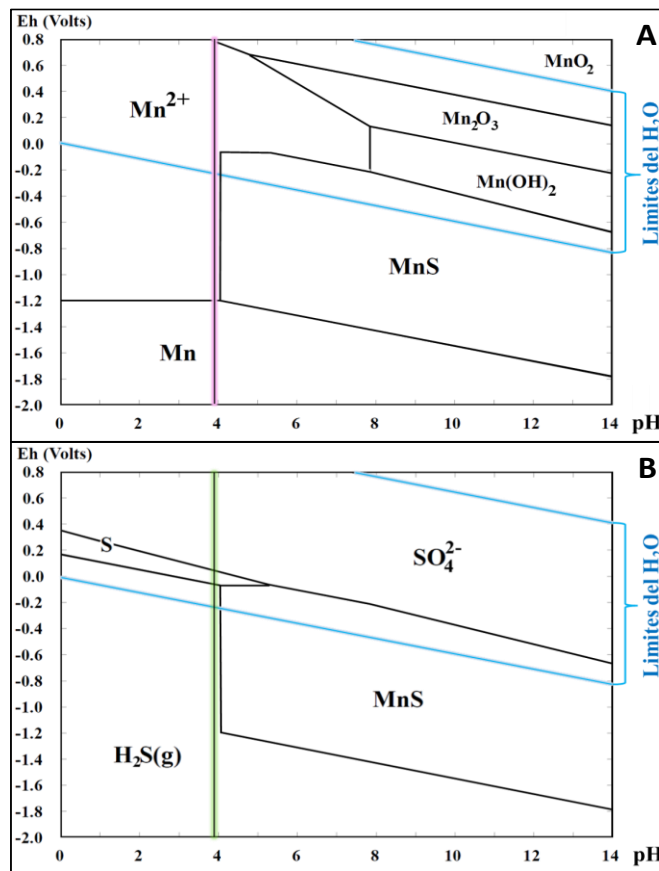


Figura 7. Diagramas de Pourbaix para el catolito para las especies de (A) Manganeso y (B) Azufre.

De acuerdo con la Figura 7A, la reducción a manganeso metálico debe comenzar en -1.2 V vs. SHE (correspondiente a -1.442 V vs. SCE) a pH 4; en condiciones de pH

superiores se favorece la formación de sulfuro de manganeso (MnS) por sobre el depósito de manganeso en potenciales catódicos.

En la Figura **7B** se observa la formación de ácido sulfhídrico en forma gaseosa (H<sub>2</sub>S) a partir de los 0.2 V vs SHE (-0.042 V vs SCE). Al mismo tiempo, entre el pH 0 y 4 y entre los 0.2 y 0.4 V vs SHE (-0.042 y 0.148 V vs SCE) se observa una región donde se favorece la generación de azufre elemental. En condiciones donde el pH sea mayor a 4 se observa la formación de sulfuro de manganeso desplaza al ácido sulfhídrico a potenciales más catódicos, de manera similar que con el manganeso (<-1.2 V vs SHE, <-1.442 V vs SCE). Es importante señalar que la formación de estas especies durante el depósito de manganeso es hipotética, dado que en la práctica la reducción electroquímica de sulfatos se ve bloqueada por la evolución de hidrógeno, debido a la energía necesaria para llevar a cabo el proceso (Bancroft & Magoffin, 1935).

En el caso de la evolución de hidrógeno, señalada en el límite del H<sub>2</sub>O inferior en las Figuras **7 A** y **B**, comienza en los 0 V vs SHE (-0.242 V vs SCE) cuando el pH es de 0 y requiere de un potencial más catódico conforme aumenta el pH; hasta llegar a requerir -0.7 V vs SHE (-0.942 V vs SCE) para llevarse a cabo al alcanzar un pH de 14.

Debido a que el pH del catolito sintético utilizado es de 3.6, se deduce que en esta solución el depósito de manganeso metálico se debería de obtener a partir de los -1.2 V vs SHE (-1.442 V vs SCE); sin la presencia de especies manganosas adicionales. Mientras que la evolución de ácido sulfhídrico e hidrógeno comienzan desde los 0 y -0.25 V vs SHE (-0.242 y -0.492 V vs SCE); por lo que se pueden esperar ambos procesos concomitantes durante el depósito de manganeso metálico.

## 5.2 Evaluación fundamental del ánodo modificado de Ti|RuO<sub>2</sub>

### 5.2.1 Estudios de microelectrólisis mediante voltamperometrías cíclicas.

Para demostrar los procesos electroquímicos relacionados con el depósito de manganeso y la reducción del medio electrolítico (incluyendo selenio y especies derivadas de los sulfatos), se realizaron voltamperometrías cíclicas en un intervalo de potenciales de 0.50 a -1.5 V vs. SCE. El barrido de potencial se inició en sentido catódico con una velocidad de 25 mV s<sup>-1</sup> usando un catolito sin iones Mn<sup>2+</sup> (C<sub>F</sub>), uno con iones Mn<sup>2+</sup> (C<sub>Mn</sub>), y uno sin selenio (C<sub>FSe</sub>). Todos los experimentos tuvieron lugar en un reactor de membrana electroquímica con un cátodo de Ti y un ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>. La Figura 8 muestra los voltamperogramas producidos utilizando las membranas AMX (curva a) y AMI (curva b) con soluciones de C<sub>F</sub> (Figura 8A), C<sub>Mn</sub> (Figura 8B) y C<sub>FSe</sub> (Figura 8C), respectivamente.

Como se muestra en la Figura 8A (curvas a y b), hay tres procesos de reducción antes de la evolución del hidrógeno (H<sub>2</sub>); la cual está claramente asociada con el aumento característico de la densidad de corriente catódica. Las curvas a y b de la Figura 8B revelan un proceso de reducción adicional que se desarrolla antes de la evolución del hidrógeno (H<sub>2</sub>), así como dos nuevos procesos de oxidación. Mientras que en la Figura 8C (Curvas a y b) solo se observa un proceso de reducción antes de la evolución del hidrógeno (H<sub>2</sub>), junto con dos procesos de oxidación diferentes.

Los tres procesos iniciales (R<sub>I</sub>, R<sub>II</sub> y R<sub>III</sub>) comienzan en los mismos sobrepotenciales (-0,082, -0,300 y -0,900 V vs. SCE, respectivamente) con C<sub>F</sub> y C<sub>Mn</sub>, mientras que con la solución C<sub>FSe</sub> estos procesos no se observan. Debido a esto, es posible atribuir los procesos catódicos iniciales a la reducción de las especies de selenio y azufre. El proceso de reducción (R<sub>Mn</sub>) observado a los -1.141 V vs. SCE en la Figura 8 B y C puede atribuirse al depósito de manganeso en la superficie del cátodo.

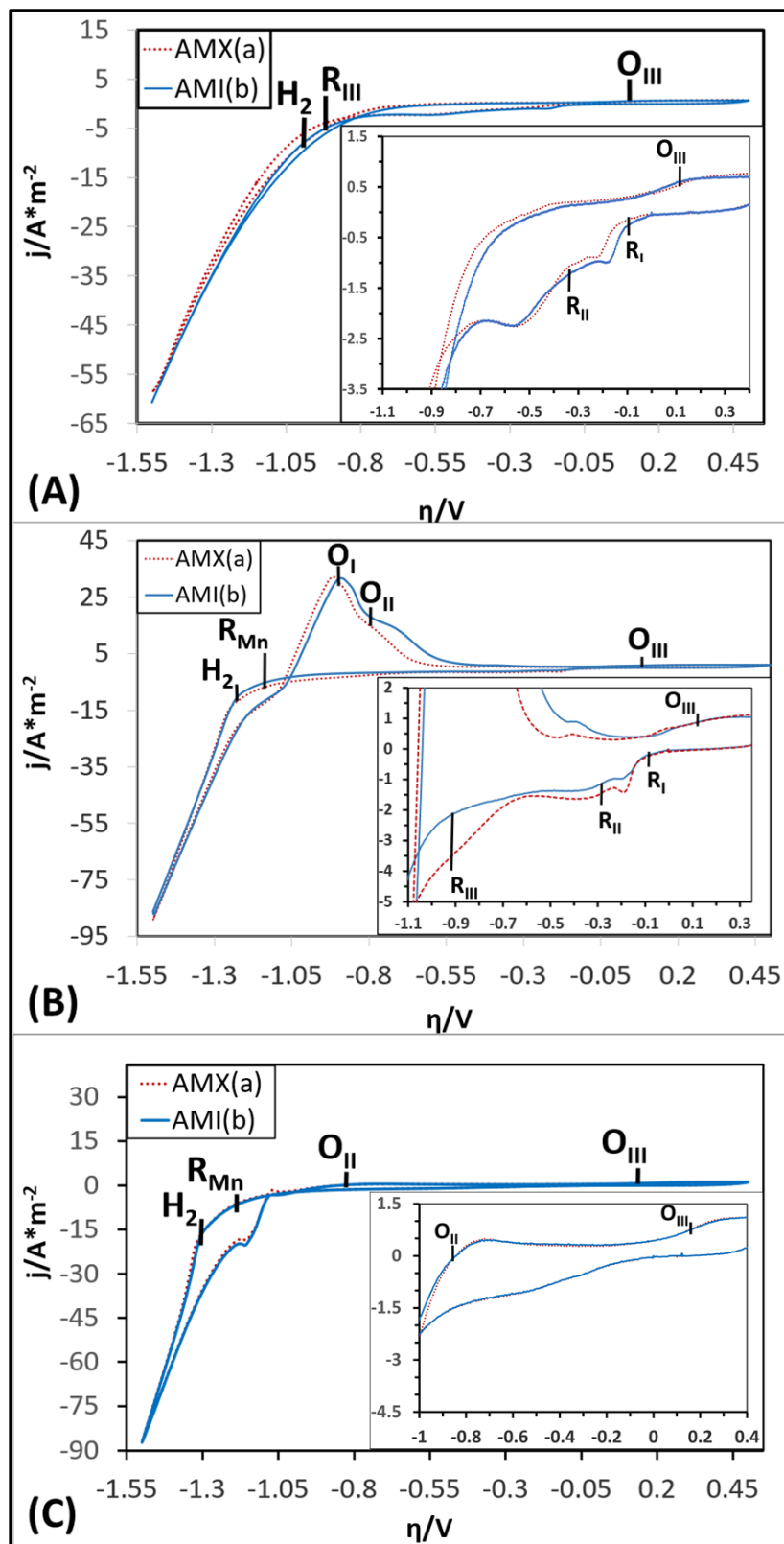


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con las membranas Neosepta AMX y AMI 7001s, en un intervalo de 0,5 a -1,50 V vs. SCE a una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando las soluciones  $C_F$  (A),  $C_{Mn}$  (B) y  $C_{Fse}$  (C) como catolito.

Como efecto de la reducción de los iones  $Mn^{2+}$  ( $R_{Mn}$ ) en el cátodo, la evolución del hidrógeno ( $H_2$ ) con las soluciones  $C_{Mn}$  y  $C_{FSe}$  (Figura 8 B y C) se desarrolló a un sobrepotencial de reducción más catódico (-1.228 y -1.312 V vs. SCE, respectivamente) en comparación con lo observado cuando se usó la solución  $C_F$  como catolito (-0.956 V vs. SCE).

Al comparar los datos de densidad de corriente obtenidos utilizando las soluciones  $C_F$ ,  $C_{Mn}$ , el proceso  $R_{II}$  logra una densidad de corriente más baja con la solución  $C_{Mn}$  ( $2.17 Am^{-2}$  con  $C_F$  vs.  $-1.50 Am^{-2}$  con  $C_{Mn}$ ), lo que se atribuye a un efecto modificador de los iones  $Mn^{2+}$  en la interfaz catódica. Adicionalmente, en la solución  $C_{Mn}$  la evolución de hidrógeno ( $H_2$ ) y la reducción de iones  $Mn^{2+}$  ( $R_{Mn}$ ) se desarrollan consecutivamente, resultando en una mayor densidad de corriente al final del barrido catódico ( $-88 Am^{-2}$ ) en comparación con la solución  $C_F$  ( $-60 Am^{-2}$ ), donde solo se produce la evolución del hidrógeno. En el caso de la solución  $C_{FSe}$ , se logró una densidad de corriente similar con la solución  $C_{Mn}$  ( $-88 Am^{-2}$ ), un resultado atribuible a que en ausencia del selenio la evolución de hidrógeno es capaz de desenvolverse completamente.

Por otro lado, en el barrido anódico se puede observar un único proceso de oxidación ( $O_{III}$ ) a 0.15 V vs SCE con la solución  $C_F$  (ver recuadro de la Figura 8A, curvas a y b). Mientras que, con la solución  $C_{Mn}$  (Fig. 8B, curvas a y b), son evidentes dos procesos de oxidación consecutivos ( $O_I$  y  $O_{II}$ ) comenzando en -1.25 y -0.80 V vs. SCE, respectivamente. Estos procesos no se observaron con la solución  $C_F$ ; por lo que pueden atribuirse a la oxidación de especies de Mn reducidas en el escaneo catódico. Es destacable que la densidad de corriente alcanzada por el proceso  $O_{II}$  es mayor con la solución  $C_{Mn}$  en comparación con la alcanzada con la solución  $C_{FSe}$  (17 vs.  $0.5 Am^{-2}$ ). Este comportamiento demuestra que la presencia de selenio en el catolito inhibe efectivamente la evolución de hidrógeno y, consecuentemente, propicia el depósito de manganeso (así como los procesos  $R_I$ ,  $R_{II}$ ,  $R_{III}$ )

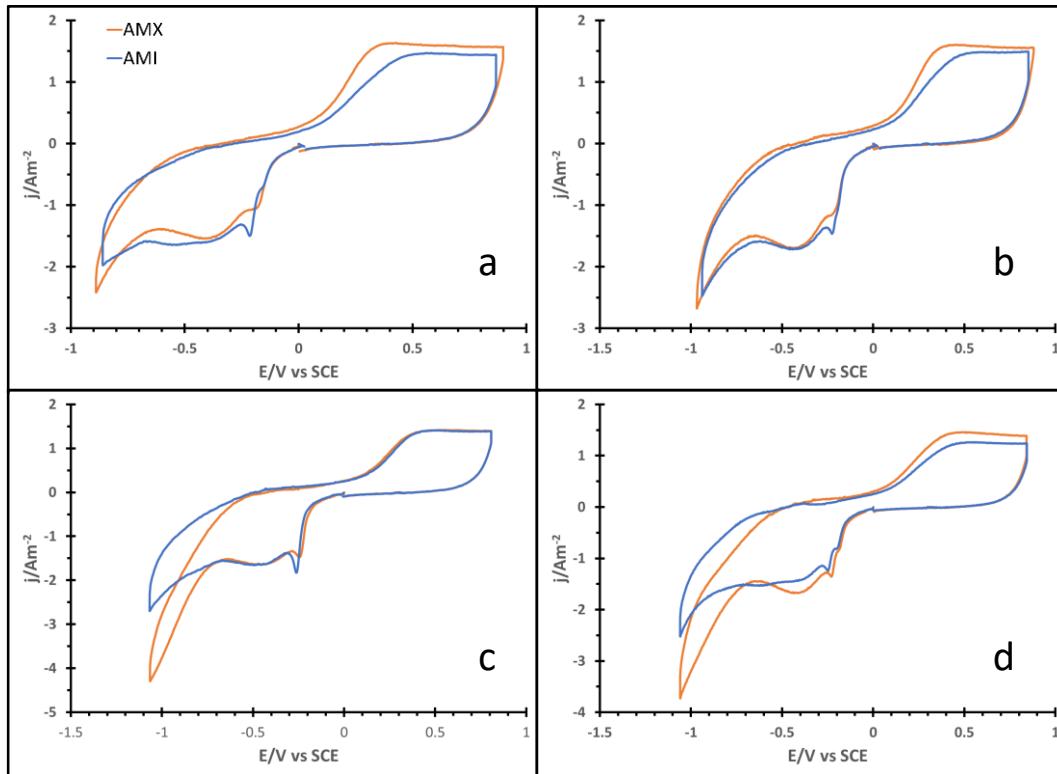
Un tercer proceso de oxidación ( $O_{III}$ ), apenas visible, se hace evidente en los acercamientos a las curvas a y b de la Figura **8B**, que coincide con el proceso  $O_{III}$  de las soluciones  $C_F$  y  $C_{FSe}$  (0.15 V vs. SCE). La presencia de este proceso en los tres catolitos ( $C_F$ ,  $C_{FSe}$ , y  $C_{Mn}$ ) es atribuible a la oxidación de los iones  $Mn^{2+}$  o seleniuro ( $Se^{2-}$ ) a iones  $Mn^{3+}$  o selenito ( $SeO_3^{2-}$ ) (según la composición del catolito).

Es importante mencionar que las membranas de intercambio aniónico utilizadas no afectan el comportamiento termodinámico de los procesos de reducción electroquímica desarrollados en solución de  $C_F$  o  $C_{Mn}$ , ya que comienzan en un sobrepotencial similar con AMX y AMI.

### *5.2.2 Estudios de microelectrólisis mediante inversiones potenciométricas.*

El voltamperograma de la Figura **8B** permitió discernir más de un proceso de reducción llevándose a cabo antes que el cruce característico de los depósitos; además, se observó que la evolución de hidrógeno es macroscópicamente significativa en potenciales cercanos a dicho cruce. Estos fenómenos hacen que sea difícil discernir el potencial exacto en el que comienza el depósito de manganeso, el aporte energético de la evolución de hidrógeno y los efectos que las membranas Neosepta AMX y AMI 7001s tienen sobre ambos procesos. Para solucionar esto, se realizaron inversiones de potencial en intervalos de reducción menores a los utilizados en el voltamperograma de la Figura **8B**, los resultados se discuten a continuación.

La Figura **9** presenta las inversiones de potencial de -1.05 a -0.9 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s para la membrana AMI 7001s y Neosepta AMX; en ambos casos se utilizó el sistema compuesto por un cátodo de Ti y un ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>.



**Figura 9.** Inversiones de potencial en los intervalos de a)  $-0.9$  a  $0.8$  V vs SCE, b)  $-0.95$  a  $0.8$  V vs SCE, c)  $-1.0$  a  $0.8$  V vs SCE y d)  $-1.05$  a  $0.8$  V vs SCE, con una velocidad de barrido de  $25$  mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de  $Ti \parallel RuO_2$ .

En la Figura 9, en ambas membranas son distinguibles tres procesos de reducción, independientemente del potencial de inversión al que se llegó. En el caso del primer proceso, en la Figura 9 a este ocurre entre los  $-0.230$  y  $-0.067$  V vs SCE para el caso de la membrana Neosepta AMX y entre  $-0.258$  y  $-0.067$  V vs SCE para la membrana AMI 7001s; en la Figura 9 b el mismo proceso se presenta entre los  $-0.254$  y  $-0.053$  V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y entre  $-0.260$  y  $-0.053$  V vs SCE para la AMI 7001s; únicamente en la Figura 9 c) es que el proceso sucede entre los  $-0.29$  y  $-0.073$  V vs SCE en ambas membranas, mientras que en la Figura 9 d) vuelve a ocurrir en intervalos diferentes, siendo de  $-0.249$  a  $-0.065$  V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y de  $-0.272$  a  $-0.065$  para la AMI 7001s.

De acuerdo con las Figuras 9 a, b, c y d, el segundo proceso comienza inmediatamente después del primer proceso con ambas membranas, entre los -0.230 y -0.300 V vs SCE. Mientras que el tercer proceso comienza a los -0.648, -0.716, -0.67, -0,671 V vs SCE en las Figuras 9 a, b, c y d respectivamente, con Neosepta AMX y a los -0.680, -0.656, -0.67,-0.725 V vs SCE con AMI 7001s. Los tres procesos de reducción pueden ser atribuidos a la reducción del medio electrolítico dado que no se observó evolución masiva de gases o la formación de depósito metálico.

En la Figura 9 se observa que todos los procesos reductivos alcanzan valores de corriente diferentes para cada membrana. En el caso del primer proceso reductivo, en las Figura 9a y 9b se observan corrientes de  $-1 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y  $-1.5 \text{ Am}^{-2}$  para AMI 7001s, mientras que en la Figura 9c en Neosepta AMX se alcanzan corrientes de  $-1.5 \text{ Am}^{-2}$  y en AMI 7001s de  $-1.8 \text{ Am}^{-2}$ , en la Figura 9d los valores de corriente permanecen iguales para la membrana Neosepta AMX mientras que para AMI 7001s se obtienen corrientes de  $-1.25 \text{ Am}^{-2}$ . En el segundo proceso las densidades de corriente alcanzadas son 1.56, 1.69,  $1.64 \text{ Am}^{-2}$  con ambas membranas en las Figuras 9 a), b) y c) respectivamente; mientras que en la Figura 9 d) se alcanzan valores de  $-1.67$  y  $-1.53 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y AMI 7001s respectivamente. Tratándose del tercer proceso de reducción, en la Figura 9a se alcanzan valores de  $-0.005 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y  $-0.004 \text{ Am}^{-2}$  para AMI 7001s; la membrana AMI 7001s muestra  $-2.5 \text{ Am}^{-2}$  como valores de corriente para el resto de los potenciales de inversión (Figura 9b, 7c y 7d), mientras que la membrana Neosepta AMX mantiene  $-2.5 \text{ Am}^{-2}$  en la Figura 9b, para después alcanzar los  $-4 \text{ Am}^{-2}$  en la Figura 9c y  $-3.5 \text{ Am}^{-2}$  en la Figura 9d.

Se observa que el tercer proceso reductivo se ve beneficiado por las condiciones generadas por la membrana Neosepta AMX, dado que se alcanzan valores de

corriente mayores que con la membrana AMI 7001s; lo que se confirma con la obtención de un pico de reducción más definido.

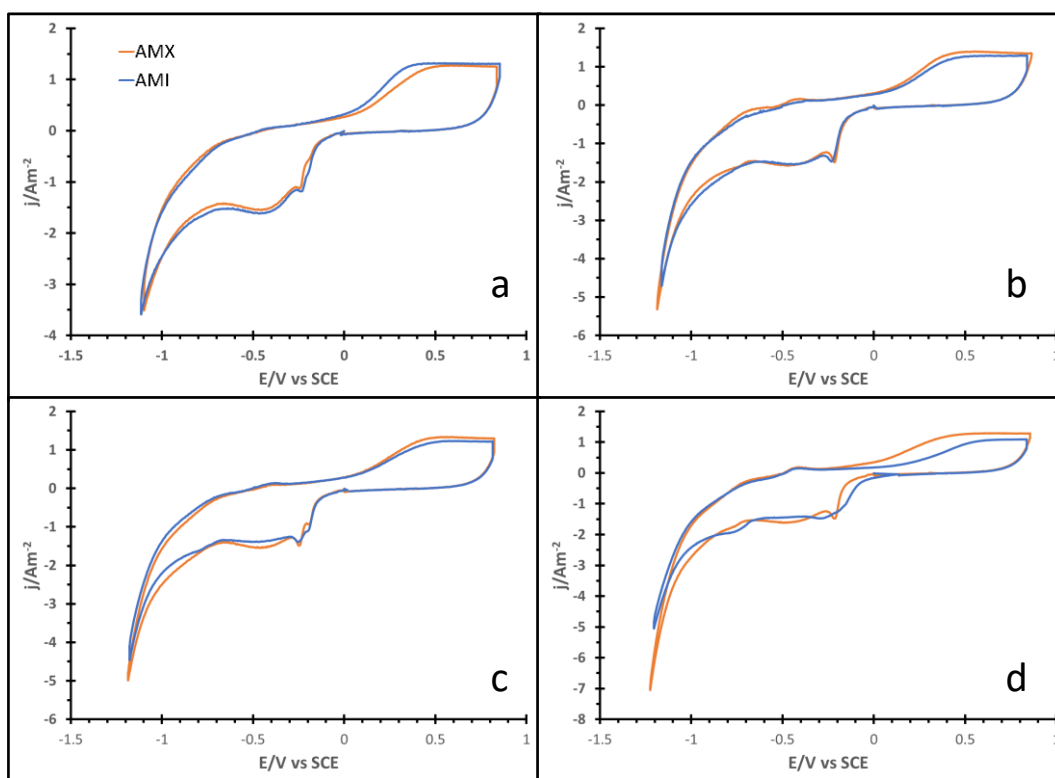
Por el lado de la oxidación, se desarrolló un único proceso oxidativo que abarca a partir de los 0.3 V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y de los 0.4 V vs SCE para AMI 7001s en la Figura 9 a, en la Figura 9 b el mismo proceso comienza a partir de los 0.34 V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y 0.43 V vs SCE, ambas membranas presentan el comienzo del proceso oxidativo a partir de los 0.32 V vs SCE en la Figura 9 c y Figura 9 d.

En cuanto a las corrientes de oxidación, al volver a revisar la Figura 9a se observa que el proceso oxidativo alcanza corrientes de 1.55 Am<sup>-2</sup> para la membrana Neosepta AMX y 1.4 Am<sup>-2</sup> para AMI 7001s; en la Figura 9b se alcanzan valores de corriente de 1.45 Am<sup>-2</sup> para ambas membranas y en la Figura 9c valores de 1.35 Am<sup>-2</sup> también para ambas membranas; finalmente, en la Figura 9d la membrana Neosepta AMX alcanza valores de corriente de 1.25 Am<sup>-2</sup> mientras que AMI 7001s llega a 1.2 Am<sup>-2</sup>. Los valores de corriente de oxidación alcanzados muestran tendencia a permanecer muy similares, independientemente del potencial de inversión o de la membrana utilizada.

En la Figura 10 se presentan las inversiones de potencial de -1.22 a 1.10 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s para la membrana AMI 7001s y Neosepta AMX; en ambos casos se utilizó el sistema compuesto por un cátodo de Ti y un ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>.

Se observan tres procesos distinguibles con ambas membranas, presentes independientemente del potencial de inversión al que se llegó. El primer proceso ocurre entre los -0.257 y los -0.068 V vs SCE para la membrana Neosepta AMX, mientras que para AMI 7001s corre entre los -0.265 y -0.068 V vs SCE en la Figura

**10a**; en la Figura **10b** se observa que el mismo proceso ocurre entre los -0.258 y -0.058 V vs SCE para ambas membranas y en la Figura **10c** ocurre entre -0.285 a -0.058 V vs SCE también para ambas membranas; en la Figura **10d** se observa que el primer proceso reductivo ocurre entre -0.262 y -0.05 V vs SCE para Neosepta AMX y -0.210 y -0.05 V vs SCE para AMI 7001s.



**Figura 10.** Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.10 a 0.8 V vs SCE, b) -1.15 a 0.8 V vs SCE, c) -1.20 a 0.8 V vs SCE y d) -1.22 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>.

El segundo proceso reductivo comienza inmediatamente después del primero o (entre -0.210 y -0.285 V vs SCE con ambas membranas) y se desarrolla hasta comenzar el tercer proceso a los -0.704, -0.688, -0.706 y -0.731 V vs SCE con Neosepta AMX según las Figuras **10 a, b, c y d** respectivamente; mientras que con AMI 7001s el tercer proceso reductivo comienza hasta los -0.713, -0.648, -0.681 y -0.673 V vs SCE.

Al alcanzar un potencial de inversión de  $-1.15$  V vs SCE, se evidencian procesos adicionales a los previamente vistos en la Figura **10a**. En el caso del barrido de potencial catódico, estos procesos comienzan entre los  $-1.07$  y  $-1.10$  V vs SCE con ambas membranas, el proceso es consecutivo al tercer proceso reductivo.

En términos de corriente, en la Figura **10a** se observa que el primer proceso de reducción alcanza valores de  $-1.17$  Am<sup>-2</sup>, mientras que en las Figuras **10 b** y **c** se llega hasta los  $-1.40$  Am<sup>-2</sup> y en la Figura **10d** a  $-1.45$  Am<sup>-2</sup> con ambas membranas. Para el segundo proceso, las densidades de corriente alcanzadas con Neosepta AMX fueron de  $-1.54$  Am<sup>-2</sup> con cualquier potencial de inversión y de  $-1.61$ ,  $-1.54$ ,  $-1.40$  y  $-1.45$  Am<sup>-2</sup> con AMI 7001s en las Figuras **10 a**, **b**, **c** y **d** respectivamente. Tratándose del tercer proceso reductivo, en la Figura **10 a** la densidad de corriente alcanzada con ambas membranas fue de  $-3.5$  Am<sup>-2</sup> y a partir de los  $-1.15$  V vs SCE se volvió difícil diferenciar las densidades de corrientes alcanzadas por el tercer y cuarto proceso catódico individualmente, dado que se desarrollan de manera continua y prácticamente simultánea, de manera que las densidades de corriente alcanzadas al final de los barridos catódicos son la suma de las contribuciones individuales de ambos procesos. Adicionalmente, se observa que a partir de la Figura **10b** los valores de densidad de corriente de reducción alcanzados son más grandes para Neosepta AMX que para AMI 7001s, siendo de  $-5.3$  y  $-4.7$  Am<sup>-2</sup> respectivamente; en la Figura **10c** los valores alcanzados son  $-4.95$  Am<sup>-2</sup> para Neosepta AMX y  $-4.45$  Am<sup>-2</sup> con AMI 7001s, mientras que en la Figura **10d** se llega a los  $-7.05$  y  $-5.05$  Am<sup>-2</sup> para Neosepta AMX y AMI 7001s, respectivamente.

Al alcanzar los  $-1.15$  V vs SCE de inversión, el tercer y cuarto proceso de reducción generan picos más pronunciados con ambas membranas y las corrientes alcanzadas son progresivamente más grandes conforme se incrementa el potencial de inversión. Al mismo tiempo, las corrientes de reducción alcanzadas son más grandes cuando

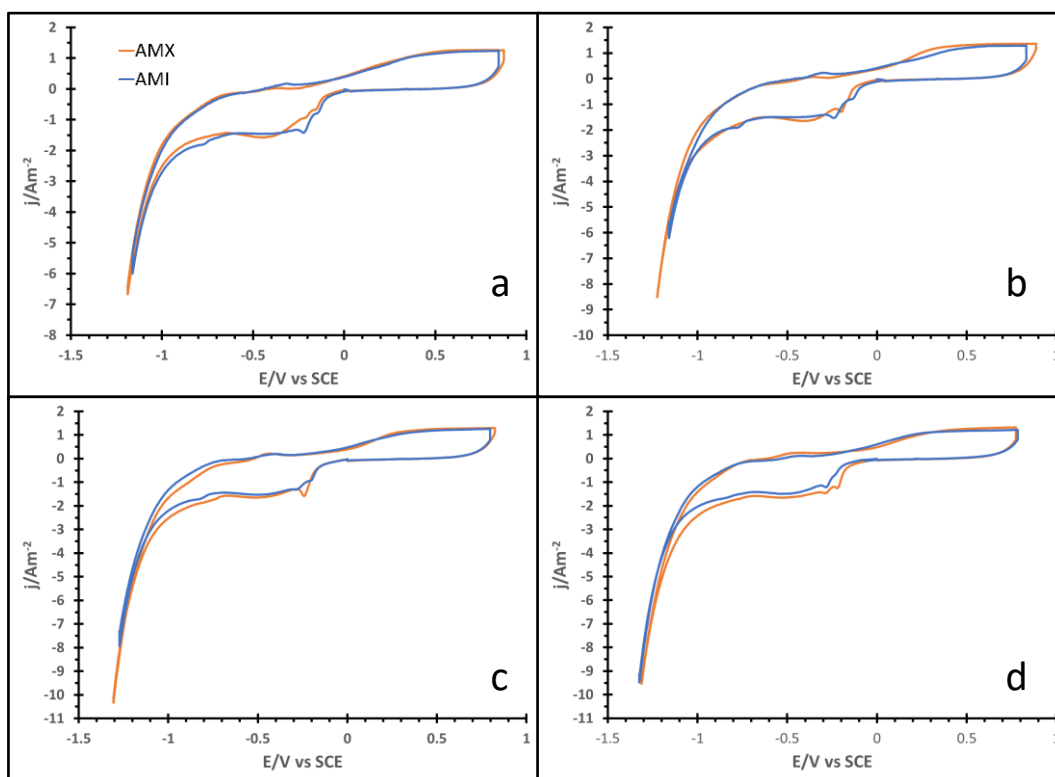
se utiliza la membrana Neosepta AMX; al igual que en la Figura 9, esto indica que el segundo proceso de reducción se ve beneficiado por las características de la membrana Neosepta AMX.

Por el lado de la oxidación, nuevamente en la Figura 10a se tiene un único proceso que comienza a partir de los 0.44 y 0.4 V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y AMI 7001s respectivamente. En las Figuras 10 b, c y d, este proceso oxidativo comienza a partir de los 0.354, 0.451 y 0.370 V vs SCE respectivamente y con ambas membranas; sin embargo, el barrido anódico revela un proceso oxidativo adicional entre los -0.42 y -0.38 V vs SCE con ambas membranas.

Las corrientes alcanzadas por el primer proceso de oxidación son de 1.3, 1.25, 1.2 y 1.05 Am<sup>-2</sup> en las Figuras 10 a, b, c y d, respectivamente y para ambas membranas. Al igual que con la Figura 9, este proceso oxidativo puede atribuirse a la oxidación de las especies generadas por la reducción del medio electrolítico durante el barrido catódico; es notable que sus valores de corriente permanecen muy cercanos entre ellos, independientemente del potencial de inversión al que se llega o la membrana utilizada. En el caso del proceso de oxidación adicional observado a partir de la Figuras 10b, las densidades de corriente alcanzadas son de 0.150 Am<sup>-2</sup> con ambas membranas.

El desarrollo de los procesos de reducción y oxidación adicionales a partir de los -1.15 V vs SCE puede ser atribuida al comienzo de la reducción de los iones Mn<sup>2+</sup> y su posterior oxidación durante el barrido anódico. Las densidades de corriente alcanzadas (tanto por la reducción como la oxidación) y el comportamiento de los voltamperogramas evidencian la generación de una cantidad limitada de manganeso metálico, incapaz de cubrir la superficie del electrodo o alterarla significativamente.

Continuando a la Figura 11, se presentan las inversiones de potencial de -1.30 a -1.24 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s para la membrana AMI 7001s y Neosepta AMX; en ambos casos se utilizó el sistema compuesto por un cátodo de Ti y un ánodo de Ti | RuO<sub>2</sub>.



**Figura 11.** Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.24 a 0.8 V vs SCE, b) -1.26 a 0.8 V vs SCE, c) -1.28 a 0.8 V vs SCE y d) -1.30 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti | RuO<sub>2</sub>.

Se observa un comportamiento similar al evidenciado por en las Figuras 10 b, c y d. El primer proceso ocurre entre los -0.236 y -0.051 V vs SCE para Neosepta AMX y entre -0.271 y -0.051 V vs SCE para AMI 7001s, según se observa en la Figura 11a. En la Figura 11 b el mismo proceso ocurre entre los -0.247 y -0.078 V vs SCE para Neosepta AMX y entre -0.278 y -0.069 V vs SCE para AMI 7001s; mientras que en la Figura 11 c ocurre entre los -0.223 y -0.066 V vs SCE para Neosepta AMX y -0.282 y

-0.066 V vs SCE para AMI 7001s; en la Figura **11 d**, Neosepta AMX presenta el primer proceso reductivo entre -0.274 y -0.065 V vs SCE y AMI 7001s entre -0.300 y -0.065 V vs SCE.

El segundo proceso reductivo comienza inmediatamente después, entre los -0.223 y -0.300 V vs SCE con ambas membranas, y se desarrollan hasta los -0.731, -0.796, -0.688 y -0.701 V vs SCE con Neosepta AMX, mientras que con AMI 7001s el proceso llega hasta los -0.731, -0.742, -0.769 y -0.803 V vs SCE (Figuras **11 a, b, c y d**, respectivamente).

El cuarto y tercer procesos catódicos se acoplan a partir de los -1.04, -1.05, -1.08 y -1.071 V vs SCE con Neosepta AMX y -1.046, -1.034, -1.069 y -1.085 V vs SCE con AMI 7001s (Figuras **11 a, b, c y d** respectivamente).

Por el lado de las densidades de corriente, el primer proceso de reducción alcanza valores de  $-1.45 \text{ Am}^{-2}$  independientemente del potencial de inversión. Mientras que el segundo proceso reductivo alcanza valores de  $-1.57$ ,  $-1.64$ ,  $-1.52$  y  $-1.65 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX y  $-1.45$ ,  $-1.49$ ,  $-1.52$  y  $1.48 \text{ Am}^{-2}$  con AMI 7001s en las Figuras **11 a, b, c, y d**, respectivamente.

Tratándose del tercer y cuarto proceso de reducción, se observa como ambos procesos se desarrollan simultáneamente; alcanzando densidades de corriente de  $-6.65 \text{ Am}^{-2}$  para la membrana Neosepta AMX y  $-5.95 \text{ Am}^{-2}$  para AMI 7001 en la Figura **11 a**;  $-8.5 \text{ Am}^{-2}$  en la Figura **11 b** con Neosepta AMX y  $-6.2 \text{ Am}^{-2}$  con AMI 7001s;  $-10.3 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y  $-7.9 \text{ Am}^{-2}$  para AMI 7001s en la Figura **11 c**; en la Figura **11 d** las corrientes pasan a ser  $-9.5 \text{ Am}^{-2}$  para ambas membranas.

Por el lado anódico, se distinguen dos picos de oxidación; el primero a los  $-0.37 \text{ V}$  vs SCE en las Figuras **11 a y b**, mientras que en las Figuras **11 c y d** el mismo proceso se evidenció a los  $-0.46$  y  $-0.51 \text{ V}$  vs SCE respectivamente y con ambas membranas;

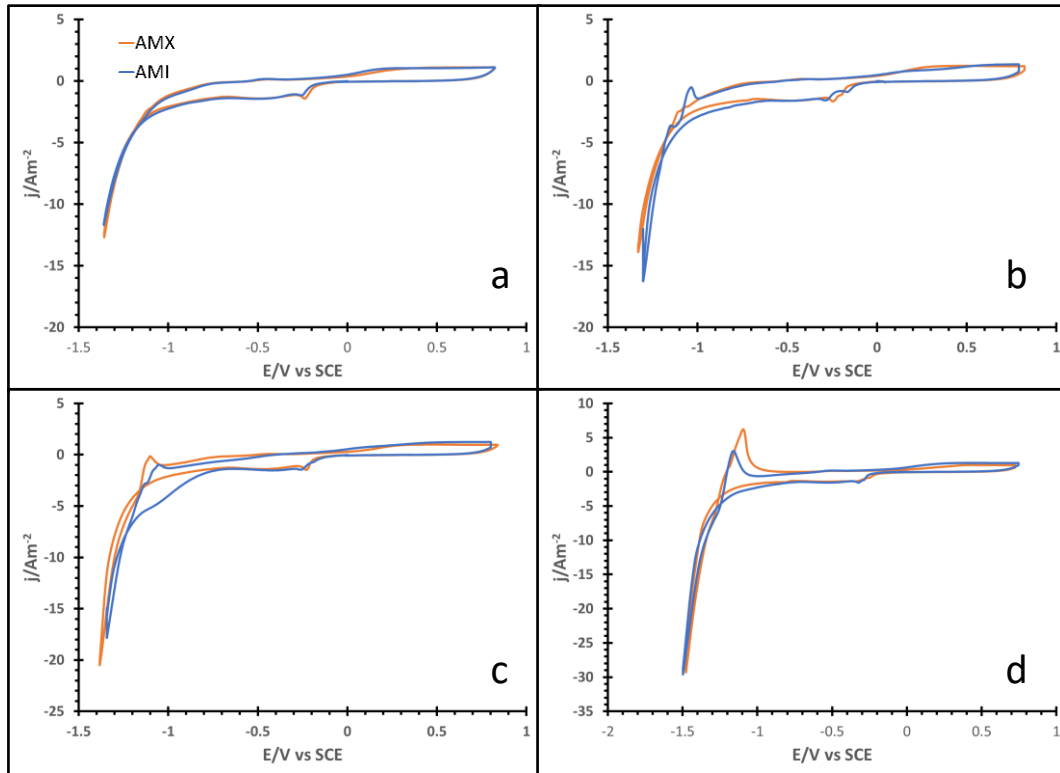
las densidades de corriente alcanzadas son de 0.100, 0.125, 0.177 y 0.231 Am<sup>-2</sup> con Neosepta AMX y 0.166, 0.229, 0.177 y 0.116 Am<sup>-2</sup> con AMI 7001s (Figuras **11 a, b, c y d**, respectivamente). El segundo pico de oxidación se desarrolla a partir de los 0.394, 0.270, 0.258 y 0.260 V vs SCE para ambas membranas (Figuras **11 a, b, c y d**, respectivamente); alcanzando corrientes de 1.15 Am<sup>-2</sup> en todos los casos.

Es evidente como al aumentar el potencial de inversión, también lo hacen las corrientes de reducción alcanzadas; comparativamente, las densidades de corriente obtenidas con Neosepta AMX son más grandes que con AMI 7001s, implicando que Neosepta AMX tiene la capacidad de para favorecer las reacciones implicadas en segundo, tercer y cuarto proceso reductivo; esto concuerda con lo observado en Figuras anteriores. Experimentalmente, en estos potenciales de inversión se observan coloides de color naranja y una leve evolución de gas al final del barrido catódico y durante el barrido anódico.

La Figura **12** presenta las inversiones de potencial de -1.44 a -1.32 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s para la membrana AMI 7001s y Neosepta AMX; en ambos casos se utilizó el sistema compuesto por un cátodo de Ti y un ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>.

Se distinguen los cuatro procesos reductivos discutidos anteriormente. Tratándose del primer proceso reductivo, en la Figura **12 a** es distinguible entre los -0.277 y -0.074 V vs SCE con Neosepta AMX, mientras que con AMI 7001s ocurre entre los -0.293 V y -0.074 vs ESC; en la Figura **12 b** el mismo proceso se desarrolla en el intervalo de -0.231 a -0.075 V vs SCE con Neosepta AMX y de -0.266 a -0.075 V vs SCE para AMI 7001 s; en el potencial de inversión al que se llegó en la Figura **12 c**, la primer reducción ocurre entre los -0.293 y -0.070 V vs SCE con Neosepta AMX y entre -0.289 y -0.070 V vs SCE para AMI 7001s; según se puede observar en la Figura

**12 d**, este primer proceso ocurre entre los -0.279 y -0.073 V vs SCE con Neosepta AMX y entre -0.300 y -0.073 V vs SCE.



**Figura 12.** Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.32 a 0.8 V vs SCE, b) -1.36 a 0.8 V vs SCE, c) -1.40 a 0.8 V vs SCE y d) -1.44 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti\RuO<sub>2</sub>.

Al igual que en los casos anteriormente discutidos, el segundo proceso de reducción comienza inmediatamente después; de manera que el proceso comienza entre los -0.300 y -0.231 V vs SCE con ambas membranas y se desarrolla hasta los -0.694, -0.700, -0.671 y -0.767 V vs SCE con Neosepta AMX; mientras que con AMI 7001s este segundo proceso se desarrolla hasta los -0.733, -0.619, -0.763 y -0.740, según se evidencia al volver a revisar las Figuras **12 a, b, c, y d**.

Dado el comportamiento observado en las Figuras **8, 9, 10, 11** y **12**, es posible atribuir los primeros tres procesos catódicos a la reducción del medio electrolítico (compuesto de especies derivadas del azufre y el selenio).

Adicional a los procesos reductivos, en la Figura **12** se observa que al invertir el barrido de potencial existe un cruce en las líneas; este es un comportamiento característico de los procesos de nucleación/deposito que modifican significativamente la superficie del electrodo; en este caso, evidenciando la generación de una cantidad significativa de manganeso metálico en la superficie del cátodo. En la Figura **12 a** este cruce se observa a los -1.179 V vs SCE con la membrana Neosepta AMX y con AMI 7001s esto ocurre a los -1.125 V vs SCE; en la Figura **12 b** el mismo proceso se lleva a cabo a los -1.154 V vs SCE con Neosepta AMX y -1.189 V vs SCE con AMI 7001s; mientras que en la Figura **12 c** el cruce se da a los -1.142 V vs SCE para Neosepta AMX y -1.186 V vs SCE para AMI 7001s y en la Figura **12 d**) se observa el cruce en -1.237 V vs SCE para Neosepta AMX y en -1.256 V vs SCE para AMI 7001s.

En términos de corriente, se observan valores de  $1.5 \text{ Am}^{-2}$  con ambas membranas para el primer y segundo proceso en las Figuras **12 a, b, c** y **d**. Dado que el tercer y cuarto procesos se desarrollan de manera conjunta, las densidades de corriente alcanzadas después del punto de cruce y hasta el potencial de inversión son de  $-12.55 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y  $-11.62 \text{ Am}^{-2}$  con AMI 7001s según la Figura **12 a**;  $-14.00$  y  $-16.27 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX y AMI 7001s respectivamente en la Figura **12 b**;  $-20.50 \text{ Am}^{-2}$  para Neosepta AMX y  $17.85 \text{ Am}^{-2}$  para AMI 7001s en la Figura **12 c** y  $29.5 \text{ Am}^{-2}$  con ambas membranas en la Figura **12 d**.

Se observa que la tendencia a obtener mayores corrientes al incrementar los potenciales de reducción se mantiene e incluso se hacen considerablemente más notorias que en los casos anteriormente descritos. Esto se debe a que además de los

procesos que implican a las especies en solución y el depósito de manganeso metálico, empíricamente se observa la evolución masiva de hidrógeno acoplada con la reducción de manganeso metálico.

Al avanzar el barrido anódico, en la Figura **12 a** se observan los dos procesos de oxidación observados en Figuras anteriores, que ocurren a los -0.488 y 0.232 V vs SCE y con corrientes de 0.188 y 1.05 Am<sup>-2</sup> con ambas membranas. Para los potenciales de inversión mostrados en las Figuras **12 b, c y d**, el primer proceso de oxidación se observa a los -0.526, -0.489 y -0.502 V vs SCE respectivamente y alcanza densidades de corriente de 1.15 Am<sup>-2</sup> con ambas membranas y el segundo se observa a los 0.125, 0.146 y 0.137 V vs SCE con densidades de corriente de 1.19, 1.17 y 1.18 Am<sup>-2</sup> respectivamente y con ambas membranas.

A partir de los -1.36 V vs SCE se observa un pico de oxidación previo, en la Figura **12 b** este pico tiene una altura de 0.65 Am<sup>-2</sup> a los -1.05 V vs SCE para la membrana Neosepta AMX y una altura de 0.95 Am<sup>-2</sup> a los 1.09 V vs SCE para AMI 7001s; la Figura **12 c** tiene el mismo pico a los -1.105 V vs SCE con una altura de 0.85 Am<sup>-2</sup> para Neosepta AMX y 0.25 Am<sup>-2</sup> a los -1.050 V vs SCE para AMI 7001s; mientras que en la Figura **12 d** el pico se da a los -1.098 V vs SCE , con una altura de 5.9 Am<sup>-2</sup> para Neosepta AMX y 2.9 Am<sup>-2</sup> a los -1.084 V vs SCE para AMI 7001s.

El pico de oxidación adicional desarrollado al alcanzar potenciales de inversión superiores a -1.36 V vs SCE es atribuido a la oxidación electroquímica del manganeso depositado sobre la superficie del cátodo por un proceso diferente al observado en el primer proceso oxidativo de la Figura **11**, dado que ocurre a potenciales más catódicos. El potencial de este reciente proceso anódico es muy cercano al cuarto proceso reductivo y al cruce característicos de la nucleación, esto se debe a que el cruce señala la región de equilibrio entre el manganeso como especie iónica y como deposito metálico, por lo que potenciales menos catódicos ya no son capaces de

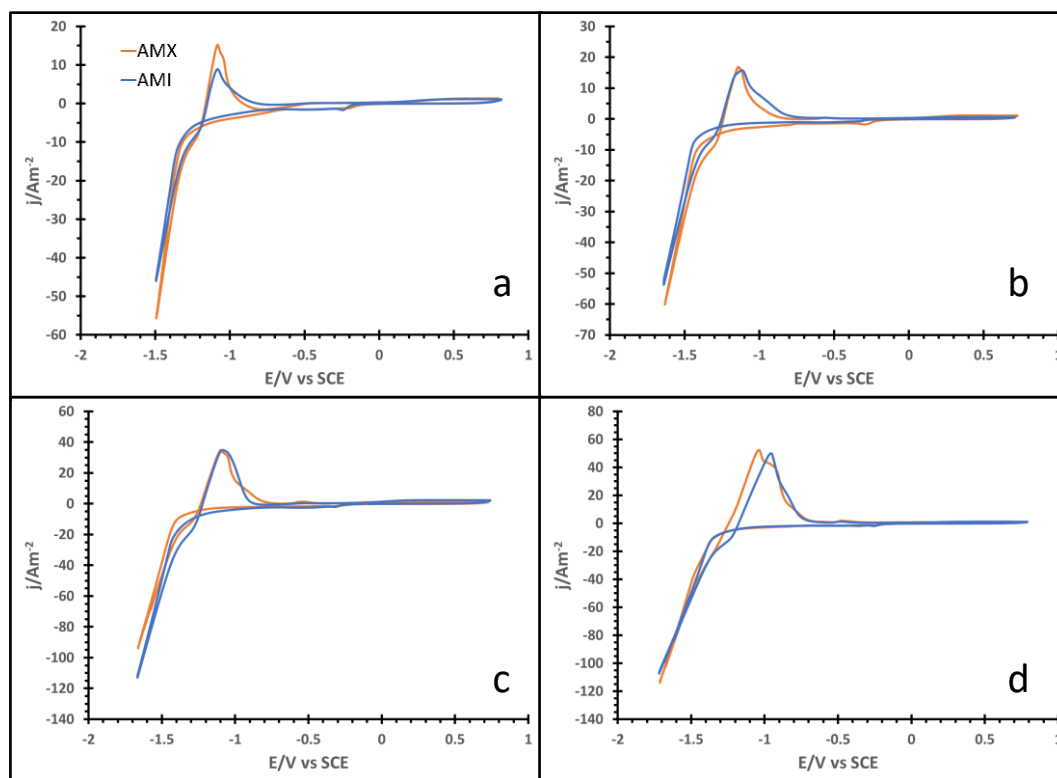
impedir la lixiviación del manganeso metálico por su afinidad química con el medio que lo rodea y, conforme se aplican potenciales más anódicos, se da paso a reacciones de oxidación que requieren el flujo de electrones hacia el electrodo. Estos procesos de lixiviación electroquímica son diferentes a los que dan origen al depósito metálico, debido a las características reactivas del manganeso y el medio catolítico, por lo que implican una transferencia de carga diferente y generan un pico de oxidación más ancho.

En este punto se debe mencionar que, aunque el primer indicio de depósito se observó desde que se alcanzaron los  $-1.15$  V vs SCE en la inversión de potencial, no se observan picos de oxidación similares a los desarrollados en las inversiones con potenciales superiores a los  $-1.36$  V vs SCE; esto se atribuye a que la cantidad de masa de manganeso depositado es poco significativa y se lixivia totalmente de manera espontánea apenas los potenciales dejan de proteger catódicamente al depósito.

La Figura 13 presenta las inversiones de potencial de  $-1.60$  a  $-1.72$  V vs SCE, con una velocidad de barrido de  $25$  mV/s para la membrana AMI 7001s y Neosepta AMX; en ambos casos se utilizó el sistema compuesto por un cátodo de Ti y un ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>.

Se observan los mismos procesos que se desarrollan en los potenciales de inversión mostrados en la Figura 12. Tratándose del primer proceso reductivo, en la Figura 13a este ocurre entre los  $-0.232$  y  $-0.062$  V vs SCE para Neosepta AMX y entre  $-0.287$  y  $-0.062$  V vs SCE para AMI 7001s; en la Figura 13b el mismo proceso ocurre entre los  $-0.224$  y  $-0.07$  V vs SCE para Neosepta AMX y de  $-0.281$  a  $-0.07$  V vs SCE para AMI 7001s; mientras que en la Figura 13c se desarrolló en el intervalo de  $-0.287$  a  $-0.075$  y  $-0.253$  a  $-0.075$  V vs SCE con Neosepta AMX y AMI 7001s respectivamente;

el primer proceso catódico fue observable en la Figura 13d entre los -0.295 y -0.069 V vs SCE con Neosepta AMX y entre los -0.299 y -0.069 V vs SCE con AMI 7001s.



**Figura 13.** Inversiones de potencial en los intervalos de a) -1.60 a 0.8 V vs SCE, b) -1.64 a 0.8 V vs SCE, c) -1.68 a 0.8 V vs SCE y d) -1.72 a 0.8 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, utilizando AMI y AMX con el DSA de Ti\RuO<sub>2</sub>.

El segundo proceso reductivo comienza entre los -0.299 y -0.224 V vs SCE con ambas membranas, inmediatamente después del primer proceso reductivo y desarrollándose hasta los -0.636, -0.770, -0.822, -0.795 V vs SCE con ambas membranas como atestiguan las Figuras 13 a, b, c y d, respectivamente. Es en estos mismos potenciales que comienza el tercer proceso reductivo y se mantiene como un proceso individual hasta los -1.088, -1.146, -1.113, -1.053 V vs SCE con ambas membranas según las Figuras 13 a, b, c y d, respectivamente; a partir de este punto

el depósito de manganeso y la evolución masiva de hidrógeno se acoplan al tercer proceso reductivo y se desarrollan de manera simultánea.

Finalmente, en las Figuras **13 a, b, c y d**, los puntos de nucleación se observan a los -1.197, -1.243, 1.227 y -1.250 V vs SCE con Neosepta AMX y -1.171 -1.206, -1.220 y -1.186 V vs SCE con AMI 7001s. Se observa que los potenciales tienden a ser mayores con Neosepta AMX que con la membrana AMI 7001s.

En cuanto a las corrientes alcanzadas, en el primer proceso se observan valores de  $-1.4 \text{ Am}^{-2}$  para todos los potenciales de inversión alcanzados en la Figura **13**. El segundo proceso alcanza densidades de corriente de -3.51, -2.88, -4.51 y  $-2.00 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX y de -2.45, -1.42, -4.23 y  $-2.00 \text{ Am}^{-2}$  (Figuras **13 a, b, c y d**, respectivamente). Se observa una tendencia a generar corrientes superiores cuando se utiliza la membrana Neosepta AMX, aunque con ambas membranas se observa una mayor cantidad de depósito de manganeso, acompañada de la evolución masiva de hidrógeno.

Por el lado de la oxidación, se observan cuatro procesos anódicos; el primero corresponde a la lixiviación del depósito de manganeso y genera dos picos consecutivos, el primero se observa a los -1.175, -1.133, -1.074 y -1.075 V vs SCE con la membrana Neosepta AMX y -1.125, -1.056, -0.936 y -1.001 V vs SCE con AMI 7001s; el segundo se manifiesta de manera conjunta al primero a los -1.053, -1.110, -1.041 y -0.993 V vs SCE con Neosepta AMX y AMI 7001s; el tercero también está relacionado con la redisolución del manganeso depositado y se observa a los -0.55, -0.49, -0.58 y -0.51 V vs SCE con ambas membranas; finalmente, el cuarto proceso anódico se observa a partir de los 0.280, 0.195, 0.340 y 0.240 V vs SCE para ambas membranas; esto según las Figuras **13 a, b, c y d**, respectivamente.

Tratándose de los valores de densidad de corriente anódica, es difícil distinguir la contribución del primer y segundo proceso anódico a la densidad de corriente alcanzada entre los -1.110 y -0.993 V vs SCE, dado que ambos procesos se desarrollan simultáneamente; por lo que la densidad de corriente alcanzada por ambos procesos anódicos es de 14.5 y 8.9 Am<sup>-2</sup> con las membranas Neosepta AMX y AMI 7001s respectivamente en la Figura 13a; mientras que en la Figura 13b el pico es de 16.1 Am<sup>-2</sup>, en la Figura 13c es de 34.58 Am<sup>-2</sup> y en la Figura 13d la corriente del pico pasa a ser 50.47 Am<sup>-2</sup> con ambas membranas. Para el tercer proceso anódico se alcanzan valores de corriente de 0.153, 0.385, 0.315 y 1.305 Am<sup>-2</sup> con ambas membranas según las Figuras 13 a, b, c y d; las mismas Figuras revelan que el cuarto proceso oxidativo, alcanza corrientes de 1, 0.8, 1.4 y 1.25 Am<sup>-2</sup> también para ambas membranas.

Un análisis de las inversiones de potencial al alcanzar valores de entre -0.9 y -1.72 V vs SCE permite establecer que la oxido-reducción del medio electrolítico no depende en lo absoluto de las características de la membrana utilizada, dado que no se observaron variaciones significativas en los potenciales y corrientes asociados al primer, segundo y tercer proceso reductivo.

Finalmente, los puntos de nucleación se observan en potenciales similares, independientemente del potencial de inversión al que se llega; aunque existe una tendencia a requerir potenciales menos catódicos para la nucleación al utilizar la membrana AMI 7001s. En cuanto a la masa de depósito generada, se observa una leve tendencia por parte de Neosepta AMX a superar a AMI 7001s, dado que los picos de lixiviación de depósito son más grandes en dicha membrana; aunque este comportamiento también se relaciona con una mayor generación de subproductos durante el segundo proceso reductivo.

Durante la formación del depósito se observa la evolución masiva de hidrógeno, dicho proceso consume electrones al mismo tiempo que el depósito de manganeso

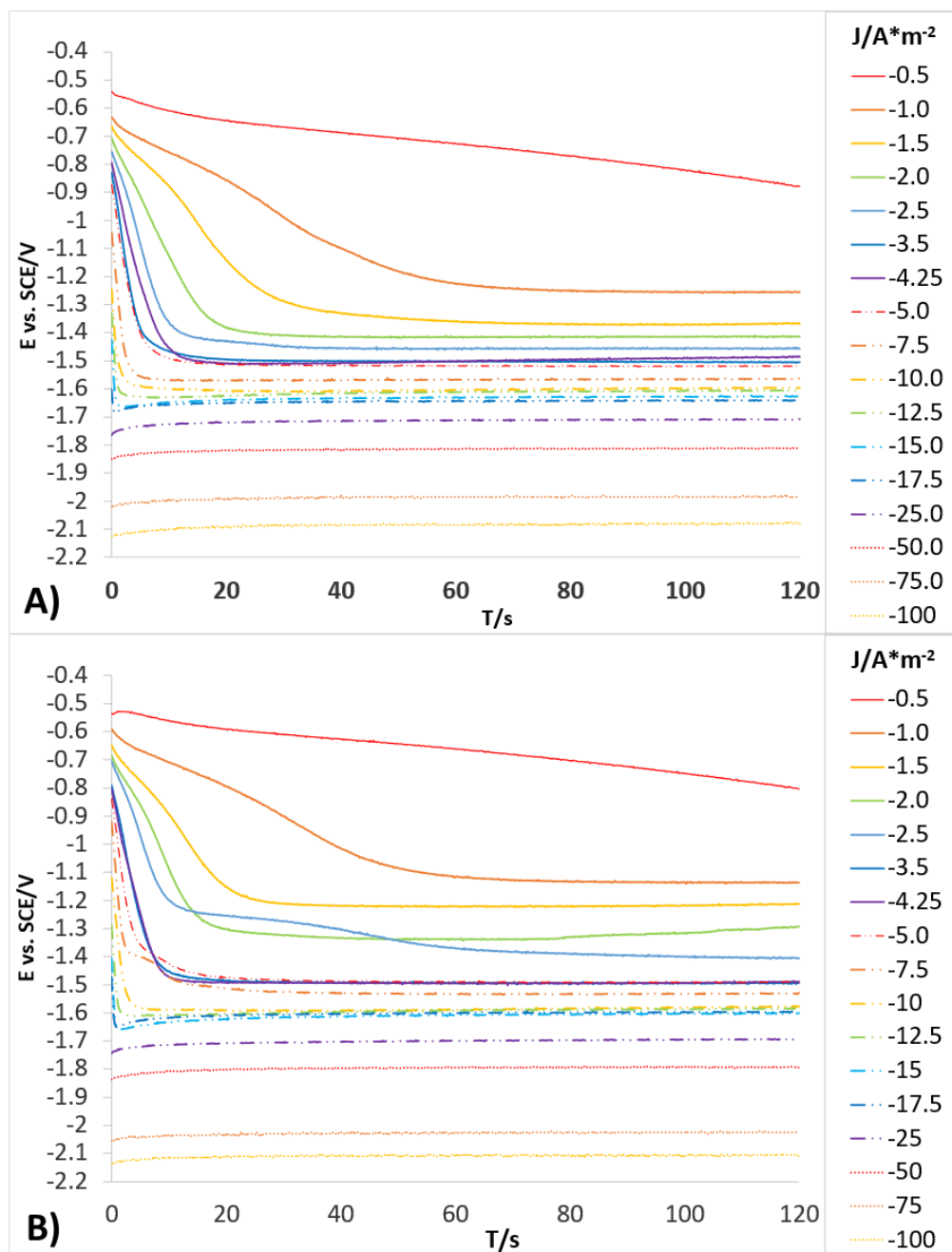
e incrementa el tamaño del pico de reducción, en conjunto con los aportes de corriente de los procesos de reducción del medio.

### 5.2.3 Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrias.

Para obtener información más detallada sobre el comportamiento de los procesos de reducción desarrollados en presencia de iones  $Mn^{2+}$ , se realizaron estudios cronopotenciométricos en el intervalo de  $-0.5$  a  $-100$   $Am^{-2}$  con las dos membranas aniónicas (Neosepta AMX y AMI 7001s). La Figura 14 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos utilizando las membranas Neosepta AMX (Figura 14 A) y AMI 7001s (Figura 14 B) con la solución  $C_{Mn}$  dentro de un reactor de membrana electroquímica con un cátodo de Ti y un electrodo modificado DSA (ánodo dimensionalmente estable, por sus siglas en inglés) de Ti|RuO<sub>2</sub>.

Se puede observar que, al aumentar gradualmente la corriente catódica impuesta, el potencial de reducción también aumenta. Es destacable que los transitorios galvanostáticos tienen comportamientos característicos según la densidad de corriente impuesta; a los  $-0.5$   $Am^{-2}$  generan una pendiente constante; indicando un único proceso de reducción que no genera cambios visibles en la solución ni en la superficie de los electrodos.

Al aumentar la densidad de corriente en un intervalo de  $-1$  a  $-3.5$   $Am^{-2}$ , los transitorios galvanostáticos se desarrollan en dos pasos: el primero es una pendiente relacionada con el mismo proceso de reducción evidenciado al imponer  $-0.5$   $Am^{-2}$ ; mientras que el segundo es una meseta atribuible a una reacción catódica que implica la formación de coloides anaranjados alrededor del electrodo. Experimentalmente, se observan más coloides cuando se incrementa la densidad de corriente catódica en este intervalo.



**Figura 14.** Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con la solución  $C_{Mn}$ , cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, en un intervalo de -0,5 a -100  $A \cdot m^{-2}$ , para 120 s utilizando las membranas de Neosepta AMX (A) y AMI 7001s (B).

Al pasar al intervalo entre -3.5 y -5  $A \cdot m^{-2}$  se observan cambios mínimos en la respuesta potencial; mientras que el número de mesetas y su pendiente permanecen prácticamente idénticos; al igual que la cantidad de coloides generados.

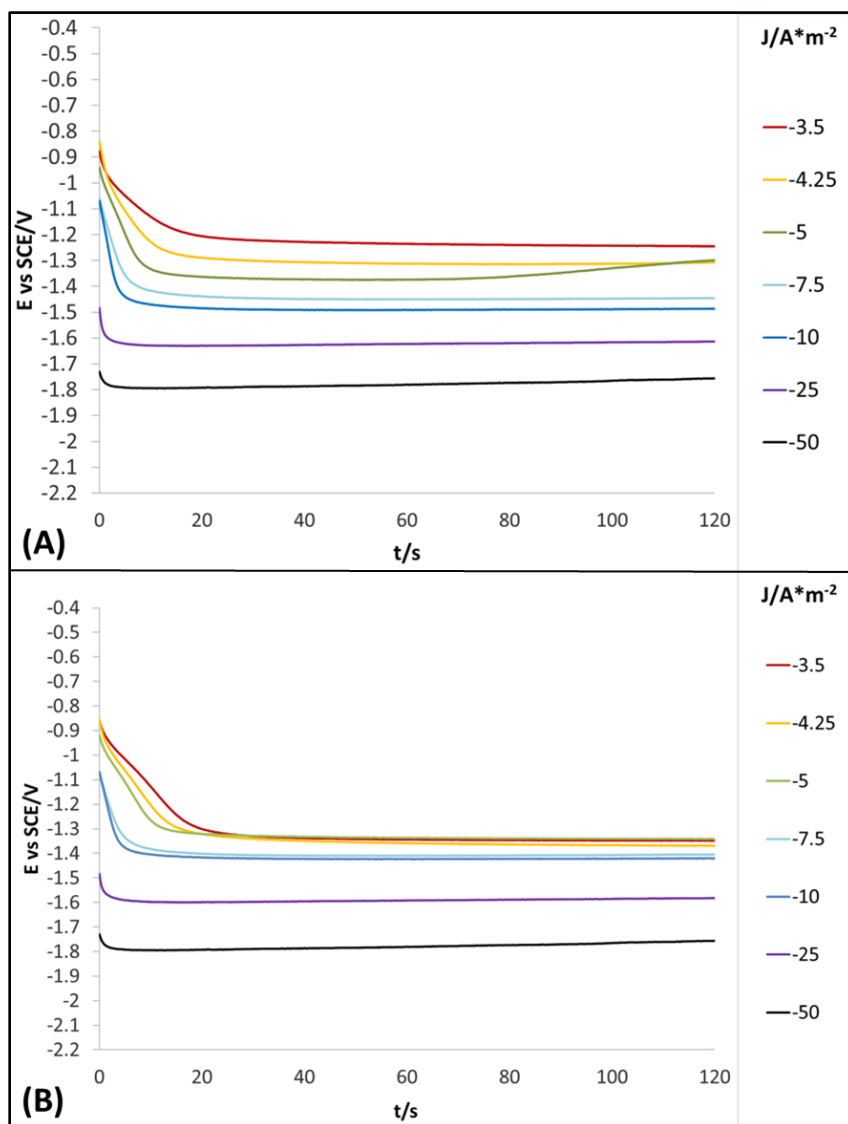
De -5 a  $-12.5 \text{ Am}^{-2}$ , el primer proceso tiene una pendiente más pronunciada, mientras que la meseta del segundo proceso alcanza mayores potenciales de reducción a medida que aumenta la densidad de corriente catódica. Experimentalmente, la formación de coloides aumenta visualmente en densidades de corriente más catódicas dentro de este intervalo, por lo que los cambios significativos en la respuesta de potencial son atribuibles a modificaciones en la superficie del electrodo derivadas de este comportamiento.

Una vez más se observa una región donde los cambios en la respuesta potencial o en el comportamiento visualmente apreciable se vuelven menos significativos, esta vez en el intervalo de  $-12.5$  a  $-17.5 \text{ Am}^{-2}$ .

Es en el intervalo de entre  $-25$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$  donde se aprecia la formación de depósitos metálicos sobre la superficie catódica; esto claramente se relaciona con la reducción de manganeso y es destacable que se desarrolle en ausencia de la formación coloides o de la evolución de hidrógeno. A densidades de corriente superiores a  $-75 \text{ Am}^{-2}$  hay un mayor aumento en la respuesta potencial, atribuible al comienzo de una masiva evolución del hidrógeno; al mismo tiempo, la cantidad de depósitos metálicos aumenta sin generarse coloides.

La Figura 15 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos en el intervalo de  $-3.5$  a  $-50 \text{ Am}^{-2}$  utilizando las membranas Neosepta AMX (Figura 15 A) y AMI 7001s (Figura 15 B) con la solución  $C_F$  dentro de un reactor de membrana electroquímica con un cátodo de Ti y un DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ; permitiendo discernir el comportamiento y aporte energético de los componentes adicionales al  $\text{Mn}^{2+}$  en el catolito durante el proceso de reducción electroquímica.

Se observa que de  $-3.5$  a  $-5$  y  $-5$  a  $-10 \text{ Am}^{-2}$  el comportamiento de los transitorios galvanostáticos es similar al que se observó en la Figura 14 A y B dentro de los mismos intervalos, indicando que los procesos desarrollados no se ven afectados por la presencia de iones  $\text{Mn}^{2+}$  en la solución.



**Figura 15.** Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, en un intervalo de -0.5 a -100 Am<sup>-2</sup>, para 120 segundos utilizando las membranas de Neosepta AMX (A) e AMI 7001s (B) en la solución de C<sub>F</sub>.

Entre -25 y -50 Am<sup>-2</sup>, se observa la evolución masiva del hidrógeno junto con un aumento de los coloides generados, con la clara ausencia de depósitos metálicos. Los transitorios galvanostáticos obtenidos también revelan un cambio de pendiente en los primeros segundos del experimento, lo que indica el rápido consumo de una especie y más tarde el comienzo de una reacción continua (la evolución del hidrógeno). Esto contrasta con los transitorios galvanostáticos obtenidos al usar la solución C<sub>Mn</sub> (Figura 14 A y B), donde solo se observa una pendiente en las mismas

densidades de corriente, permitiendo relacionar este comportamiento con el depósito de manganeso.

Es importante mencionar que las observaciones realizadas tanto con la solución  $C_{Mn}$  como con  $C_F$  son prácticamente las mismas con ambas membranas aniónicas, indicando que estas tienen poca influencia en cuales procesos de reducción se llevan a cabo.

#### *5.2.4 Caracterización de coloides y depósitos metálicos.*

Los productos sólidos generados durante las cronopotenciometrias (coloides anaranjados y depósitos metálicos) fueron analizados por DRX e ICP-OES. Dada la duración de los experimentos y las características de los subproductos obtenidos (especialmente la de los coloides, por ser difíciles de recuperar), estos análisis se realizaron únicamente con intenciones cualitativas.

Las Figuras **16 A** y **B** muestran la deconvolución de los patrones DRX obtenidos con los coloides anaranjados producidos a  $-3 \text{ Am}^{-2}$  con AMI y AMX, mientras que la Figura **16 C** y **D** muestran los patrones DRX obtenidos con los depósitos metálicos generados a  $-50 \text{ Am}^{-2}$  con ambas membranas cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ . Se observa la presencia de ciclooctaselenio (JCPDS 4319949) y  $\beta$ -azufre (JCPDS 9009891) en los coloides anaranjados recuperados (Figuras **16 A** y **B**). Su composición se ve respaldada por los resultados obtenidos por ICP-OES, que indican una composición porcentual en peso de 98% de selenio y 2% de azufre; evidenciando la reducción electroquímica de estos dos elementos a partir de las especies presentes en el catolito. Como la Figura 7 demostró, la ausencia de especies de manganeso dentro de la composición de los coloides es atribuible al comportamiento de los iones de manganeso a pH 4.

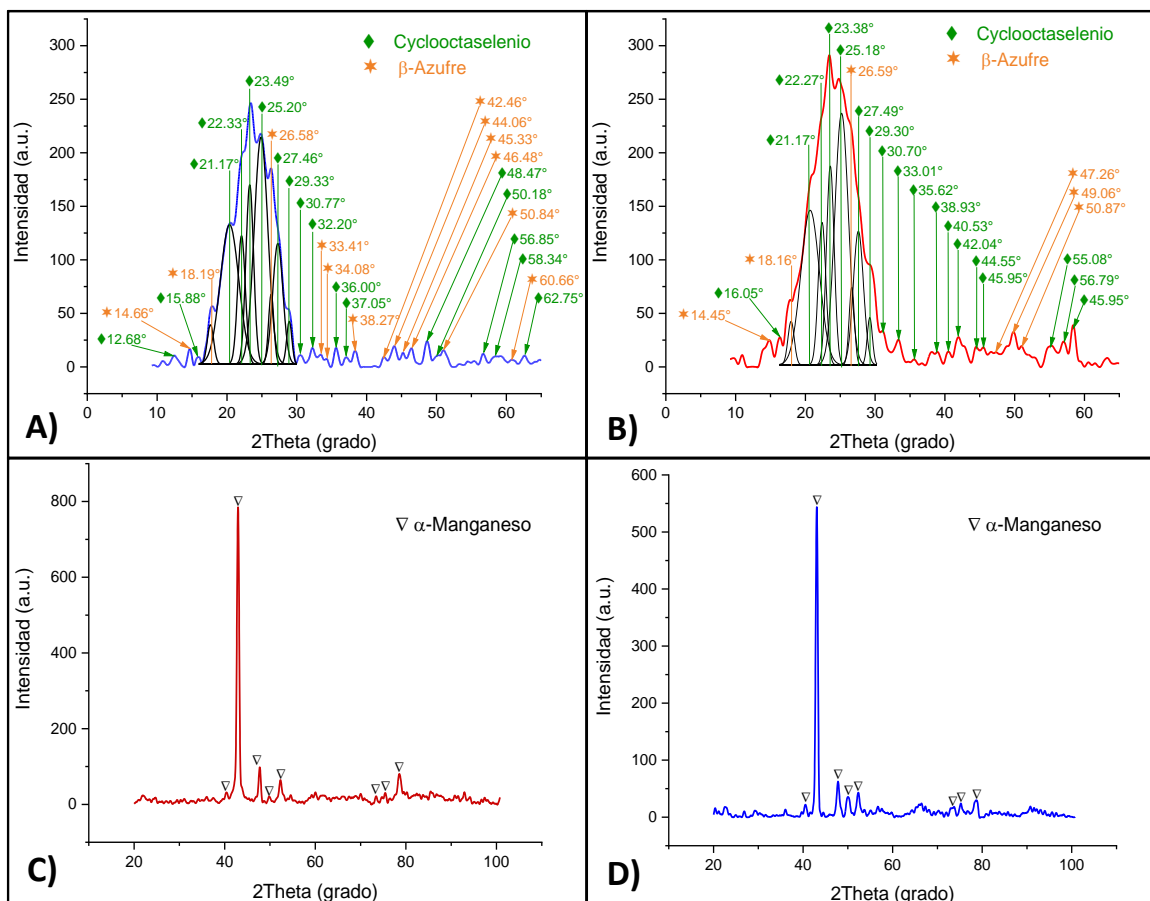


Figura 16. Patrones DRX obtenidos sobre los coloides anaranjados (deconvulados) y los depósitos metálicos, empleando membranas AMX (A, C) y AMI (B, D) y el DSA de Ti | RuO<sub>2</sub>.

En contraste, los patrones DRX de los depósitos metálicos muestran la presencia de  $\alpha$ -manganeso (JCPDS 9011108) en el depósito metálico (Figura 16 C y D), mientras que el análisis ICP-OES indica una composición de 99.65% de manganeso, 0.175% de azufre y 0.175% de selenio. La composición y la fase del depósito metálico están asociadas con la reducción electroquímica de las especies de selenio y azufre, pues estos procesos favorecen la formación del  $\alpha$ -manganeso (Sun, Et. Al., 2011).

### 5.2.5 Análisis termodinámicos de los mecanismos de reacción.

Es posible identificar las reacciones de reducción desarrolladas durante el proceso de depósito del manganeso con base en las observaciones realizadas durante las pruebas de microelectrólisis (voltamperometrías cíclicas y cronopotenciometrías),

los resultados electroquímicos obtenidos y la composición de los productos sólidos obtenidos; en conjunto con los diagramas de Pourbaix (Figuras 7 - 16).

Como primera consideración, es importante señalar que el dióxido de selenio en solución forma selenitos con distintos grados de protonación según el pH de la solución, siendo el más común el selenito de hidrógeno ( $\text{HSeO}_3^-$ ). Tomando esto en cuenta, la presencia de selenio en los coloides es atribuible a la reducción de iones  $\text{HSeO}_3^-$  a selenio elemental y una disolución parcial posterior a iones seleniuro ( $\text{Se}^{2-}$ ). En la literatura se ha propuesto que la reducción de selenio a partir del  $\text{HSeO}_3^-$  requiere agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) debido al alto pH local en la superficie del cátodo logrado por la evolución del hidrógeno (Rojas-Montes, Et. Al., 2017; Sun, Et. Al., 2011; Fan, Et. Al., 2012). Sin embargo, la evolución del hidrógeno no se observó durante los estudios cronopotenciométricos con las membranas AMI o AMX cuando se impusieron densidades de corriente entre -1 y -17.5  $\text{Am}^{-2}$ .

Por lo tanto, el mecanismo propuesto para la reducción del selenito de hidrógeno puede ser descrito por las siguientes reacciones:

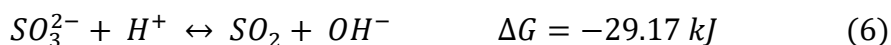


De esta manera, los procesos de reducción  $\text{R}_I$  y  $\text{R}_{III}$  están relacionados con las reacciones (1) y (2), respectivamente, debido a la proximidad de los sobrepotenciales experimentales de los procesos electroquímicos con los potenciales estándar de las reacciones propuestas (tal como se presentaron en la Figura 8B). La reacción (2) también se asocia con el comportamiento observado entre -3.5 y -5  $\text{Am}^{-2}$ , donde se evidencia el efecto de la disolución del selenio elemental en la superficie del electrodo (Figuras 14 A y B).

Por otro lado, la presencia de azufre en los colides es un indicativo de la reducción de los iones sulfato. Este proceso requiere un mecanismo de reacción en el que el primer paso es la reducción electroquímica de los iones  $SO_4^{2-}$  a  $SO_3^{2-}$  (Bilal & Tributsch, 1998). Bancroft y Magoffin establecieron la imposibilidad de reducir los iones sulfato de las soluciones acuosas, ya que el nivel de energía del proceso es superior al nivel de energía de la evolución del hidrógeno (Bancroft & Magoffin, 1935). Sin embargo, el mecanismo de reacción del selenio funciona como un catalizador negativo para la evolución del hidrógeno; lo que posibilita la reducción de  $SO_4^{2-}$  a S en las soluciones  $C_F$  y  $C_{Mn}$ . Este mecanismo de reacción se desarrolla según las reacciones (3) y (4):



Debido a la cercanía de los potenciales de reducción estándar de las reacciones (3) y (4), ambas se relacionan con el proceso de reducción  $R_{II}$  por su proximidad con el sobrepotencial experimental. Sin embargo, es importante señalar que la reacción (4) puede verse limitada por la incidencia de las reacciones (5) y (6):



Ambas reacciones son resultado de la poca estabilidad de los iones sulfito, que se descompone espontáneamente (como atestigua su energía libre de Gibbs) generando dióxido de azufre. Este gas puede, hipotéticamente, regresar a formar iones sulfito dada su solubilidad en el agua; sin embargo, fácilmente escapa de la

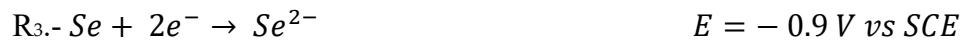
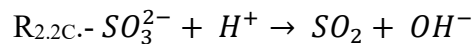
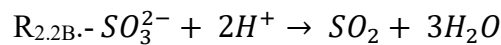
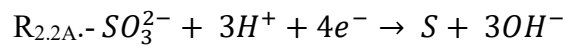
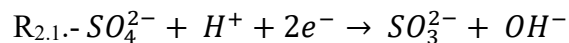
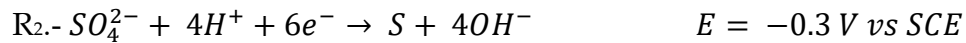
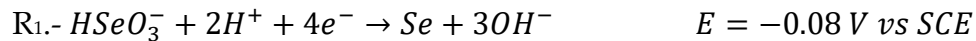
solución por factores como la temperatura, la agitación o la polarización de la celda (Bilal & Tributsch, 1998).

La composición de los depósitos metálicos confirma que el proceso  $R_{Mn}$ , detallado en la Figura 8B está relacionado con la deposición de manganeso, según la reacción (7):



Una vez iniciado el depósito de manganeso, la evolución masiva del hidrógeno observada por encima de -75 Am-2 se asocia al aumentar la tasa de depósito de manganeso (Elliott, Et. Al., 2018).

Dados los sobrepotenciales de los procesos de reducción y los potenciales estándar ( $E_0$ ) de las reacciones electroquímicas relacionadas, se propone la siguiente secuencia para las reacciones según su desarrollo experimental:



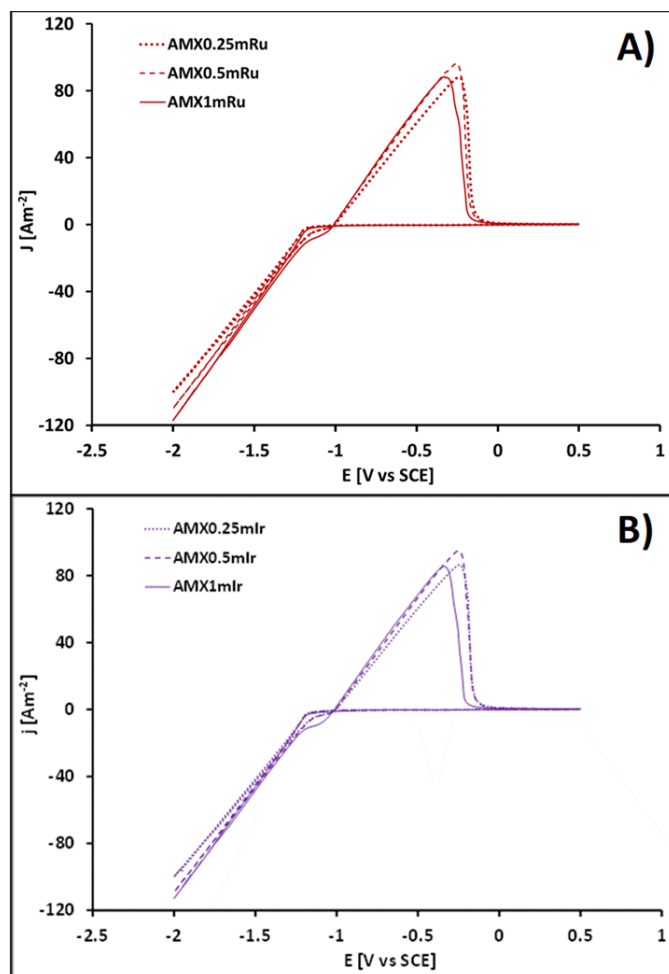
Una vez comprendidas las reacciones desarrolladas durante el proceso de depósito de manganeso, es posible comprender mejor el efecto de la naturaleza del contraelectrodo y las

condiciones anódicas sobre el depósito de manganeso y los procesos electroquímicos de reducción relacionados; para esto se realizaron estudios de voltamperometría cíclica y cronopotenciometrias de corta duración utilizando los electrodos DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> y Ti|RuO<sub>2</sub>, con ambas membranas aniónicas y soluciones anolíticas de diferentes concentraciones (0.25, 0.5 y 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### **5.3 Evaluación del ánodo modificado de Ti|IrO<sub>2</sub> y diferentes concentraciones anódicas por microelectrólisis.**

Las Figuras 17 **a** y **b** muestra la voltamperometría cíclica obtenidas utilizando la solución catolítica C<sub>Mn</sub> y las soluciones anolíticas de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, al utilizar la membrana aniónica Neosepta AMX con el DSA modificado de Ti|RuO<sub>2</sub> (a) y el de Ti|IrO<sub>2</sub> (b).

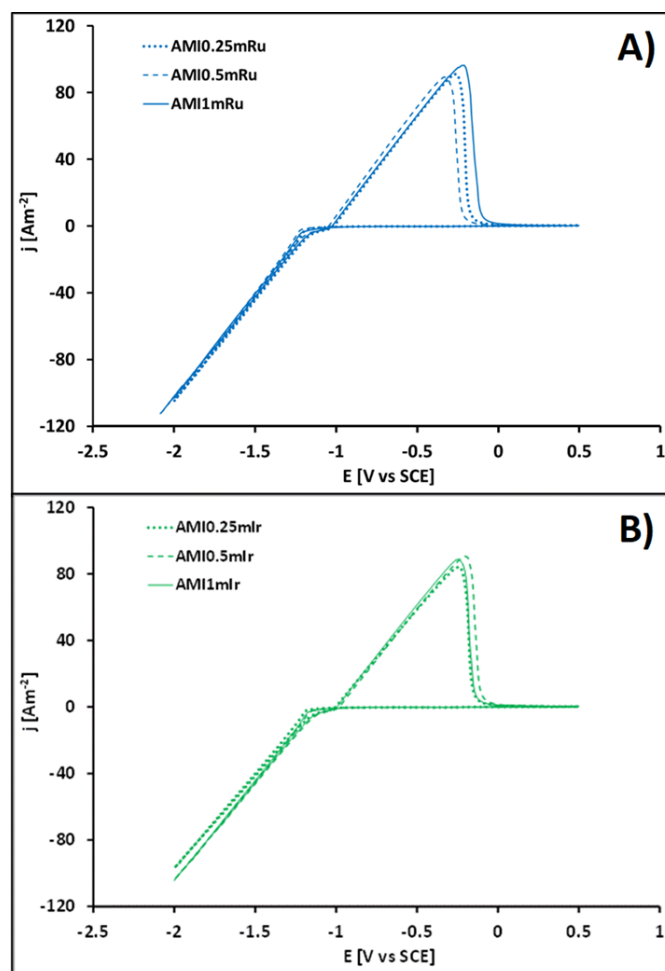
Se observa que durante el barrido catódico los procesos electroquímicos se desarrollan a potenciales prácticamente iguales: a -1.14 V vs SCE se observa el comienzo de depósito de manganeso con la formación de una capa de depósito distinguible a simple vista sobre el electrodo, mientras que a los -1.20 V vs SCE comienza la evolución masiva de hidrógeno acompañada con el incremento en la cantidad de depósito. Al realizar el barrido en sentido anódico se observa el cruce característico de los procesos de nucleación en electrodepósitos a los -1.005 V vs SCE con cualquiera de las soluciones anolíticas utilizadas; seguido de un segundo proceso de oxidación a los -0.243, -0.263 y -0.332 V vs SCE al utilizar los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente; ambos picos de oxidación son idénticos independientemente del DSA utilizado.



**Figura 17.** Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMX y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y los ánodos de Ti\|RuO<sub>2</sub> (a) y Ti\|IrO<sub>2</sub> (b) a 25 mV/s.

Las corrientes alcanzadas al utilizar ambos electrodos DSA son similares. Sin embargo, el efecto de las diferentes soluciones anolíticas es más notorio; al final del barrido catódico se alcanzaron -99.8, -110 y -117 Am<sup>-2</sup> con los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente. Mientras que, durante el barrido anódico, la máxima respuesta de corriente es alcanzada en el primer proceso de oxidación, con valores de 88.2, 96.0 y 86.6 Am<sup>-2</sup> con los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente. Las respuestas de corriente son similares con ambos electrodos DSA tanto en el barrido anódico como en el catódico.

Las Figuras 18 A y B muestra la voltamperometría cíclica obtenidas utilizando la solución catolítica las soluciones anolíticas de 0.25, 0.5 y 1 M de  $H_2SO_4$ , al utilizar la membrana aniónica AMI 7001s con el DSA modificado de  $Ti | RuO_2$  (a) y el de  $Ti | IrO_2$  (b).



**Figura 18.** Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMI y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de  $Ti$  y los ánodos de  $Ti | RuO_2$  (a) y  $Ti | IrO_2$  (b) a 25  $mV/s$ .

Se observa que durante el barrido catódico los procesos electroquímicos se desarrollan a los mismos potenciales que con la membrana Neosepta AMX (-1.14 V vs SCE para el depósito de manganeso, -1.20 V vs SCE para la evolución masiva de hidrógeno y el cruce de nucleación en los -1.005 V vs SCE) y es idéntico con ambos electrodos DSA y con las tres soluciones anolíticas.

Al continuar con el barrido anódico se desarrolla un proceso de oxidación a los -0.236, -0.307 y -0.247 V vs SCE con los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>. Con el ánodo de Ti|IrO<sub>2</sub> los procesos electroquímicos de oxidación en el barrido anódico se desarrollan a los -0.257, -200 y -0.247 V vs SCE con los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.

Del lado de las corrientes, los valores alcanzados al final del barrido catódico en la Figura **18A** son -112 Am<sup>-2</sup> para el anolito de 1 M y -103 Am<sup>-2</sup> para las soluciones 0.5 y 0.25 M con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>; así como de -97 Am<sup>-2</sup> para la solución de 0.25 M y -104 Am<sup>-2</sup> para los anolitos de 1 y 0.5 M, al utilizar los DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>, como se aprecia en la Figura **18B**. Mientras que las corrientes de oxidación alcanzan valores de 92, 88 y 96 Am<sup>-2</sup> con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> y 85, 88 y 87 Am<sup>-2</sup> con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>, cuando se utilizan los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.

Al analizar el comportamiento observado en las Figuras **17** y **18 (A y B)** es evidente que la concentración de la solución anolítica, la naturaleza del ánodo o la membrana aniónica utilizada no tiene efecto sobre el potencial al cual se desarrollan los procesos electroquímicos de reducción, mientras que su impacto sobre los procesos de oxidación es muy limitado y no muestra alguna tendencia clara.

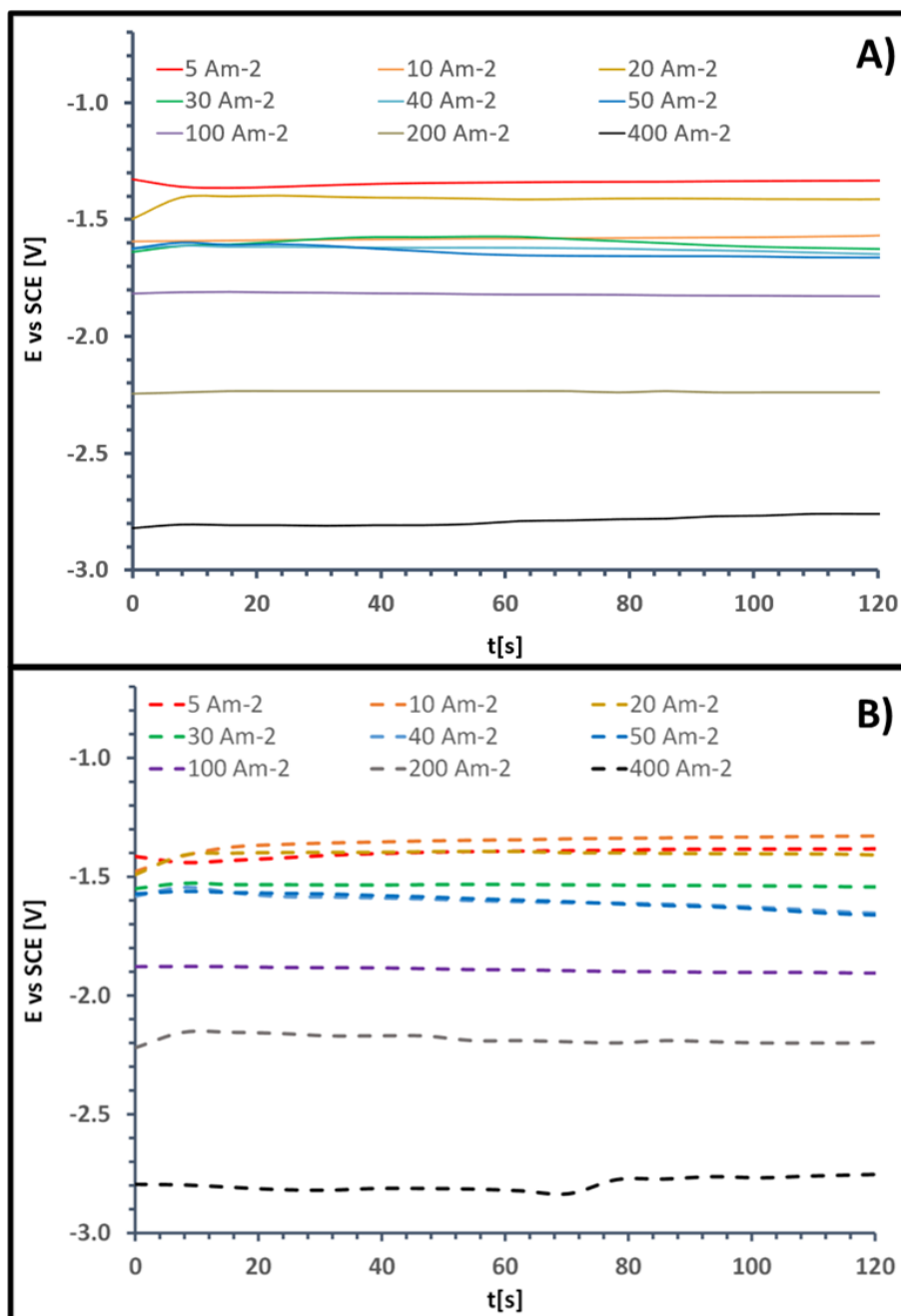
Tratándose de las corrientes alcanzadas, al utilizar la membrana AMX se observa que la respuesta de corriente del lado catódico incrementa conforme la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> incrementa; en el caso de las corrientes de oxidación, la respuesta es prácticamente igual al utilizar los anolitos a 0.25 y 1 M, pero es mayor con la solución a 0.5 M. Con AMI se observa que las respuestas de corriente son prácticamente iguales y no muestran una tendencia clara, este mismo comportamiento se observa con las corrientes de oxidación; la falta de una tendencia clara en las respuestas de corriente indica que los efectos de la concentración del anolito sobre los procesos catódicos se encuentran más controlados con la membrana

AMI. A pesar de estas observaciones, no se observa que la variación en la concentración del anolito genere un efecto significativo con cualquiera de las dos membranas.

### *5.3.1 Estudios de microelectrólisis mediante cronopotenciometrias para Ti|IrO<sub>2</sub>.*

Los resultados obtenidos mediante voltamperometrías fueron corroborados a través de pruebas cronopotenciométricas de 120 segundos con los DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti|IrO<sub>2</sub>, imponiendo nueve densidades de corriente que abarcan un intervalo de -400 a -5 Am<sup>-2</sup>, de manera que se pueda comparar a grandes rasgos el comportamiento de ambos electrodos en condiciones de corriente controlada. La Figura 19 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos utilizando DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> (Figura 19A) y Ti|IrO<sub>2</sub> (Figura 19B), junto con la membrana Neosepta AMX.

La Figura 19A evidencia que al utilizar la membrana AMX en conjunto con el ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub> se genera un comportamiento muy similar al que la Figura 14A describió, donde en los intervalos de -10 a -5 y -20 a -50 Am<sup>-2</sup> los potenciales alcanzados son prácticamente los mismos, indicando que un mismo proceso se lleva a cabo en estas densidades de corriente. Experimentalmente, en el intervalo de -10 a -5 Am<sup>-2</sup> se generan coloides color rojo-naranja atribuidos a la reducción de las especies de azufre y selenio presentes en la solución por mecanismos que no dependen de la presencia de iones Mn<sup>2+</sup>, como se evidenció en la sección 5.2.3 y 5.2.5.



*Figura 19. Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> (A) y Ti/IrO<sub>2</sub> (B), en un intervalo de -0.5 a -100 Am<sup>-2</sup>, por 120 segundos utilizando la membrana Neosepta AMX.*

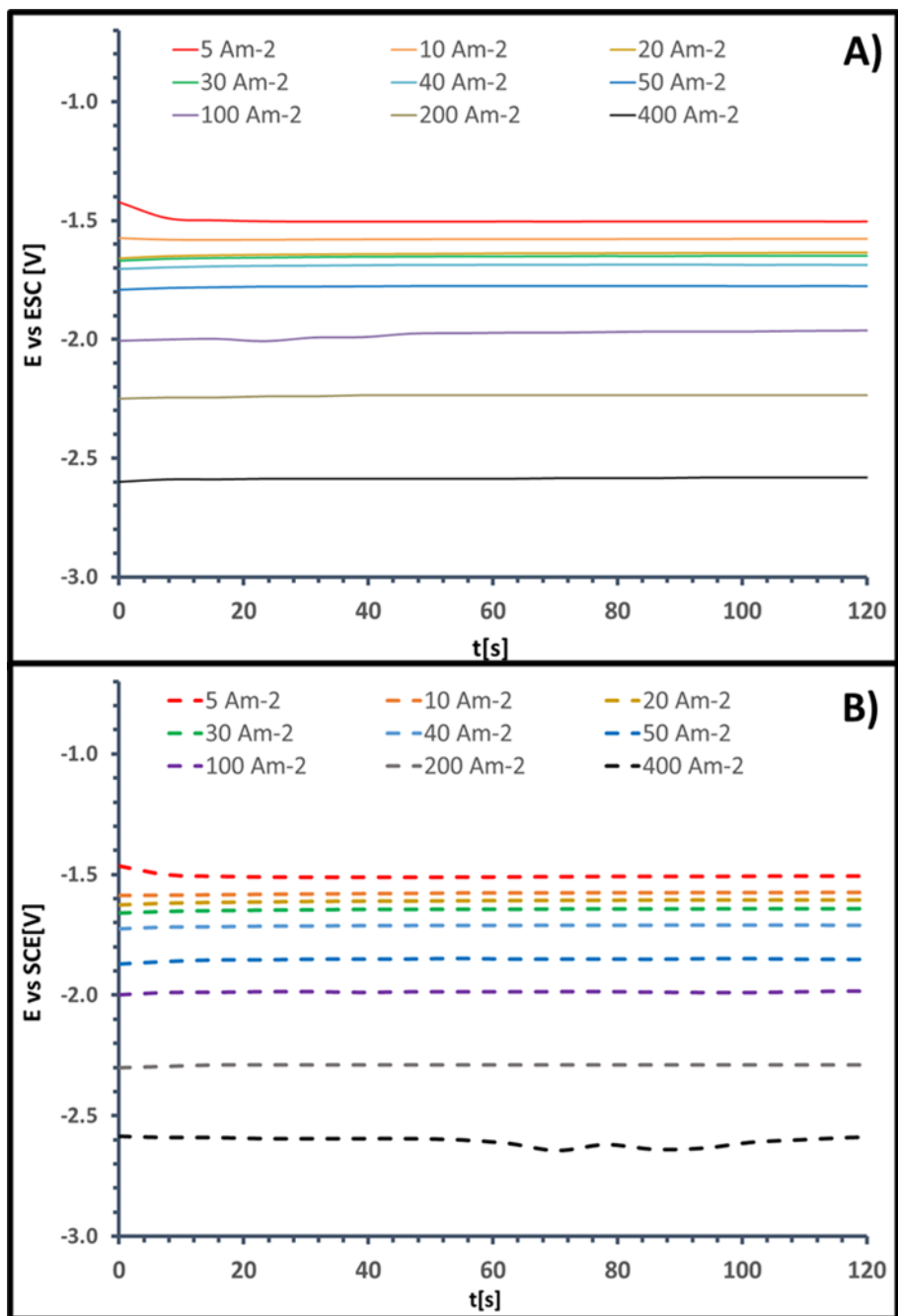
En el intervalo que comprende de los -20 a -50 Am<sup>-2</sup> se observa un comportamiento prácticamente igual al evidenciado por la Figura 14A en un intervalo similar; de manera que lo que se observa es un proceso relacionado con la reducción de iones

$Mn^{2+}$ , generando una cantidad similar de depósito con la mínima incidencia de otras reacciones (especialmente de la evolución masiva de hidrógeno).

A partir de los  $-100 \text{ Am}^{-2}$  se observa un incremento considerable en la cantidad de manganeso depositado conforme la densidad de corriente impuesta se hace más catódica, al mismo tiempo que la evolución masiva de hidrógeno se hace presente; ambos fenómenos provocan que los intervalos entre las respuestas de potencial obtenidas sean cada vez mayores al imponer densidades de corriente cada vez catódicas entre los  $-100$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Al utilizar el electrodo DSA de  $Ti|IrO_2$  (Figura **19B**), el comportamiento descrito en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  es prácticamente el mismo que con el electrodo de  $Ti|RuO_2$ , alcanzándose los mismos potenciales de reducción y manifestando los mismos intervalos de potencial. Al igual que con el electrodo de  $Ti|RuO_2$ , se observa la generación de coloides color rojo-naranja en el intervalo de  $-5$  a  $-10 \text{ Am}^{-2}$  y el depósito de manganeso con poca incidencia de la evolución de hidrógeno entre los  $-20$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$ , así como el depósito de manganeso y la evolución de hidrógenos masivas a partir de los  $-100 \text{ Am}^{-2}$  y hasta los  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

La Figura **20** muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos mediante cronopotenciometrias utilizando ánodos modificados de  $Ti|RuO_2$  (Figura **20 A**) y  $Ti|IrO_2$  (Figura **20 B**), junto con la membrana AMI 7001s, en un reactor de compartimentos separados con cátodo de titanio y electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia.



*Figura 20. Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> (A) y Ti/IrO<sub>2</sub> (B), en un intervalo de -0.5 a -100 Am<sup>-2</sup>, por 120 segundos utilizando la membrana AMI 7001s.*

Al igual que con AMX, se observa que el comportamiento descrito al utilizar los ánodos modificados de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub> en conjunto con AMI es considerablemente similar. De manera que se generan los mismos intervalos y

procesos implicados con ambas membranas: de -5 a -10 Am<sup>-2</sup> se generan coloides color rojo-naranja, entre -20 y -50 Am<sup>-2</sup> se obtiene el depósito de manganeso independiente y de -100 a -400 Am<sup>-2</sup> la evolución masiva de hidrógeno se acopla con un mayor depósito de manganeso.

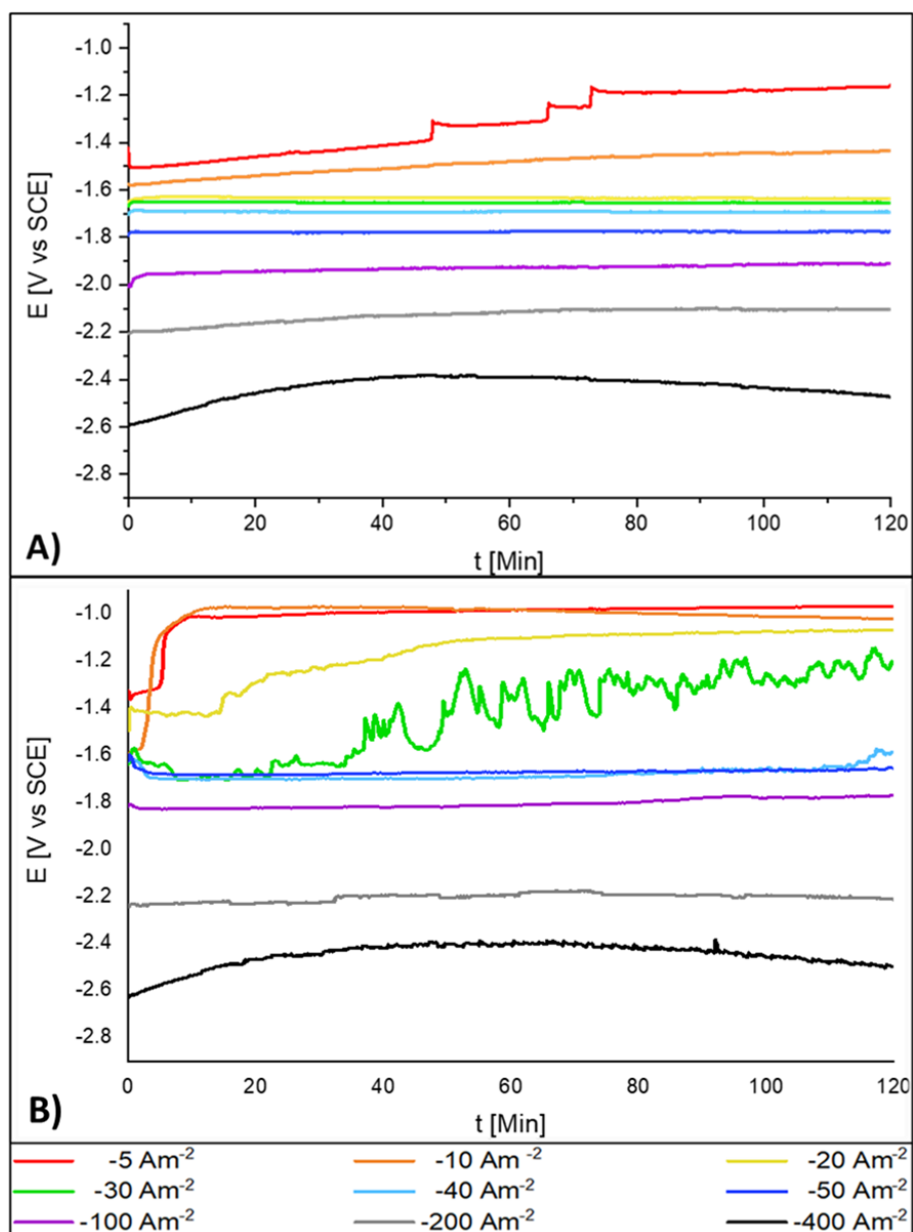
Analizando el comportamiento evidenciado con las Figuras 17, 18, 19 y 20 se hace evidente que ninguna de las condiciones anódicas evaluadas tiene la capacidad de afectar el potencial al que se desarrollan los procesos electroquímicos de reducción, estén relacionados o no con el depósito de manganeso, siendo más relevante el efecto de las membranas.

Estos resultados se limitan a la naturaleza de los procesos desarrollados en el lado catódico, pero no a la cinética del proceso ni el desempeño general de la celda. Es por ello que se realizaron estudios de macroelectrolisis a 120 minutos, que permitieron estudiar la manera como se genera el depósito de manganeso en periodos de tiempo más prolongados, la forma como las especies presentes en la solución catolítica son consumidas, los potenciales alcanzados por la celda, los parámetros electroquímicos y las características físicas y químicas del depósito obtenido.

#### **5.4 Estudios de macroelectrolisis con DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>.**

##### *5.4.1 Estudios electroquímicos*

La Figura 21 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos al utilizar las membranas AMI 7001s (AMI, Figura 21A) y Neosepta AMX (AMX, Figura 21B) con el catolito y anolito en sus respectivos compartimentos, dentro de un reactor electroquímico de compartimentos separados con cátodo de Ti y ánodo dimensionalmente estable de Ti|RuO<sub>2</sub>.



**Figura 21.** Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> y cátodo de Ti, en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup>, por 120 min y utilizando las membranas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

Se observa que, al incrementar las corrientes catódicas, los potenciales de reducción también tienden a incrementarse al utilizar ambas membranas. Sin embargo, la

respuesta de potencial varía entre las dos membranas, dependiendo de la densidad de corriente impuesta y del tiempo de electrolisis transcurrido.

Las diferencias más evidentes entre las respuestas de potencial obtenidas con las membranas AMI y AMX se encuentran entre los  $-5$  y  $-40$   $\text{Am}^{-2}$ . Se observa que con AMI (Fig. 21A) a  $-5$   $\text{Am}^{-2}$  se desarrollan 4 mesetas, cada una con un potencial menos catódico que la anterior; lo cual se atribuye a cambios en la superficie del electrodo y a la disminución en la concentración de las especies reducidas a esta densidad de corriente. Al incrementar la densidad de corriente a  $-10$   $\text{Am}^{-2}$  se manifiesta una única pendiente, indicando la transformación de especies por un único mecanismo de reacción. En ambos casos no se observa la formación de depósito, pero se obtienen coloides color rojo-naranja suspendidos en la solución catolítica, su cantidad incrementa con el tiempo transcurrido y de la densidad de corriente aplicada. Mientras que entre los  $-20$  y  $-40$   $\text{Am}^{-2}$  los transitorios galvanostáticos muestran cambios poco significativos y ya es posible obtener depósito metálico en la superficie del electrodo.

Este comportamiento cambia al utilizar la membrana AMX (Fig. 21B); a  $-5$  y  $-10$   $\text{Am}^{-2}$  se desarrollan dos pendientes, la primera cambia rápidamente en los primeros 5 minutos al imponer  $-5$   $\text{Am}^{-2}$ , mientras que con  $-10$   $\text{Am}^{-2}$  comienza a un potencial más catódico y el cambio ocurre a los 2 minutos; posteriormente, la segunda pendiente se desarrolla de manera muy similar con ambas densidades de corriente, alcanzando prácticamente el mismo potencial que a  $-5$   $\text{Am}^{-2}$ . El comportamiento indica la alteración de la superficie del electrodo en los primeros minutos, proceso que se acelera y cambia al duplicar la densidad de corriente; esta primera alteración deriva en un proceso secundario que no depende de la densidad de corriente.

A los  $-20$   $\text{Am}^{-2}$ , con AMX aún no se observa depósito sobre la superficie del electrodo, pero si una mayor cantidad de coloides; mientras que los transitorios galvanostáticos revelan una pendiente en los primeros 20 minutos del proceso

seguida de una segunda entre los 20 y 60 minutos y una meseta que se desarrolla de manera continua por los siguientes 60 minutos. Este comportamiento evidencia una alteración inicial de la superficie del electrodo que deriva en un proceso único después de los primeros 60 minutos.

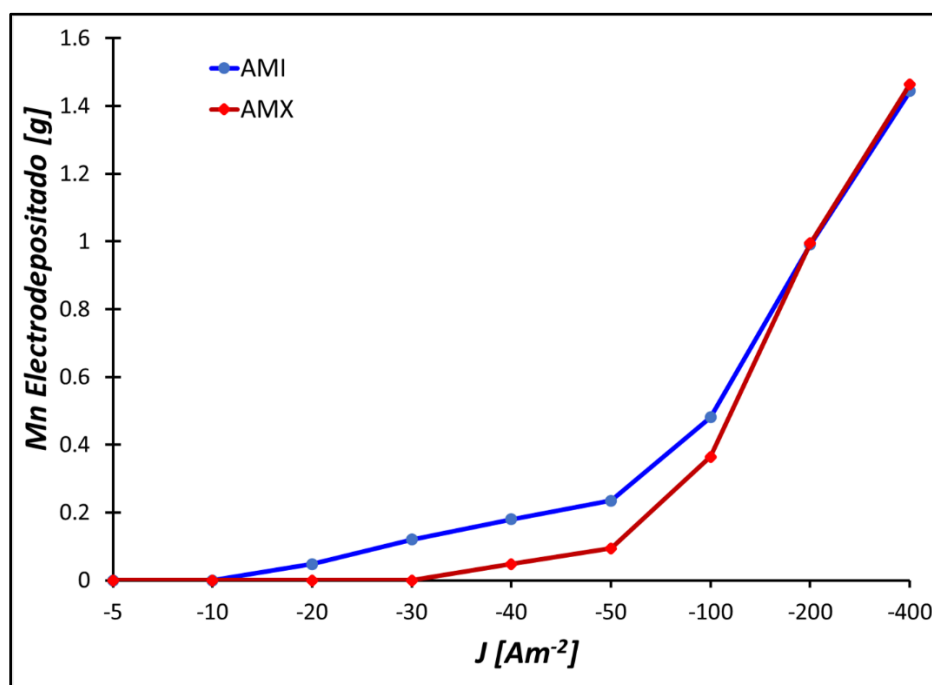
A los  $-30 \text{ Am}^{-2}$ , utilizando la misma membrana (AMX), no fue posible obtener depósito metálico y al mismo tiempo se observó una mayor cantidad de coloides que en casos anteriores. Estas características junto con la forma irregular del transitorio galvanostático podrían ser atribuidas a que es posible obtener depósito de manganeso los primeros 35 minutos de electrolisis en esta condición de corriente. Posteriormente, el depósito comienza a desprenderse, provocando variaciones en la respuesta de potencial conforme la superficie del electrodo continúa modificándose. A partir de los  $-40 \text{ Am}^{-2}$ , los transitorios galvanostáticos muestran un comportamiento muy similar con ambas membranas. Sin embargo, entre los  $-40$  y  $-100 \text{ Am}^{-2}$  se observa que la respuesta de potencial es más catódica con la membrana aniónica AMI en comparación con la obtenida con AMX. De igual manera, los depósitos obtenidos con la membrana AMI son más uniformes sobre la superficie del cátodo que con AMX.

Con ambas membranas se observa la evolución de hidrógeno y la generación de coloides de manera simultánea a la formación de depósito; sin embargo, entre los  $-5$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$  la generación de coloides es menor a simple vista con AMX.

A los  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  se observa que la respuesta de potencial es prácticamente la misma con ambas membranas, de igual manera el depósito obtenido en la superficie del cátodo es similar en ambos casos. Con estas dos densidades de corriente se obtuvieron menos coloides que en casos anteriores; especialmente al final de los 120 minutos de electrólisis, donde básicamente ya no se distinguían coloides en la solución.

#### 5.4.2 Depósito y cambios en la concentración de $Mn^{2+}$ .

La cantidad de depósito generado después de los 120 minutos de electrolisis con las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX son representados en la **Figura 22** en función de la densidad de corriente aplicada.



**Figura 22.** Masa de manganeso recuperada con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup> con el DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

En el intervalo de -10 a -100 Am<sup>-2</sup> el comportamiento de ambas membranas se diferencia claramente; con AMI 7001s es posible obtener depósito metálico desde los -20 Am<sup>-2</sup> mientras que con Neosepta AMX es posible recuperar el depósito de manganeso hasta los -40 Am<sup>-2</sup>.

Entre los -30 y -50 Am<sup>-2</sup> la diferencia entre la cantidad de depósito obtenido con AMI y AMX es básicamente la misma, este comportamiento hace evidente que se obtiene una mayor cantidad de manganeso con la membrana aniónica AMI en el intervalo de -5 a -50 Am<sup>-2</sup>. A partir de los -100 Am<sup>-2</sup> esta diferencia disminuye y por encima de

los  $-200 \text{ Am}^{-2}$  se obtiene prácticamente la misma cantidad de depósito con ambas membranas.

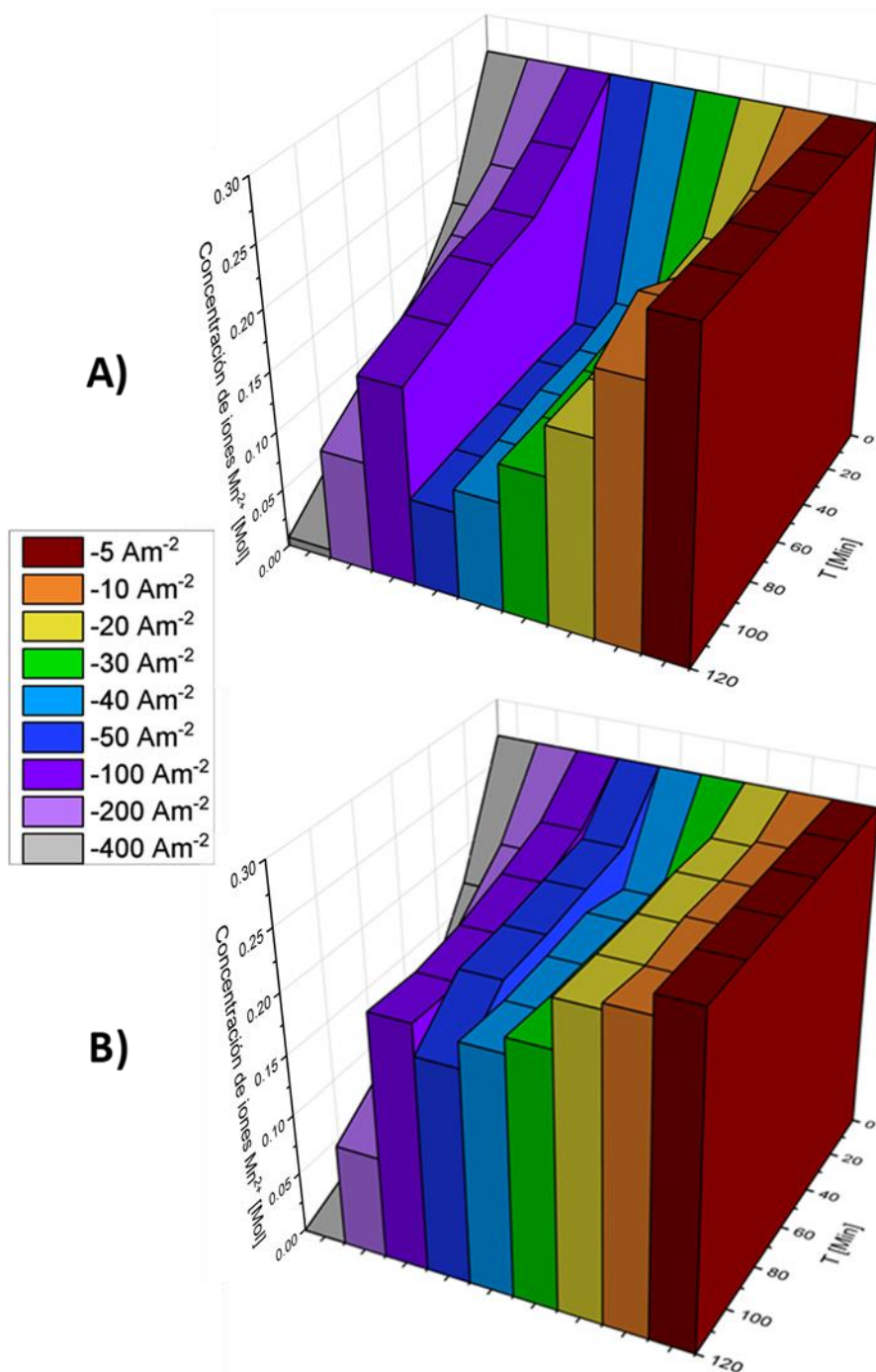
En la **Figura 23** se muestra los cambios en la concentración de manganeso en la solución catolítica durante los 120 minutos de electrolisis para la membrana AMI 7001s (**Figura 23 A**) y Neosepta AMX (**Figura 23 B**).

Se observa que la concentración de iones  $\text{Mn}^{2+}$  comienza a variar a partir de los  $-10 \text{ Am}^{-2}$  con cualquiera de las membranas aniónicas; sin embargo, la cantidad de manganeso consumido es mayor con AMI 7001s, dado que se alcanzan concentraciones de  $0.22 \text{ M}$  con AMI y  $0.25 \text{ M}$  con AMX; esta diferencia se hace más significativa conforme la densidad de corriente incrementa hasta los  $-50 \text{ Am}^{-2}$ , donde las concentraciones pasan a ser  $0.074 \text{ M}$  con AMI y  $0.18 \text{ M}$  con AMX.

Otro aspecto importante en este intervalo es que a pesar de que el consumo de iones  $\text{Mn}^{2+}$  comienza a los  $-10 \text{ Am}^{-2}$ , no se obtiene depósito sobre la superficie del cátodo si no hasta densidades de corriente superiores ( $-20$  y  $-40 \text{ Am}^{-2}$  para AMI y AMX, respectivamente)

A los  $-100 \text{ Am}^{-2}$  se observa que la cantidad de manganeso removida de la solución catolítica es menor que a densidades de corriente menos catódicas, con ambas membranas; sin embargo, la cantidad de manganeso metálico recuperado sobre la superficie del cátodo fue mayor que en densidades de corriente menos catódicas.

Si bien la diferencia en el cambio de concentración con AMI y AMX es menor que la observada en el intervalo de  $-10$  a  $-50 \text{ Am}^{-2}$ , la cantidad de manganeso iónico removido con AMI sigue siendo mayor que con AMX y a partir de los  $-200 \text{ Am}^{-2}$  es prácticamente la misma con ambas membranas.



**Figura 23.** Concentración de iones  $Mn^{2+}$  presentes en el catolito a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de  $-5$  a  $-400 Am^{-2}$  con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

En cuanto el efecto del tiempo de electrolisis; en todas las densidades de corriente superiores a  $-5 Am^{-2}$  la concentración de manganeso disminuye conforme incrementa el tiempo de electrolisis. Adicionalmente, en el intervalo de  $-20$  a  $-50$

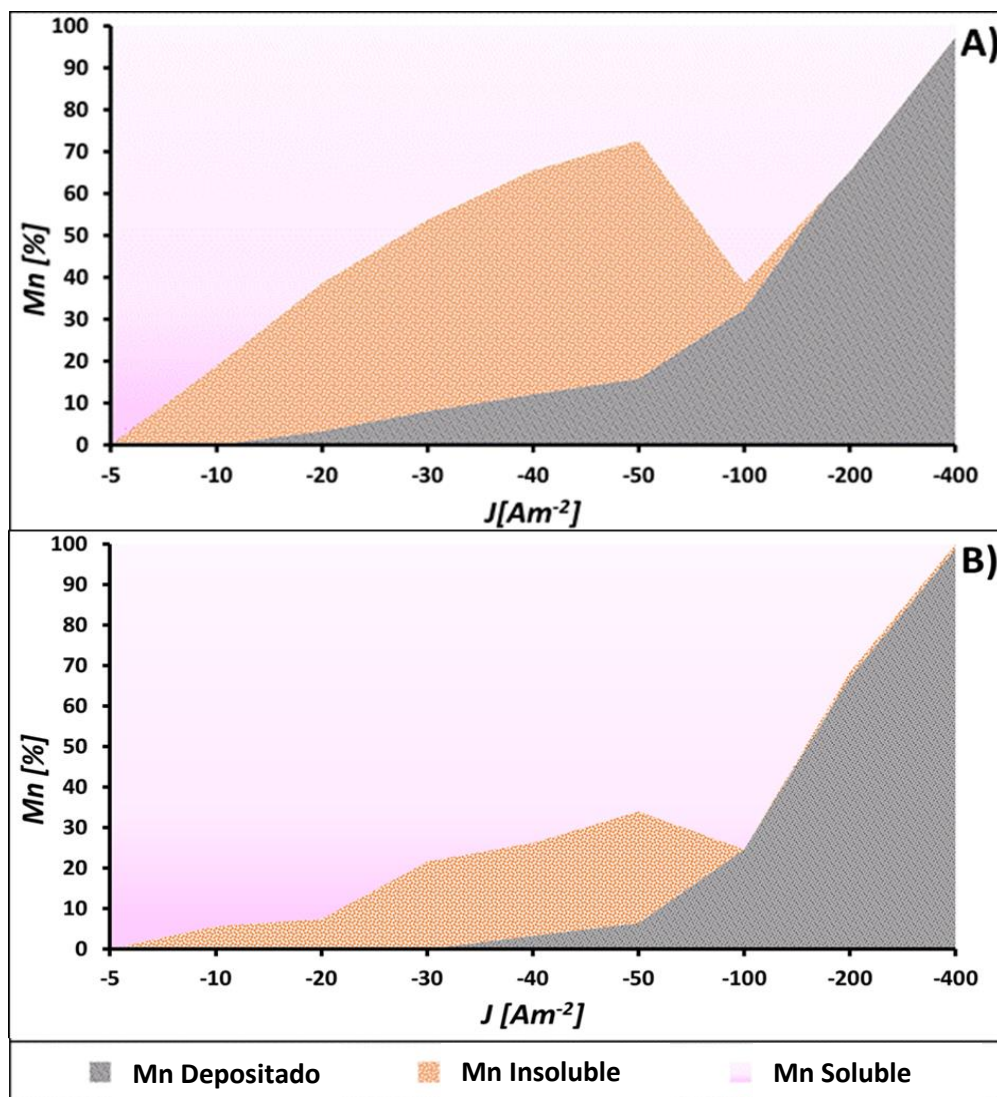
$\text{Am}^{-2}$ , el cambio en la concentración de manganeso es más significativo en los primeros 24 minutos de electrolisis con ambas membranas.

Al comparar las Figuras **23 A** y **B** con la Figura **22** se observa que la cantidad de manganeso depositado sobre la superficie del cátodo difiere de la cantidad de manganeso removida de la solución, lo cual es atribuible a la formación de especies de manganeso indeseables con baja solubilidad durante la redisolución.

La Figura **24** muestra los porcentajes de manganeso recuperado en su forma metálica, remanente en forma iónica en el catolito y el manganeso en forma de alguna especie de baja solubilidad no depositada; obtenidos en el intervalo de -5 a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  al utilizar las membranas aniónicas AMI 7001s (Figura **24 A**) y Neosepta AMX (Figura **24 B**).

Al utilizar la membrana AMI 7001s se observa que entre los  $-10$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$  la mayor parte del manganeso consumido en la solución catolítica no se recupera en forma de depósito sobre la superficie del cátodo, si no que forma subproductos que quedan suspendidos en la solución. En comparación, al utilizar la membrana aniónica Neosepta AMX en el mismo intervalo de densidad de corriente, se observa una menor cantidad de subproductos de manganeso.

La formación de especies de baja solubilidad en la solución es atribuible a que en corrientes menores a  $-100 \text{ Am}^{-2}$  el depósito de manganeso no es capaz de mantenerse estable y se vuelve a disolver, fenómeno que se ha sido reportado en otros sistemas de recuperación de manganeso (Rojas, Pérez & Uribe, 2014); dado que el manganeso tiene una fuerte afinidad química con el azufre (Chester & Stoner, 1974), la interacción entre el depósito y la solución fácilmente podría llevar a la formación de sulfuros u óxidos por medio de reacciones exclusivamente químicas.



*Figura 24. Diferentes especies de manganeso obtenidas con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B) después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup>.*

Las diferencias entre el porcentaje de subproductos de manganesos generado con ambas membranas son atribuibles a su efecto sobre la reducción de los iones Mn<sup>2+</sup>. Este comportamiento implica que, aunque es posible reducir una mayor cantidad de manganeso con la membrana AMI 7001s en densidades de corriente menos catódicas que -100 Am<sup>-2</sup>, la mayoría del manganeso depositado reaccionará con el medio y será inaccesible debido a la formación de especies manganesas de baja solubilidad (electroquímicamente inocuas en estas condiciones energéticas).

Al incrementar la densidad de corriente a  $-100 \text{ Am}^{-2}$  se observa que el porcentaje de subproductos manganosos de baja solubilidad es considerablemente menor con ambas membranas; mientras que el porcentaje de manganeso depositado con AMI supera a AMX (32.44 y 24.60% respectivamente). A partir de los  $-200 \text{ Am}^{-2}$  la cantidad de los subproductos de manganeso es despreciable y el porcentaje de manganeso depositado es prácticamente el mismo con ambas membranas.

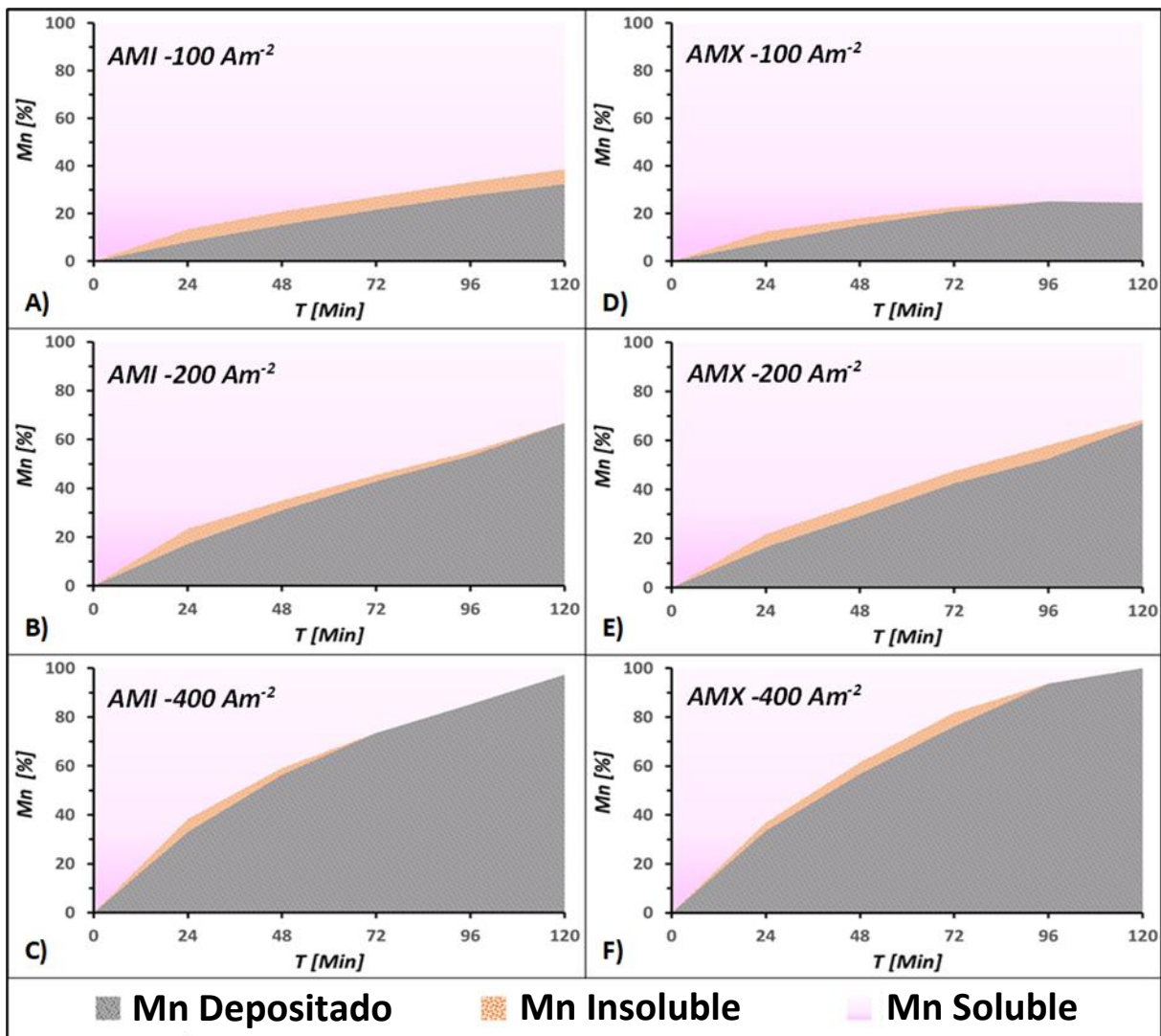
De esta manera, las Figuras **24 A y B** evidencian que el electrodepósito de manganeso mejora al imponer densidades de corriente superiores a los  $-100 \text{ Am}^{-2}$ , dado que es posible recuperar una mayor cantidad de manganeso metálico con pérdidas por la formación de especies de baja solubilidad considerablemente menores que a densidades de corriente más bajas.

La Figura **25** muestra la transformación de las especies de manganeso en función del tiempo durante 120 minutos de electrolisis al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  al utilizar las membranas AMI 7001s (Figuras **25 A, B y C**) y Neosepta AMX (Figuras **25 D, E y F**)

Al imponer  $-100 \text{ Am}^{-2}$  con AMI (Figura **25A**) el depósito de manganeso incrementa constantemente conforme el tiempo de electrolisis transcurre, este comportamiento indica la posibilidad de recuperar más depósito en tiempos más prolongados de electrolisis. Esto contrasta con lo observado con AMX (Figura **25 D**), donde la máxima cantidad de depósito se obtiene a los 96 minutos y posteriormente se mantiene sin cambios, lo que también provoca que la cantidad de manganeso recuperada sea menor.

Tratándose de los subproductos manganosos, se observa que el porcentaje máximo se genera en los primeros 24 minutos con ambas membranas; sin embargo, al continuar con el proceso de electrolisis esta cantidad se mantiene constante con AMI mientras que con AMX disminuye hasta ser totalmente consumidos a los 96

minutos, indicando el consumo o reintegración de los subproductos manganosos por algún mecanismo al utilizar la membrana AMX.



*Figura 25. Diferentes especies de manganeso obtenidas durante los 120 minutos de electrolisis al imponer -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> con AMI (A, B, C; respectivamente) y AMX (D, E, F; respectivamente) con el DSA de Ti\|RuO<sub>2</sub>.*

Al incrementar la densidad de corriente a -200 Am<sup>-2</sup> se observa que tanto con AMI (Figura 25 B) como con AMX (Figura 25 E) el incremento en la cantidad de depósito es similar y se mantiene constante a lo largo de los 120 minutos de electrolisis. Al igual que a -100 Am<sup>-2</sup> se observa que el máximo porcentaje de subproductos

manganosos se alcanza a los 24 minutos de electrolisis; sin embargo, la cantidad va disminuyendo conforme transcurre el tiempo hasta casi consumirse a los 120 minutos con ambas membranas.

A los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  se observa que el depósito de manganeso crece constantemente hasta consumir todo el manganeso disponible en el catolito de manera prácticamente idéntica con ambas membranas; sin embargo, la cantidad de subproductos manganosos de baja solubilidad es menor con AMI (Figura 25 C), donde alcanzan su máximo porcentaje a los 24 minutos y son completamente consumidos a los 72 minutos. Con AMX (Figura 25 F) la máxima cantidad de subproductos se alcanza hasta los 72 minutos, pero su porcentaje cae considerablemente hasta prácticamente agotarse a los 120 minutos de electrolisis.

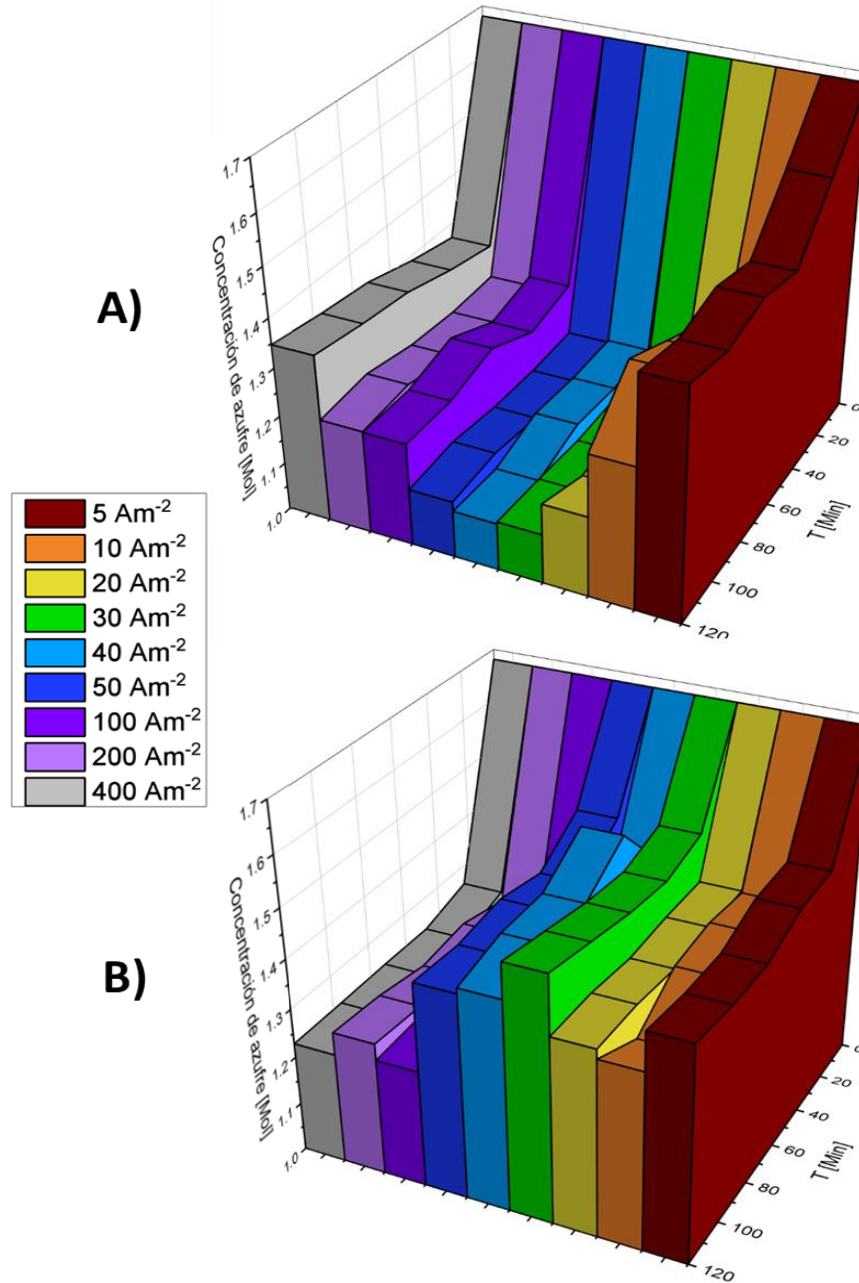
Es importante señalar que, pese a que la incidencia en la formación de subproductos manganosos de baja solubilidad disminuye considerablemente al incrementar la densidad de corriente por encima de  $-100 \text{ Am}^{-2}$ , estos continúan generándose en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$ . Esto se atribuye a una reacción secundaria de redisolución del depósito durante el proceso de electrolisis, debido a la naturaleza reactiva del manganeso y su fuerte afinidad con los sulfatos presentes en el catolito.

#### *5.4.3 Cambios en la concentración de azufre.*

la Figura 26 muestra los cambios en la concentración del azufre total ligado a los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en ambas soluciones (anolito y catolito) durante los 120 minutos de electrolisis para la membrana AMI 7001s (Figura 26 A) y Neosepta AMX (Figura 26 B).

Se observa que tanto con AMI como con AMX hay variaciones en la concentración de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$ ; sin embargo, el comportamiento es

diferente con cada una de las membranas al incrementar la densidad de corriente impuesta.



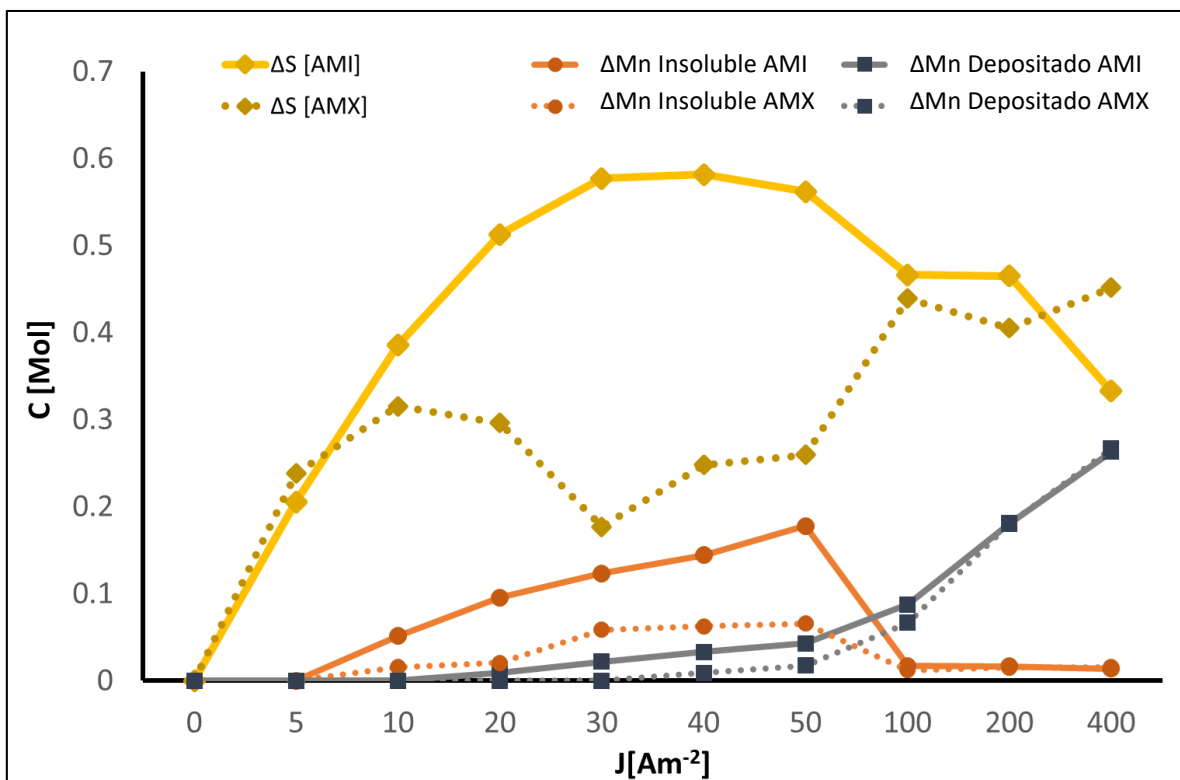
**Figura 26.** Concentración de azufre total a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

En el caso de AMI 7001s se observa que entre los  $-5$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$  se da el mayor consumo de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , alcanzando la mínima concentración de sulfato a los  $-40 \text{ Am}^{-2}$ . Mientras que con Neosepta AMX el consumo es mucho menor en el mismo intervalo de densidades de corriente, observándose una fase de consumo entre los  $-5$  y  $-20 \text{ Am}^{-2}$  y otra menos pronunciada entre los  $-30$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$ .

Al imponer  $-100$  y  $-200 \text{ Am}^{-2}$ , se inducen al utilizar AMI y AMX aun presentan diferencias, pero son mucho menos pronunciadas; mientras que a los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  claramente se alcanza una concentración final menor con AMX. De esta manera, se evidencia que al utilizar AMI (Figura 26 A) el mayor cambio de concentración de sulfatos se da a los  $-50 \text{ Am}^{-2}$ ; mientras que con AMX (Figura 26 B) la menor concentración se alcanza a los  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Por otra parte, en los 24 minutos iniciales se da el cambio de concentración más significativo con todas las densidades de corriente y con ambas membranas. Posterior a esta primer caída en la concentración, se observan cambios menores durante los restantes 96 minutos de electrolisis; que en su mayoría señalan una tendencia a incrementar levemente después de los 24 minutos iniciales del proceso de electrolisis con ambas membranas y que son atribuibles a la redisolución de algunos de los subproductos generados al inicio de la electrolisis.

En la Figura 27 se muestran los gradientes de concentración molar para los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  totales, el depósito obtenido y los subproductos manganosos de baja solubilidad generados por el proceso de electrolisis de 120 minutos en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con AMI y AMX; esta comparación permite comprender mejor la relación entre el consumo de iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .



**Figura 27.-** Cambio de concentración de manganeso y azufre con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de  $-5$  a  $-400$   $\text{Am}^{-2}$ .

Al imponer  $-5$   $\text{Am}^{-2}$  tanto con AMI como con AMX se consumen sulfatos, al mismo tiempo que no se generan depósito metálico o subproductos de baja solubilidad; este comportamiento es atribuido a la reducción de sulfatos por efecto del selenio presente en el catolito.

A partir de los  $-10$   $\text{Am}^{-2}$ , el comportamiento inducido por cada membrana es diferente. En el caso de AMI se observa un constante incremento en el consumo de iones sulfato hasta los  $-30$   $\text{Am}^{-2}$ , se mantiene con cambios poco significativos hasta los  $-50$   $\text{Am}^{-2}$  y disminuye conforme la densidad de corriente pasa hasta los  $-400$   $\text{Am}^{-2}$ ; este comportamiento coincide con el incremento en la cantidad de depósito y la disminución de los subproductos manganosos de baja solubilidad observada después de los  $-50$   $\text{Am}^{-2}$ .

Al utilizar AMX se evidencia que, después de que el gradiente en la concentración de sulfatos sube a los  $-10$   $\text{Am}^{-2}$ , el consumo baja en tanto la densidad de corriente

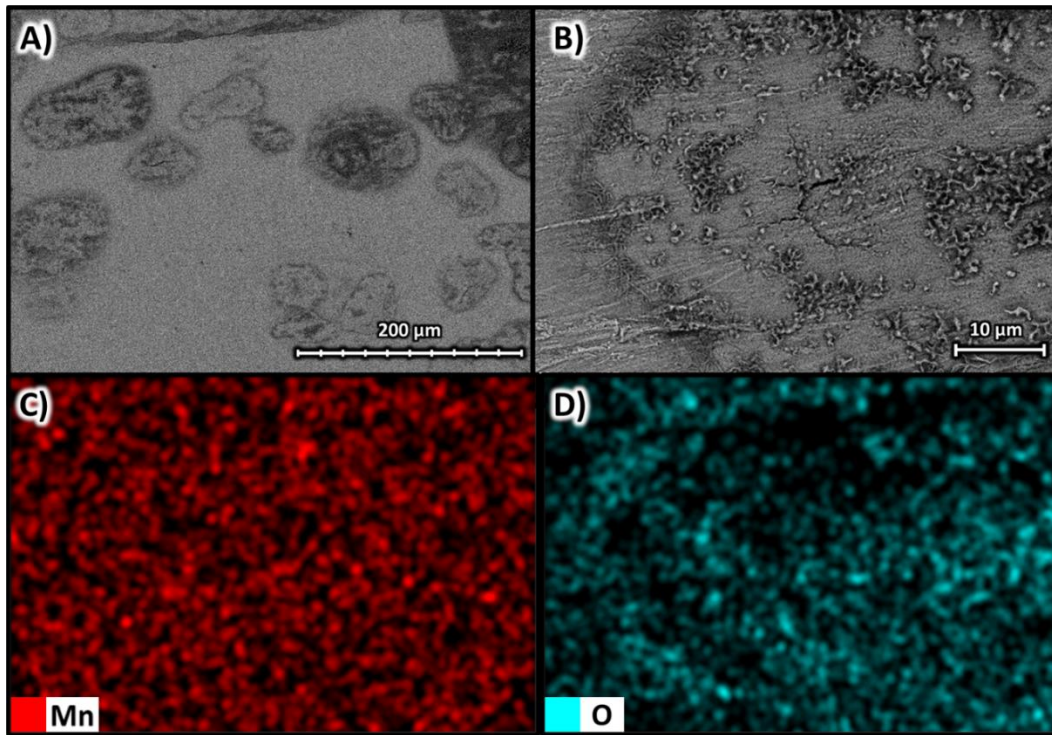
incrementa hasta  $-30 \text{ Am}^{-2}$ ; en el mismo intervalo, se observa un incremento considerable en la generación de subproductos manganosos de baja solubilidad. Entre los  $-30$  y  $-50 \text{ Am}^{-2}$  el gradiente de concentración de los sulfatos tiende a incrementar, mientras que se comienza a obtener depósito metálico sobre la superficie del cátodo y la cantidad de subproductos manganosos de baja solubilidad se mantiene sin cambios aparentes. A partir de los  $-100 \text{ Am}^{-2}$  se observa que el cambio de concentración de los sulfatos incrementa de forma menos pronunciada que en el intervalo anterior, mientras el depósito de manganeso sobre la superficie del cátodo incrementa considerablemente y la generación de subproductos manganosos de baja solubilidad disminuye hasta ser prácticamente despreciable. Es importante señalar que la Figura 27 evidencia que la influencia de ambas membranas sobre la transformación de las especies es considerablemente más divergente cuando los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  se ven implicados en el proceso, esto se atribuye a que, al tratarse de aniones, son susceptibles a la naturaleza selectiva de las membranas y sus propiedades individuales.

#### *5.4.4 Caracterización del depósito.*

Dado que al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  se recuperan cantidades significativas de manganeso en forma estable, las características físicas y químicas de los depósitos generados en estas condiciones son relevantes para determinar la viabilidad de la recuperación de manganeso en este intervalo de corrientes; bajo esta premisa, el metal recuperado de la superficie del cátodo fue caracterizado por SEM, Mapeo elemental por EDX, DRX e ICP.

La Figura 28 muestra las imágenes SEM a  $270\times$  (Figura 28 A),  $1600\times$  (Figura 28 B) y  $10 \text{ kV}$  para el depósito obtenido a  $-100 \text{ Am}^{-2}$  al utilizar la membrana AMI 7001s, así

como el mapeo elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 28 C) y oxígeno (Figura 28 D).

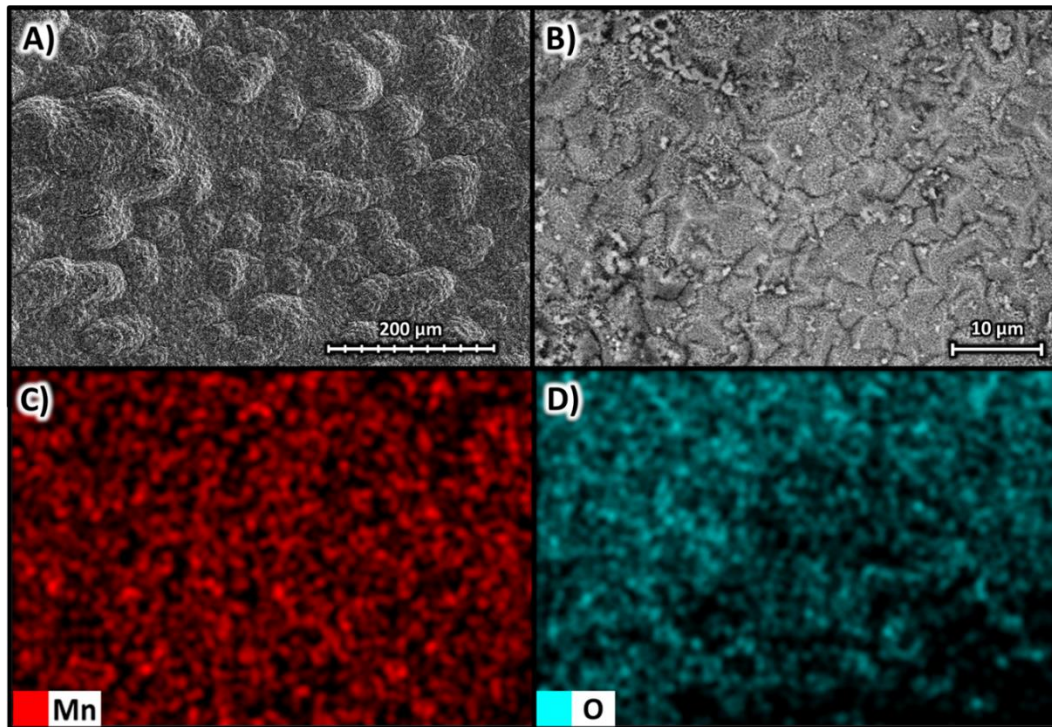


*Figura 28. Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-100 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

Las Figuras 28 A y B evidencian un depósito bidimensional, liso y uniforme, con pequeñas estructuras tridimensionales generadas en regiones circulares de  $100 \mu\text{m}$  de diámetro alrededor de microfisuras, atribuidas a la evolución de hidrógeno. Dicho depósito está compuesto homogéneamente de manganeso (Figura 28 C); sin embargo, en la Figura 28 D se observan regiones con una mayor concentración de oxígeno, especialmente sobre las estructuras tridimensionales alrededor de las fisuras. Esta relación se atribuye a la oxidación del manganeso que compone estas microestructuras.

La Figura 29 muestra las imágenes SEM a 270x (Figura 29 A), 1600x (Figura 29 B) y 10 kV para el depósito obtenido a  $-100 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX, así como el mapeo

elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 29 C) y oxígeno (Figura 29 D).



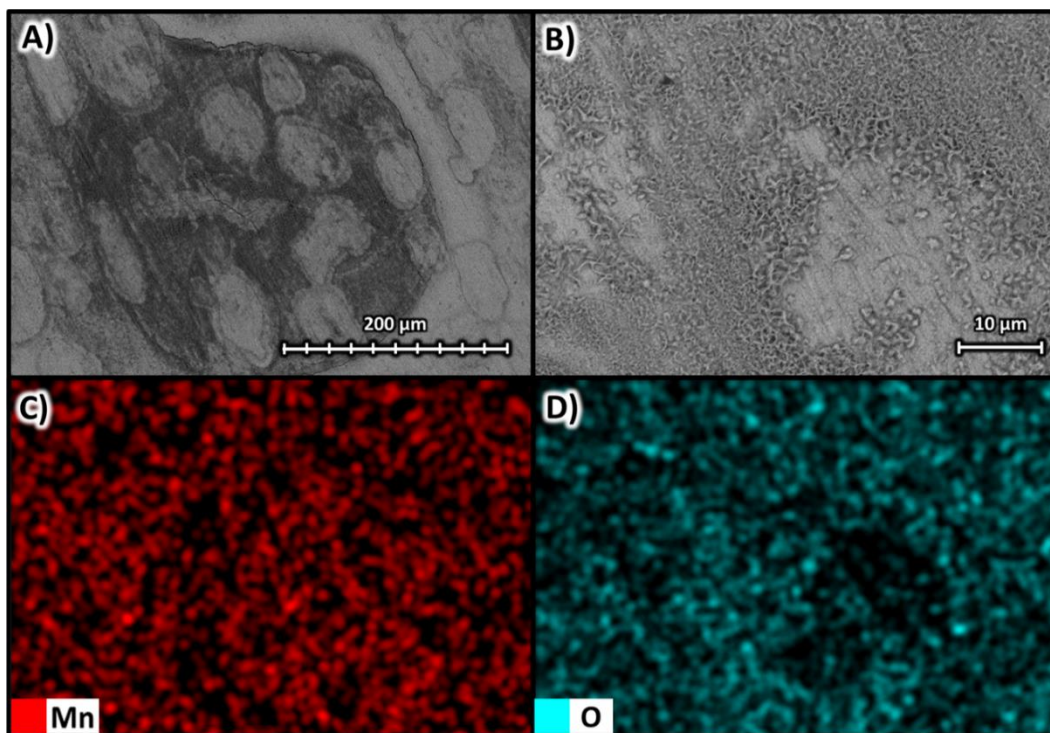
*Figura 29.- Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-100 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

Las Figuras 29 A y B revelan un depósito formado por crecimientos esféricos menores a  $100 \mu\text{m}$  conformados por estructuras granulares y crecimientos tridimensionales amorfos responsables de una superficie rugosa. El mapeo elemental revela una composición de manganeso uniforme (Figura 29 C), mientras que los óxidos se acumulan mayoritariamente en las regiones de mayor rugosidad.

Se observa que el depósito obtenido con AMI tiene una superficie más uniforme que el obtenido con AMX; esto es atribuible a que es posible obtener una mayor cantidad de depósito con AMI, lo que permite desarrollar mejor el depósito.

La Figura 30 muestra las imágenes SEM a 270x (Figura 30 A) y 1600x (Figura 30 B) y 10 kV para el depósito obtenido a  $-200 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana aniónica AMI 7001s,

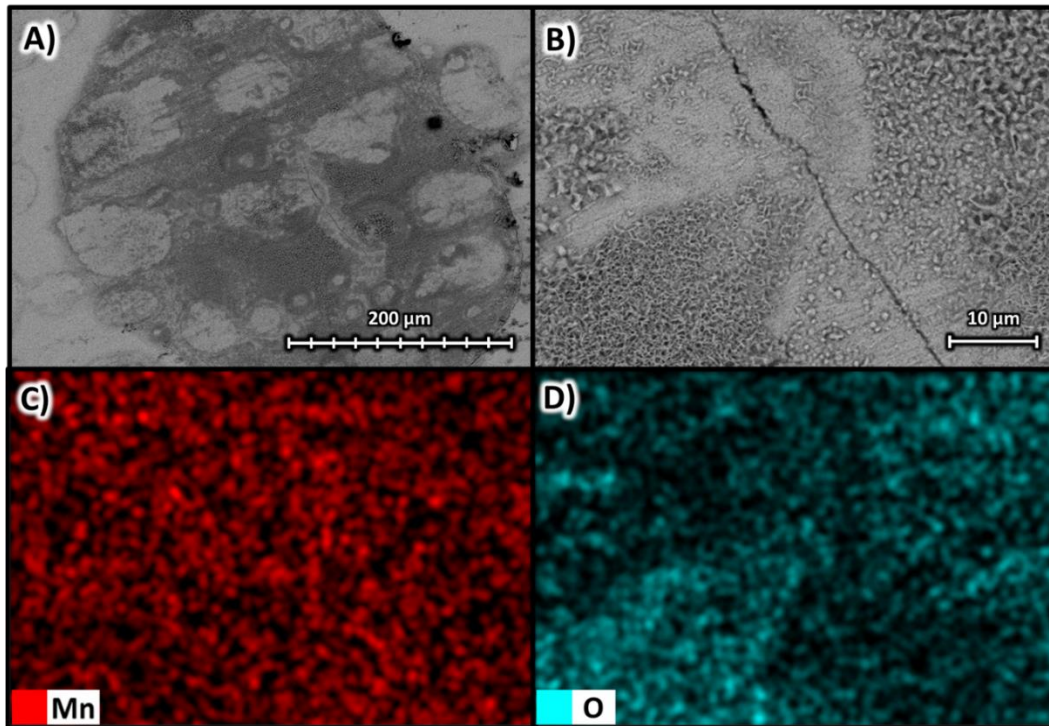
así como el mapeo elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 30 C) y oxígeno (Figura 30 D).



*Figura 30.- Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-200 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

El depósito de manganeso en estas condiciones es blanco y uniforme con una superficie lisa y bidimensional, cubierta por estructuras tridimensionales (Figura 30 A y B); el mapeo elemental revela una composición uniforme de manganeso (Figura 30 C) mientras que los óxidos están claramente ligados a las zonas más rugosas de la superficie y están casi completamente ausentes en las regiones más lisas (Figura 30 D).

La Figura 31 muestra las imágenes SEM a 270x (Figura 31 A) y 1600x (Figura 31 B) y 10 kV para el depósito obtenido a  $-200 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX, así como el mapeo elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 31 C) y oxígeno (Figura 31 D).

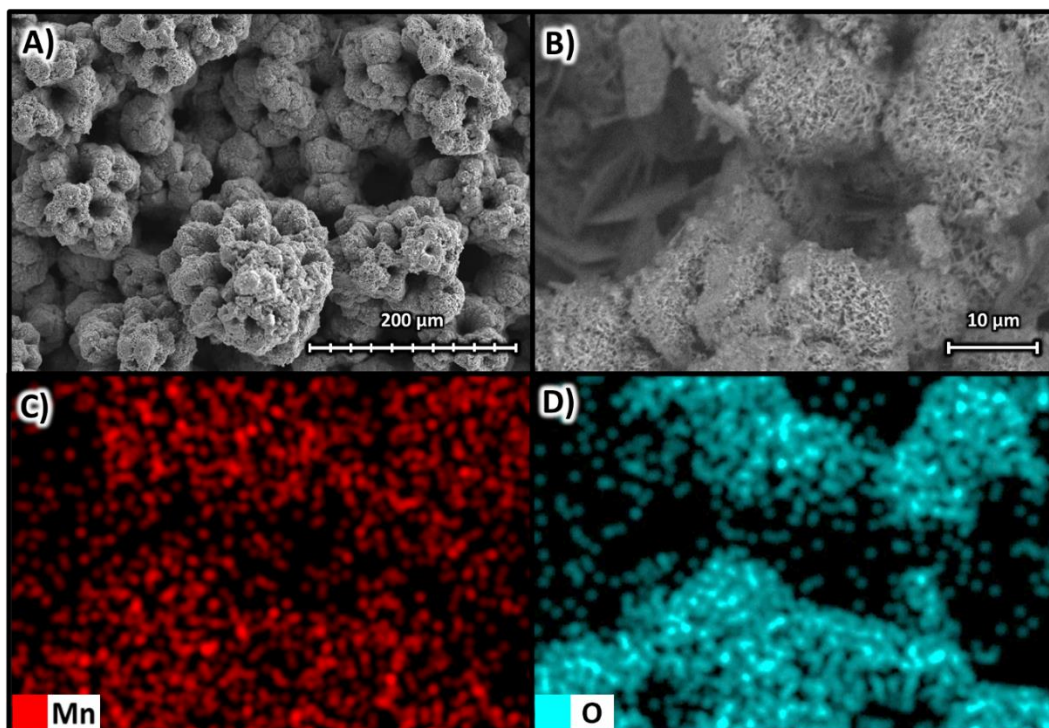


*Figura 31.- Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-200 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

En estas condiciones el depósito obtenido presenta características muy similares a las observadas al utilizar la membrana AMI con la misma densidad de corriente; un depósito liso y bidimensional mayoritariamente cubierto por estructuras tridimensionales (Figuras 31 A y B); de igual manera se observa que el depósito tiene una composición uniforme de manganeso (Figura 31 C), mientras que los óxidos se concentran mayoritariamente en las estructuras tridimensionales (Figura 31 D).

Otra característica compartida entre los depósitos generados a  $-200 \text{ Am}^{-2}$  con AMI 7001s y Neosepta AMX es que las microestructuras tridimensionales forman regiones circulares (de entre 300 y 400  $\mu\text{m}$  de diámetro) caracterizadas por la presencia de microfisuras que delimitan su área y están presentes dentro de las mismas. Estas grietas se atribuyen al estrés ejercido en estas regiones específicas por la evolución de hidrógeno acoplada al proceso de depósito de manganeso.

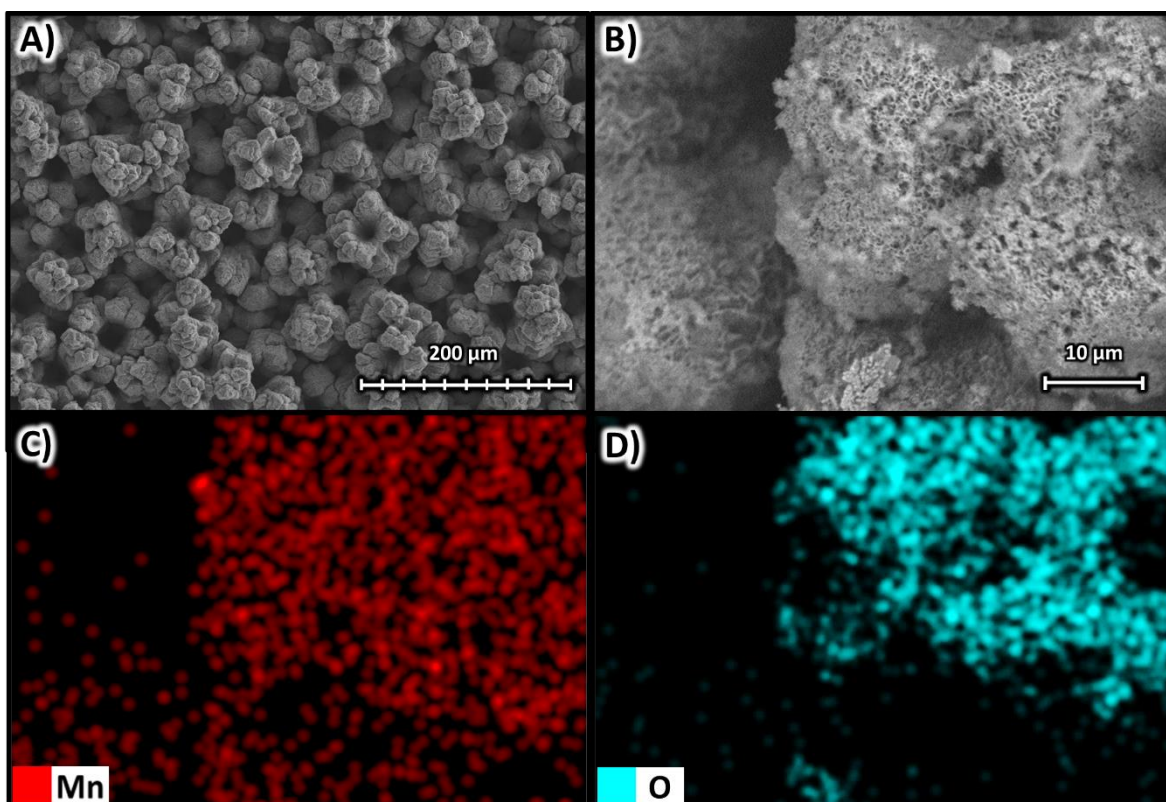
La Figura 32 muestra las imágenes SEM a 270x (Figura 32 A) y 1600x (Figura 32 B) y 10 kV para el depósito obtenido a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX, así como el mapeo elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 32 C) y oxígeno (Figura 32 D).



*Figura 32.- Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana AMI 7001s para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

Al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  el depósito obtenido es completamente irregular y rugoso, formado por aglomeraciones de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$  (Figura 32 A y B). Al igual que casos anteriores, se observa que el manganeso conforma uniformemente el depósito (Figura 32 C) mientras que los óxidos se concentran en las partes más externas de las aglomeraciones (Figura 32 D). Adicionalmente, son evidentes huecos de distintos tamaños, de forma bien definida y delimitada por las aglomeraciones.

La Figura 33 muestra las imágenes SEM a 270x (Figura 33 A) y 1600x (Figura 33 B) y 10 kV para el depósito obtenido al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con Neosepta AMX, así como el mapeo elemental del acercamiento a 1600x para manganeso (Figura 33 C) y oxígeno (Figura 33 D).



*Figura 33.- Imágenes SEM/EDS del depósito de manganeso obtenido al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con la membrana Neosepta AMX para: análisis de la morfología superficial a 270x (A) y 1600x (B) a 10 kV; así como mapeo elemental para Manganeso (C, rojo) y Oxígeno (D, cian).*

Se observa la presencia de un depósito que comparte cualidades con el obtenido con AMI; en este caso, con aglomeraciones de  $80 \mu\text{m}$  aproximadamente, lo que provoca un depósito rugoso, pero más regular que el obtenido con AMI (Figuras 33 A y B). También es evidente la formación de cavidades delimitadas por las aglomeraciones y que se atribuyen a la evolución de masiva de hidrógeno acoplada al depósito de manganeso cuando se imponen  $-400 \text{ Am}^{-2}$  (Xu, Et. Al., 2015).

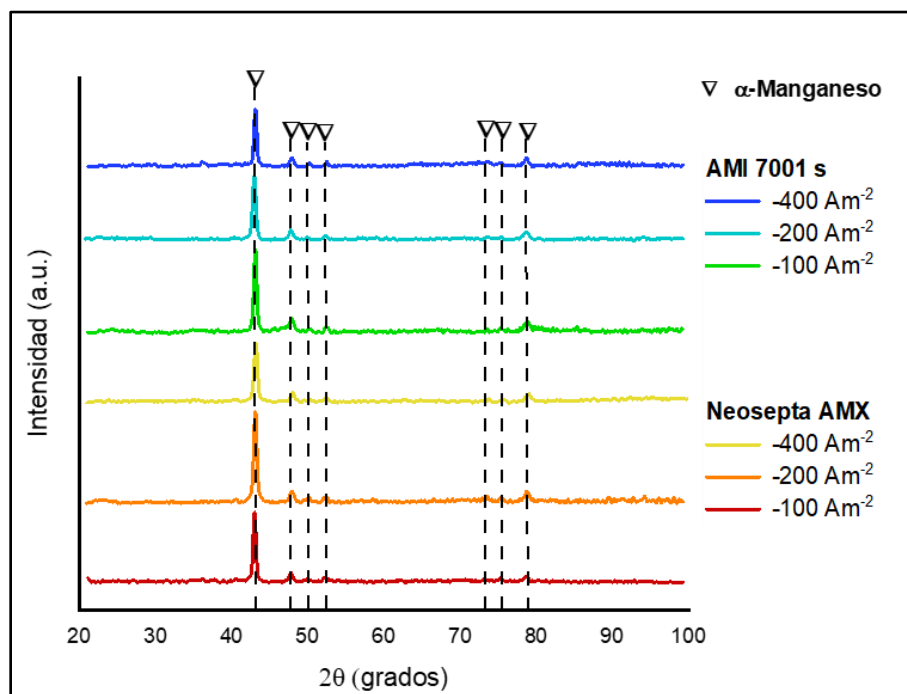
Se observa que el manganeso se encuentra uniformemente sobre las aglomeraciones y las estructuras tridimensionales menores que las componen (Figuras 33 C); al mismo tiempo que la presencia de óxidos se encuentra en las zonas más externas de las aglomeraciones y sobre las microestructuras formadas alrededor de ellas (Figura 33 D).

Al comparar los depósitos obtenidos con AMI y AMX a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  es evidente que en ambos casos las aglomeraciones están compuestas por crecimientos esféricos de  $40 \mu\text{m}$ ; sin embargo, el depósito obtenido con AMX parecer ser más compacto y provoca el crecimiento de estructuras más pequeñas.

Una comparación general de las imágenes obtenidas por SEM y mapeo elemental (Figuras 28 a la 33) revelan que la mayoría del manganeso se deposita formando una estructura comprimida y bidimensional en el intervalo de  $-100$  a  $-200 \text{ Am}^{-2}$ . Sin embargo, conforme incrementa la densidad de corriente en este intervalo, el manganeso reducido electroquímicamente genera más estructuras tridimensionales en la superficie del depósito liso. Esto se atribuye a la incidencia de la evolución de hidrógeno acoplada con el proceso de depósito; que, al igual que la cantidad de manganeso depositado, incrementa junto con la densidad de corriente impuesta. La relación entre la evolución de hidrógeno y depósito de manganeso es completamente diferente al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$ , ya que el consumo de iones  $\text{Mn}^{2+}$  es más acelerado en esta densidad de corriente (Figura 23) y ambas reacciones deben competir.

Otra cualidad evidenciada por el mapeo elemental es que las microestructuras tridimensionales formadas por el manganeso depositado son más susceptibles a la oxidación. Esto se atribuye a que los límites de grano de estas estructuras están expuestos y facilitan la oxidación al contacto con el oxígeno ambiental.

La Figura 34 presenta los patrones DRX para los depósitos obtenidos a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> con las membranas AMI y AMX, estos resultados son apoyados con análisis por ICP-OES para determinar la pureza del metal recuperado sobre la superficie del electrodo.



*Figura 34.- Patrones DRX para los depósitos metálicos generados al imponer -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> utilizando las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>.*

Es notable la presencia mayoritaria de manganeso- $\alpha$  (JCPDS card number 9011108) al imponer cualquier densidad de corriente entre -100 y -400 Am<sup>-2</sup>; una característica común del manganeso recuperado electroquímicamente a temperatura ambiente a partir de soluciones sulfatadas (Chang, Et. Al., 2008).

El análisis de ICP-OES, por su parte, revelan purezas de 96.30, 92.71 y 89.70% de manganeso para los depósitos obtenidos a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup>, respectivamente, con la membrana AMI; mientras que con AMX las purezas del manganeso son 92.57, 92.86 y 94.73% para los productos obtenidos a 100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup>, respectivamente.

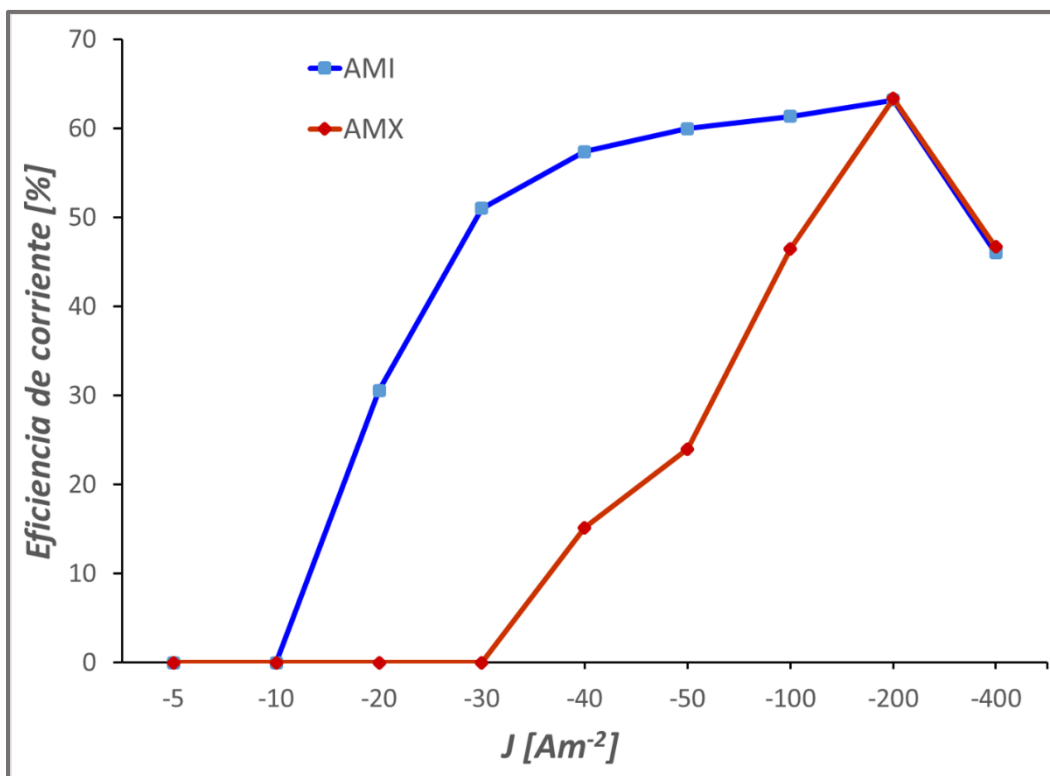
Las impurezas en los depósitos de ambas membranas son atribuidas a la oxidación del depósito en su mayoría (Figuras 28 a 33 C y D); mientras que un porcentaje minoritario está relacionado con la incidencia del azufre y selenio.

Es evidente que la pureza del manganeso varía de forma diferente según la membrana que se utilice; mientras que con AMI tiende a bajar conforme incrementa la densidad de corriente, con AMX la pureza tiende a incrementar junto con la densidad de corriente. Este comportamiento se atribuye a la naturaleza de los depósitos obtenidos en cada densidad de corriente; con AMI los depósitos se hacen menos compactos conforme incrementa la densidad de corriente, presentando puntos susceptibles a la corrosión; mientras que con AMX se hacen más compactos al incrementar la densidad de corriente, haciéndolos menos susceptibles a la corrosión (Figuras 28 a 33 A y B).

Conociendo las características de los depósitos, los cambios químicos y las condiciones energéticas asociadas a la obtención de manganeso metálico con ambas membranas aniónicas, es posible calcular la eficiencia del proceso para las densidades de corriente evaluadas de forma certera y de esta manera lograr establecer las mejores condiciones para la obtención de manganeso metálico.

#### *5.4.5 Eficiencia de corriente del proceso.*

La Figura 35 muestra la eficiencia de corriente para el intervalo de corriente de -5 a -400 Am<sup>-2</sup> al utilizar las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX.



*Figura 35.- Eficiencias de corriente para el depósito de manganeso en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup> con las membranas AMI y AMX con el ánodo modificado de Ti\ RuO<sub>2</sub>.*

Se observan claras diferencias en el comportamiento de ambas membranas; con AMI (curva azul) la eficiencia de corriente crece considerablemente entre los -10 y -30 Am<sup>-2</sup>, pasando de 0 a 51%; posteriormente, la eficiencia sigue aumentando hasta los -200 Am<sup>-2</sup>, pero se ve menos influenciada por el incremento en la densidad de corriente impuesta. En el caso de AMX la eficiencia de corriente comienza a aumentar constantemente entre los -30 y -200 Am<sup>-2</sup>. En ambos casos la máxima eficiencia alcanzada es de 63 % a los -200 Am<sup>-2</sup> y baja a 46% al incrementar la densidad de corriente a -400 Am<sup>-2</sup>.

Las ineficiencias observadas a los -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> se atribuyen a que la cantidad de Mn<sup>2+</sup> disminuye constantemente al avanzar el tiempo de electrolisis, lo que dificulta el depósito de manganeso e incrementa la incidencia de procesos

concomitantes como la evolución de hidrógeno o la reducción de sulfatos (como se evidenció en la Figura 27).

En este punto es evidente que una de las condiciones necesarias para que el proceso de depósito de manganeso se desarrolle de manera eficiente y sea posible la recuperación de la mayoría del  $Mn^{2+}$  contenido en la solución es que se impongan densidades de corriente superiores a  $-50 \text{ Am}^{-2}$ .

Con esto en mente, se evaluaron los efectos de la naturaleza del ánodo modificado sobre el proceso de depósito de manganeso utilizando mismos estudios electroquímicos que con el DSA de  $Ti|RuO_2$ . Los cambios de concentración, morfología y composición del depósito generado cuando el sistema utiliza un DSA de  $Ti|IrO_2$  fueron analizados únicamente al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ , al ser estas condiciones de corriente las que aseguran una recuperación de manganeso significativa. Los resultados se muestran a continuación.

## 5.5 Estudios de macroelectrolisis con DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>.

### 5.5.1 Comportamiento entre los -5 y 400 Am<sup>-2</sup>.

La Figura 36 muestra los transitorios galvanostáticos obtenidos al utilizar las membranas AMI (Figura 36 A) y AMX (Figura 36 B) con el catolito y el anolito en sus respectivos compartimentos dentro del reactor de compartimentos separados previamente utilizado, con un cátodo de titanio y un ánodo modificado de Ti|IrO<sub>2</sub>.

Se observa que, entre los -5 y -40 Am<sup>-2</sup> el comportamiento electroquímico descrito es prácticamente idéntico al evidenciado por el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> en la Figura 21, alcanzándose los potenciales similares y describiéndose los mismos procesos en este intervalo con ambas membranas. De igual manera, el comportamiento experimental observado con ambos ánodos es muy similar; con la formación de coloides rojo-naranja en el intervalo de -5 a -10 Am<sup>-2</sup> con AMI y de -5 a -30 Am<sup>-2</sup> con AMX y esta última generando una cantidad de coloides considerablemente mayor a los -30 Am<sup>-2</sup> que, en conjunto con el comportamiento electroquímico esta densidad de corriente específica, son atribuibles a la formación de un depósito de manganeso inestable en los primeros 35 minutos. En el caso de AMI, se observó la obtención de manganeso metálico en la superficie del cátodo a partir de los -20 Am<sup>-2</sup>, como al utilizar el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>.

A partir de los -50 Am<sup>-2</sup>, la Figura 36 evidencia un comportamiento electroquímico diferente al de la Figura 21; si bien los transitorios potencioestáticos describen un comportamiento similar, se desarrollan a potenciales más catódicos con respecto a lo observado con el ánodo de Ti|RuO<sub>2</sub>. Esta tendencia se hace más significativa conforme la densidad de corriente impuesta se hace más catódica. Las irregularidades observadas en los transitorios obtenidos a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> pueden atribuirse a alteraciones en la superficie del cátodo durante el proceso de depósito.

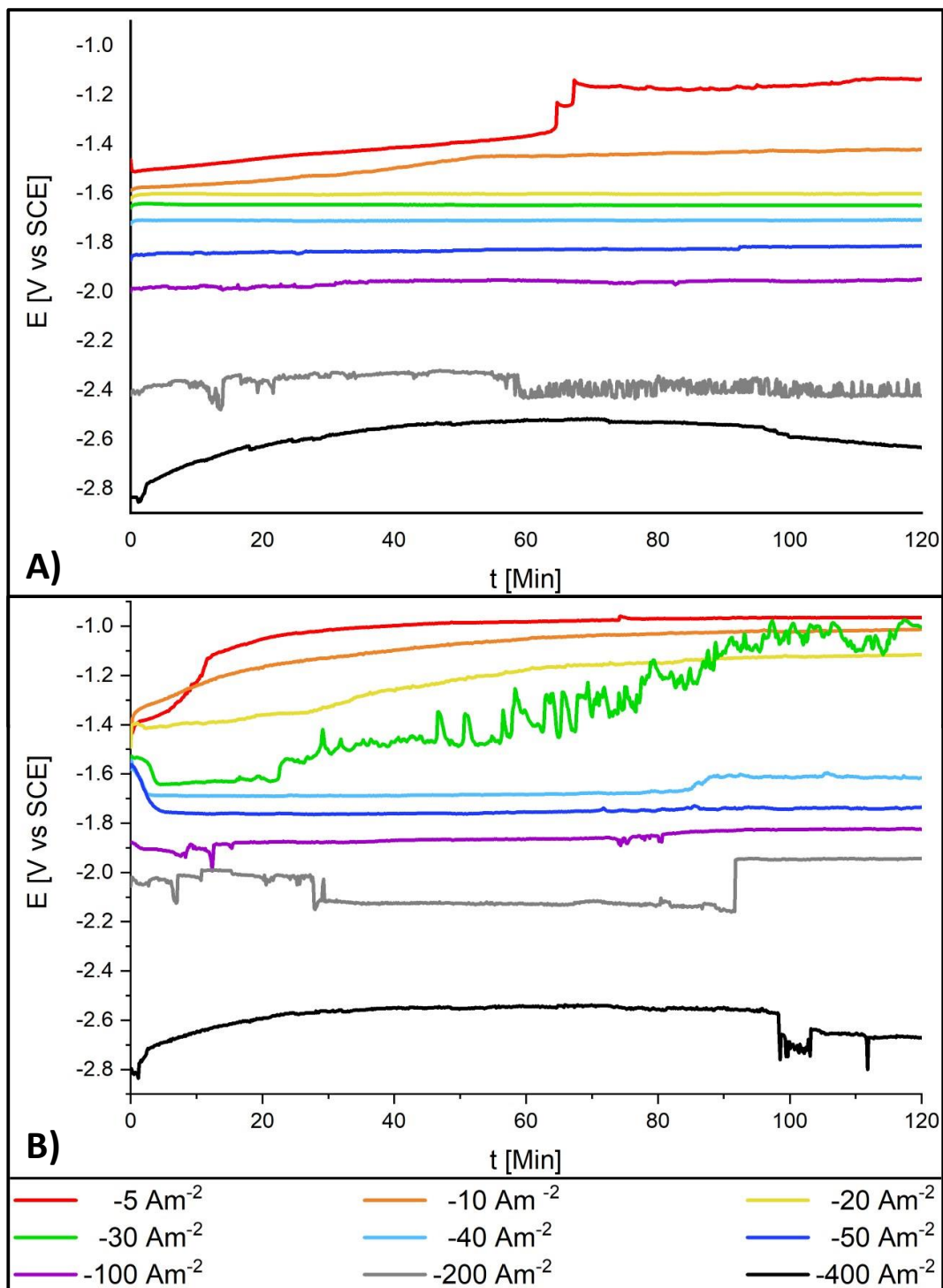
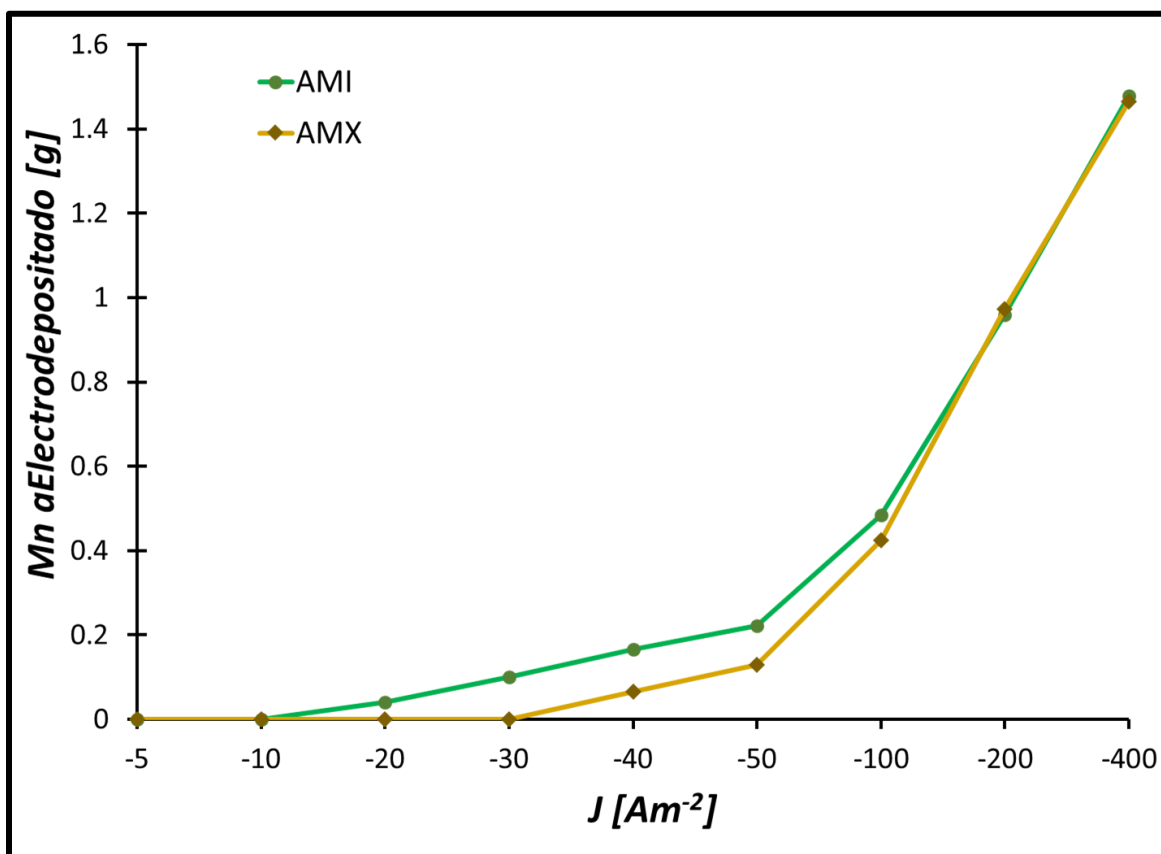


Figura 36. Transitorios galvanostáticos obtenidos en un sistema con ánodo de Ti/IrO<sub>2</sub> y cátodo de Ti, en el intervalo de -5 a -400 Am<sup>-2</sup>, por 120 min y utilizando las membranas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

A pesar de la respuesta de potencial más catódica, experimentalmente se observó un comportamiento bastante similar con ambos ánodos modificados en el intervalo de  $-50$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$ ; ya que se obtienen cantidades similares de manganeso metálico con características físicas bastante parecidas, con la incidencia de la evolución masiva de hidrógenos y una cantidad mínima de coloides rojo-naranja.

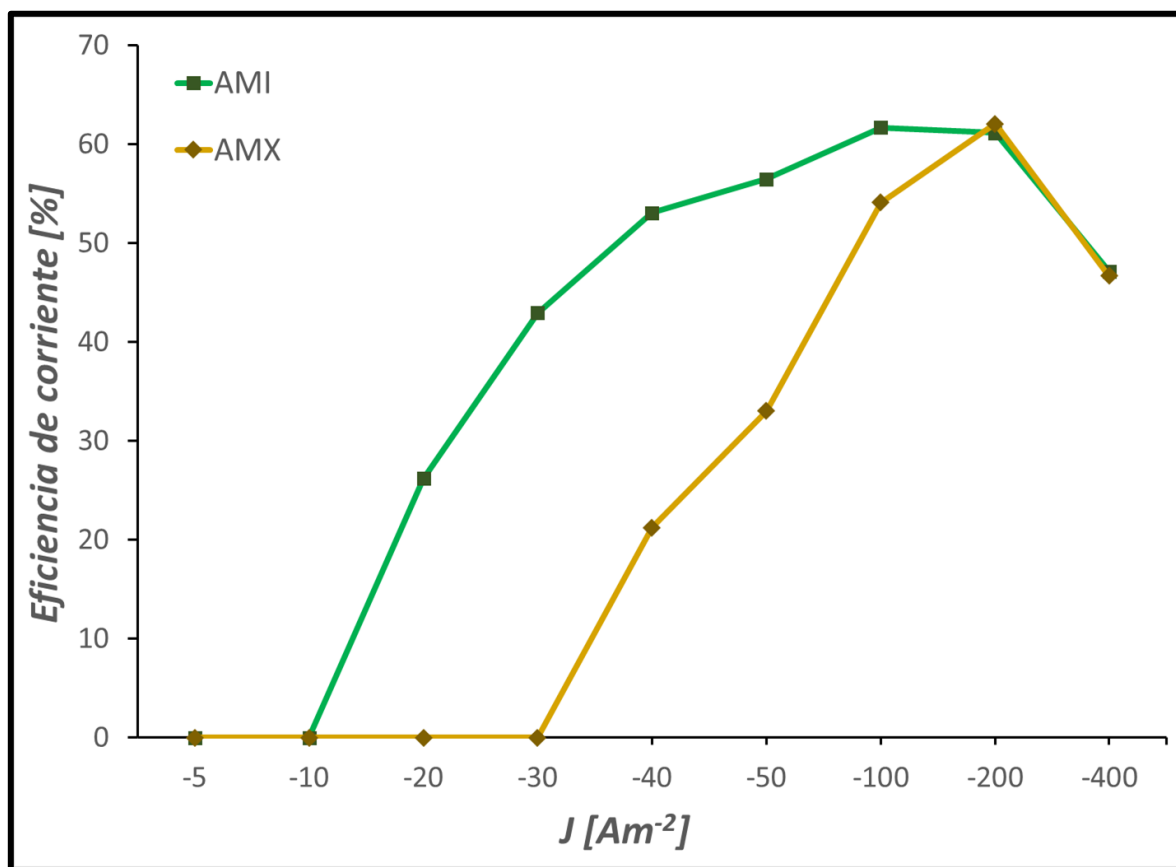
La Figura 37 muestra la cantidad de manganeso recuperada en gramos después de 120 minutos de electrolisis al imponer densidades de corriente en un intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  cuando se utiliza el ánodo modificado de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ .



*Figura 37. Masa de manganeso recuperada con las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX después de 120 minutos de electrolisis en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ .*

Al comparar los datos presentados en la Figura 37 con los de la Figura 22 es evidente que la cantidad de manganeso depositado en ambos casos es similar cuando se utiliza la membrana AMI; sin embargo, con AMX la cantidad de depósito recuperada es mayor en el intervalo de  $-40$  a  $-100 \text{ Am}^{-2}$  y a partir de los  $-200 \text{ Am}^{-2}$  es prácticamente la misma con ambas membranas y ambos DSA.

Utilizando estos mismos datos, se calculó la eficiencia de corriente del proceso de depósito con el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ ; en la Figura 38 se muestran los resultados para el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  cuando se utilizan las membranas AMI y AMX.



*Figura 38. Eficiencias de corriente para el depósito de manganeso en el intervalo de  $-5$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con las membranas AMI y AMX con el ánodo modificado de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ .*

Al comparar las Figuras 38 y 35 se evidencian las diferencias entre la eficiencia del proceso de depósito de manganeso cuando se utiliza el ánodo modificado de Ti|RuO<sub>2</sub> y el de Ti|IrO<sub>2</sub>. En este caso, el efecto de la membrana aniónica también se hace más significativo: Al utilizar la membrana AMI, la eficiencia de corriente tiende a disminuir con el ánodo de Ti|IrO<sub>2</sub> cuando se imponen densidades de corriente de -20 a -200 Am<sup>-2</sup>; mientras que con AMX, la eficiencia es mayor en el intervalo de -40 a -100 Am<sup>-2</sup> con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>.

Este comportamiento es atribuido a que al utilizar la combinación del ánodo de Ti|IrO<sub>2</sub> con AMI el potencial alcanzado tiende a ser ligeramente más catódico mientras que la cantidad de manganeso depositado es menor; por el contrario, la combinación del DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> con AMX ayuda a recuperar una mayor cantidad de manganeso aun cuando el potencial de respuesta también tiende a ser mayor.

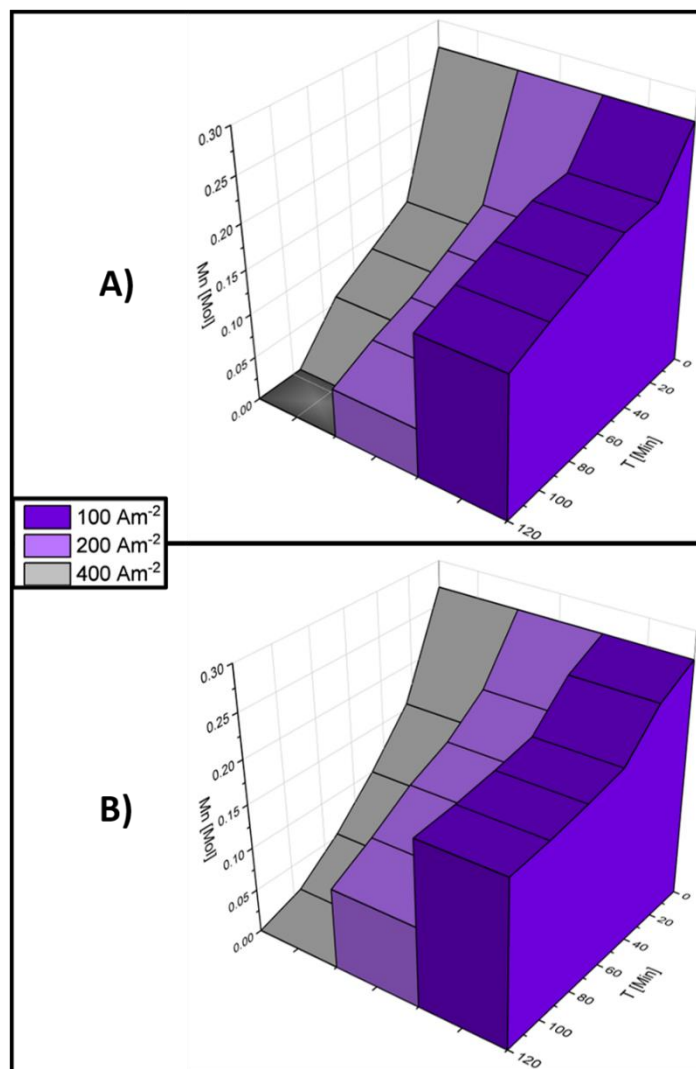
Al igual que con el ánodo modificado de Ti|RuO<sub>2</sub>, se hace evidente que la recuperación de manganeso más eficiente, en términos energéticos y de masa recuperada, se da a partir de los -100 Am<sup>-2</sup>. Debido a esto, se realizaron análisis de cambios de concentración y formación de subproductos manganosos en la solución, así como caracterización de la morfología y composición de los depósitos en el intervalo de -100 a -400 Am<sup>-2</sup>.

#### *5.5.2 Cambios de concentración del Mn<sup>2+</sup> entre los -100 y -400 Am<sup>-2</sup>.*

La Figura 39 muestra los cambios de concentración de los iones manganeso en la solución catolítica durante los 120 minutos de electrolisis para las membranas AMI (Figura 39 A) y AMX (Figura 39 B) en el intervalo de -100 a -400 Am<sup>-2</sup>.

Se observa que con ambas membranas la tendencia es la misma, presentándose un mayor consumo de iones Mn<sup>2+</sup> conforme incrementa el tiempo de electrolisis y un consumo más acelerado conforme incrementa la densidad de corriente impuesta.

Sin embargo, existen claras diferencias en el comportamiento inducido por ambas membranas y por el ánodo modificado.



**Figura 39.** Concentración de iones  $Mn^{2+}$  presentes en el catolito a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de  $-100$  a  $-400 Am^{-2}$  con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

Al utilizar AMI la cantidad de iones  $Mn^{2+}$  consumida es mayor que con AMX; este comportamiento también se ve al utilizar el DSA de  $Ti|RuO_2$  (Figura 23). Sin embargo, mientras que al comparar las Figuras 23 B y 39 B se hace evidente que el

consumo de iones  $Mn^{2+}$  es similar con ambos DSA al utilizar la membrana AMX, las Figuras 23 A y 39 A muestran que el consumo de manganeso es aún mayor con el ánodo modificado de  $Ti|IrO_2$  que con el ánodo de  $Ti|RuO_2$  al utilizar la membrana AMI cuando se imponen  $-200$  y  $-400$   $Am^{-2}$ . Esto contrasta con la cantidad de manganeso recuperada, que es similar con ambos electrodos DSA.

Las discrepancias entre los cambios de concentración del manganeso y la cantidad de depósito obtenido están ligadas a que la naturaleza de los productos manganosos formados durante el proceso de reducción electroquímica. La Figura 40 facilita la comparación del comportamiento inducido por el DSA de  $Ti|RuO_2$  al mostrar los tres tipos de especies manganosas generadas durante el proceso de electrolisis con el DSA de  $Ti|IrO_2$  y ambas membranas aniónicas en función del tiempo;

Las Figuras 40 D, E y F evidencian que tanto con el DSA de  $Ti|IrO_2$  como con el de  $Ti|RuO_2$  (Figuras 25 D, E y F) se producen porcentajes similares de especies manganosas de baja solubilidad en los mismos intervalos de tiempo cuando se utiliza la membrana AMX. En contraste, las Figuras 40 A, B y C muestran que al utilizar la membrana AMI en conjunto con el DSA de  $Ti|IrO_2$ , el porcentaje de manganeso formando productos manganosos de baja solubilidad es considerablemente mayor que cuando se utiliza el DSA de  $Ti|RuO_2$  (Figuras 25 A, B y C).

De esta manera, se demuestra que es posible reducir una mayor cantidad de manganeso cuando se utiliza el DSA de  $Ti|IrO_2$ . Sin embargo, las características propias de la membrana AMI facilitan la formación de subproductos manganosos de baja solubilidad; dado el comportamiento observado en las secciones 5.2 y 5.3, este proceso puede atribuirse a la redisolución espontánea del manganeso depositado en las condiciones catolíticas propiciadas por AMI.

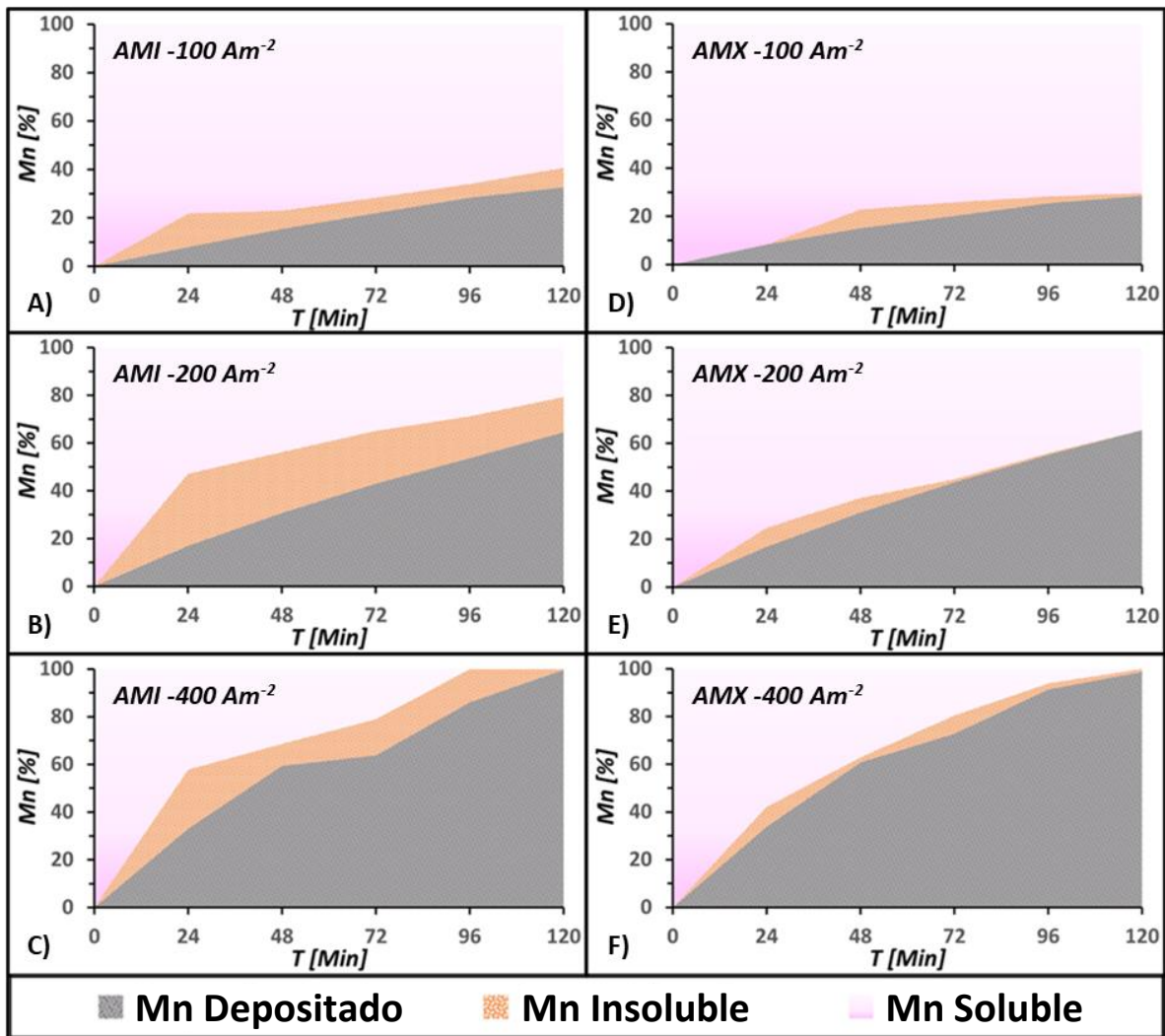
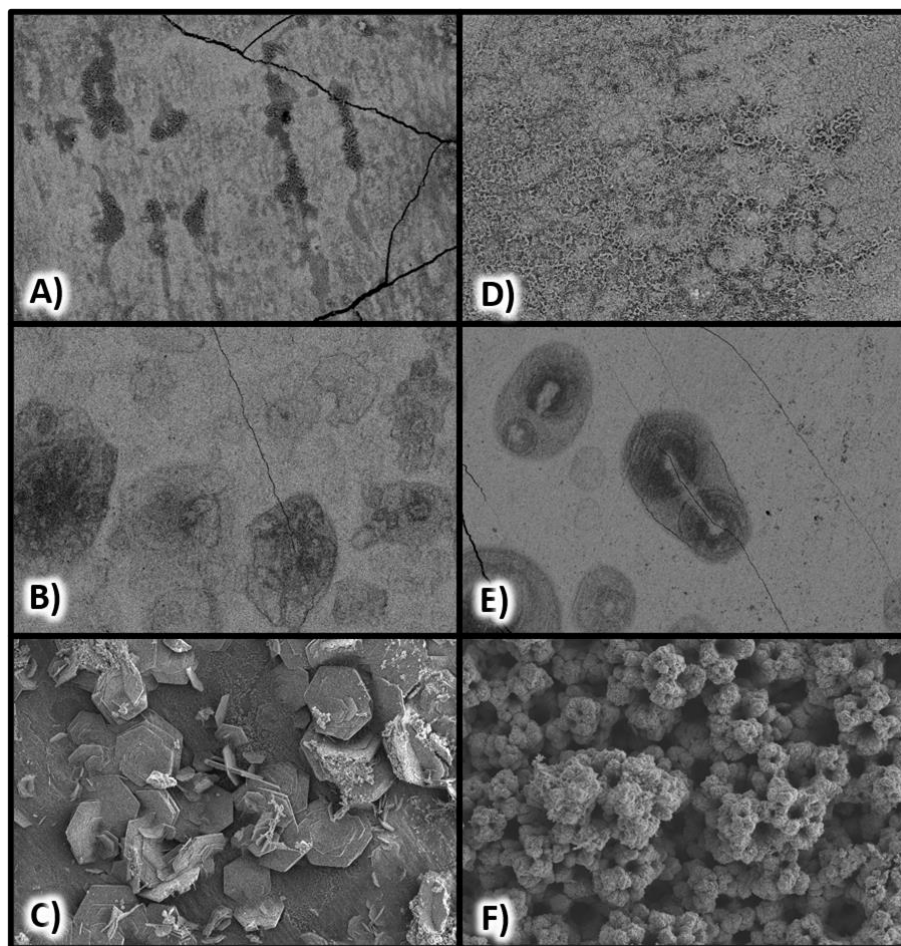


Figura 40. Diferentes especies de manganeso obtenidas durante los 120 minutos de electrolisis al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400\ A\ m^{-2}$  con AMI (A, B, C; respectivamente) y AMX (D, E, F; respectivamente) con el DSA de  $Ti\|IrO_2$ .

Al igual que con el DSA de  $Ti\|RuO_2$ , los depósitos obtenidos con AMI y AMX fueron caracterizados por SEM, Mapeo elemental por EDX, DRX e ICP; en este caso, para discernir los efectos del DSA utilizado sobre las características físicas y químicas del depósito de manganeso.

### 5.5.3 Morfología y composición de los depósitos generados.

La Figura 41 muestra las micrografías a 270x para los depósitos obtenidos a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> con el electrodo modificado de Ti|IrO<sub>2</sub> y las dos membranas aniónicas evaluadas.



*Figura 41. Micrografías a 270x del depósito de manganeso recuperado a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> al utilizar el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> en conjunto con AMI (A, B y C, respectivamente) y AMX (D, E y F, respectivamente).*

Al imponer -100 y -200 Am<sup>-2</sup> el comportamiento inducido por ambas membranas es similar al observado cuando se utiliza el electrodo de Ti|RuO<sub>2</sub>, como se puede constatar al comparar las Figuras 41 A, B, D y E con las Figuras 28, 29, 30 y 31 A y B.

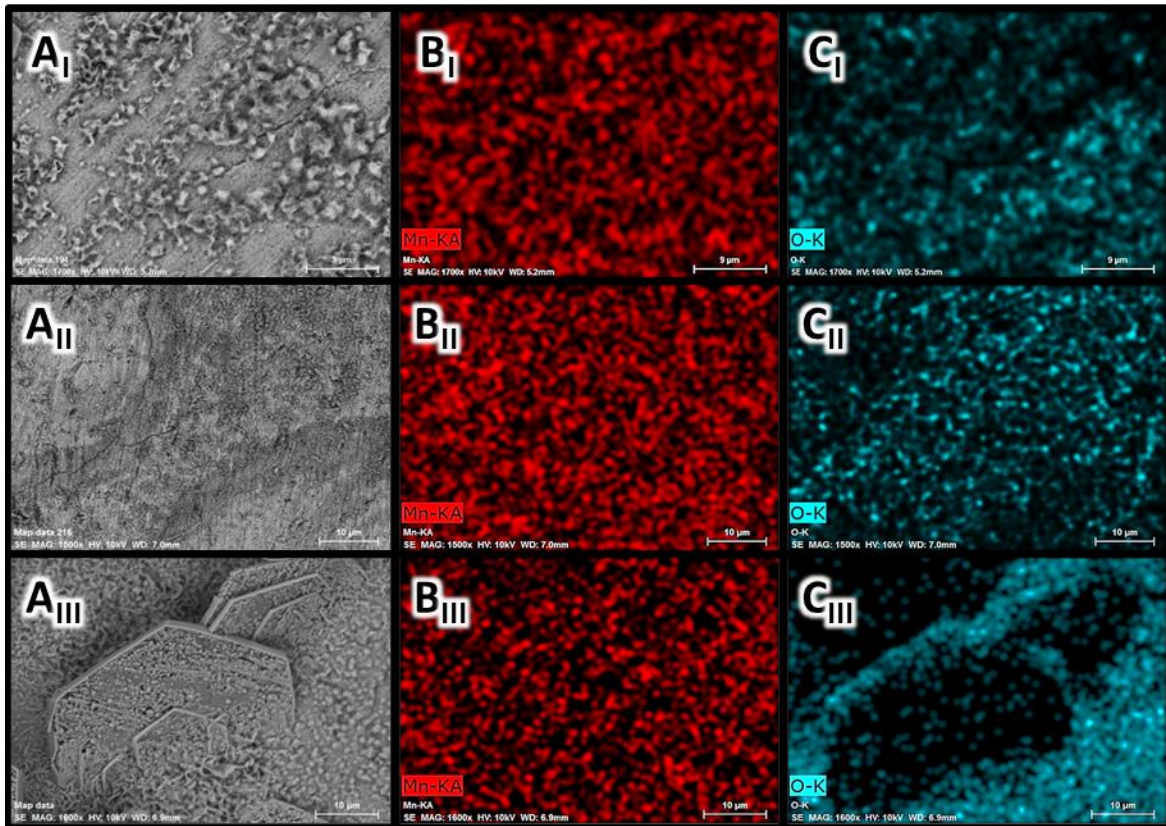
De esta manera, las Figuras 41 A y D muestran que a -100 Am<sup>-2</sup> el crecimiento de manganeso se ve más avanzado al utilizar la membrana AMI que con AMX,

generándose un depósito más liso; mientras que a los  $-200 \text{ Am}^{-2}$  el depósito obtenido es bastante similar con ambas membranas, observándose regiones circulares de mayor rugosidad delimitadas por microfracturas que pueden atribuirse a la evolución de hidrógeno proveniente del sustrato (Figuras **41 B** y **E**) (Fan, Et. Al., 2019; Gong & Zangari, 2002).

Al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  se observa que el depósito obtenido con AMI es diferente al de AMX y al generado con ambas membranas cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , como se puede constatar en al comparar las Figuras **41 C** y **F** con las Figuras **32** y **33 A** y **B**. En la Figuras **41 C** se observa un depósito uniforme con crecimientos en forma de placas hexagonales en la superficie, la mayoría de los cuales se da en posición paralela al sustrato de manera superpuesta; sin embargo, varias de estas placas se generan en posición perpendicular. Este comportamiento puede ser atribuido a que el arreglo electroquímico de  $\text{AMI}+\text{Ti}|\text{IrO}_2$  genera condiciones capaces de contrarrestar el efecto de la evolución de hidrógeno sobre el depósito.

En cuanto a la composición del depósito, la Figura **42** muestra las imágenes SEM a  $1600\times$  para el depósito de manganeso obtenido con el arreglo  $\text{AMI}+\text{Ti}|\text{IrO}_2$  al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  (Figuras **42 A<sub>I</sub>**, **A<sub>II</sub>** y **A<sub>III</sub>**, respectivamente), así como sus mapeos elementales para manganeso (Figuras **42 B<sub>I</sub>**, **B<sub>II</sub>** y **B<sub>III</sub>**) y oxígeno (Figuras **42 C<sub>I</sub>**, **C<sub>II</sub>** y **C<sub>III</sub>**).

En las Figuras **42 A<sub>I</sub>**, **A<sub>II</sub>**, **B<sub>I</sub>**, **B<sub>II</sub>**, **C<sub>I</sub>** y **C<sub>II</sub>** se observan depósitos formados homogéneamente por manganeso, microfracturas y pequeñas estructuras tridimensionales en la superficie atribuibles a la formación de óxidos en la superficie del depósito, dado que es sobre estas estructuras donde se encuentra la mayor cantidad de oxígeno, similar al comportamiento inducido por el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  (Figuras **28**, **29**, **30** y **31 B**, **C** y **D**).

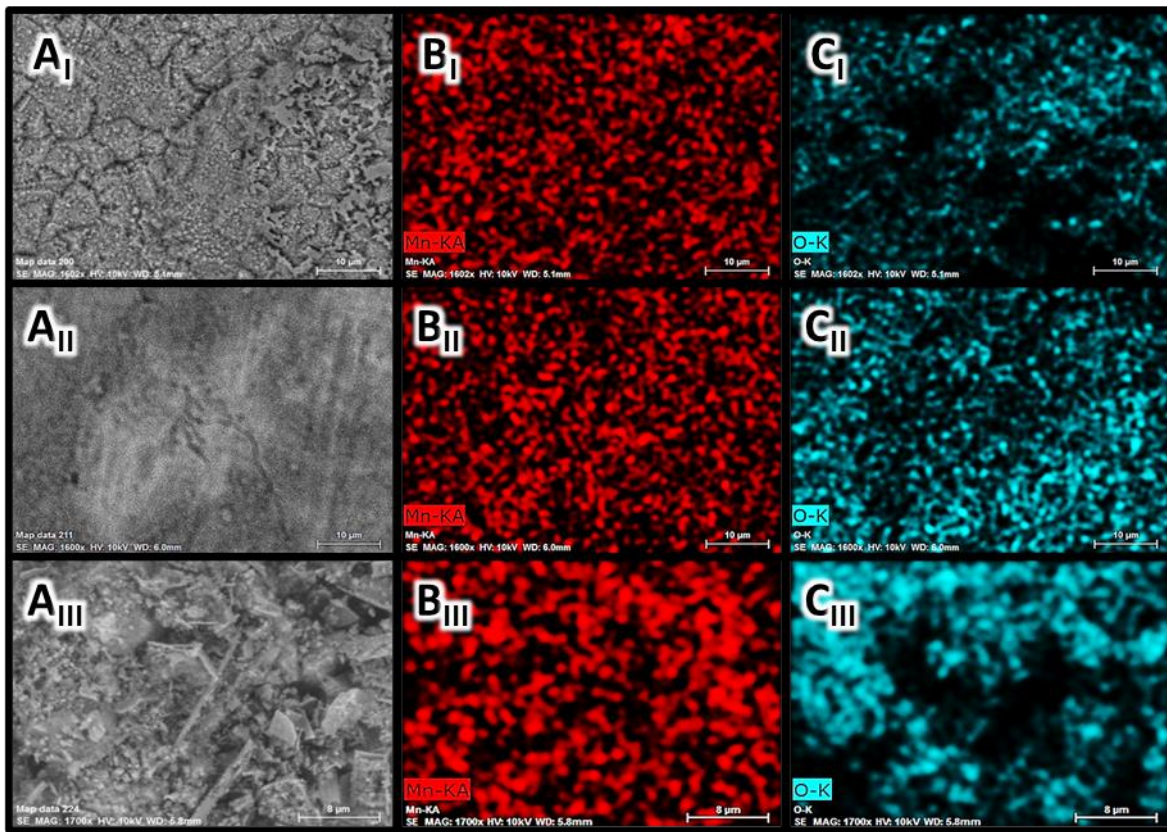


*Figura 42. Micrografías a 1600x del depósito de manganeso recuperado a  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  al utilizar el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  en conjunto con AMI ( $A_I$ ,  $A_{II}$  y  $A_{III}$ ); así como mapeo elemental para manganeso ( $B_I$ ,  $B_{II}$  y  $B_{III}$ ) y Oxígeno ( $C_I$ ,  $C_{II}$  y  $C_{III}$ ).*

Las Figuras 42  $A_{III}$ ,  $B_{III}$  y  $C_{III}$  evidencian una composición uniforme de manganeso y óxidos contenidos principalmente en las estructuras tridimensionales sobre el depósito y en las placas hexagonales. La forma de estas estructuras puede atribuirse a la presencia de óxidos como el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en conjunto con las condiciones catódicas particulares del arreglo  $\text{AMI}+\text{Ti}|\text{IrO}_2$ ; es importante señalar que estas estructuras parecen estar integradas en el resto del depósito, por lo que son resultado de un proceso electroquímico y no una reacción posterior.

En la Figura 43 se muestran las micrografías a 1600x para el depósito de manganeso obtenido con el arreglo  $\text{AMX}+\text{Ti}|\text{IrO}_2$  al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  (Figuras 43  $A_I$ ,  $A_{II}$  y  $A_{III}$ , respectivamente), así como sus mapeos elementales para manganeso

(Figuras 43 B<sub>I</sub>, B<sub>II</sub> y B<sub>III</sub>, respectivamente) y oxígeno (Figuras 43 C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> y C<sub>III</sub>, respectivamente).

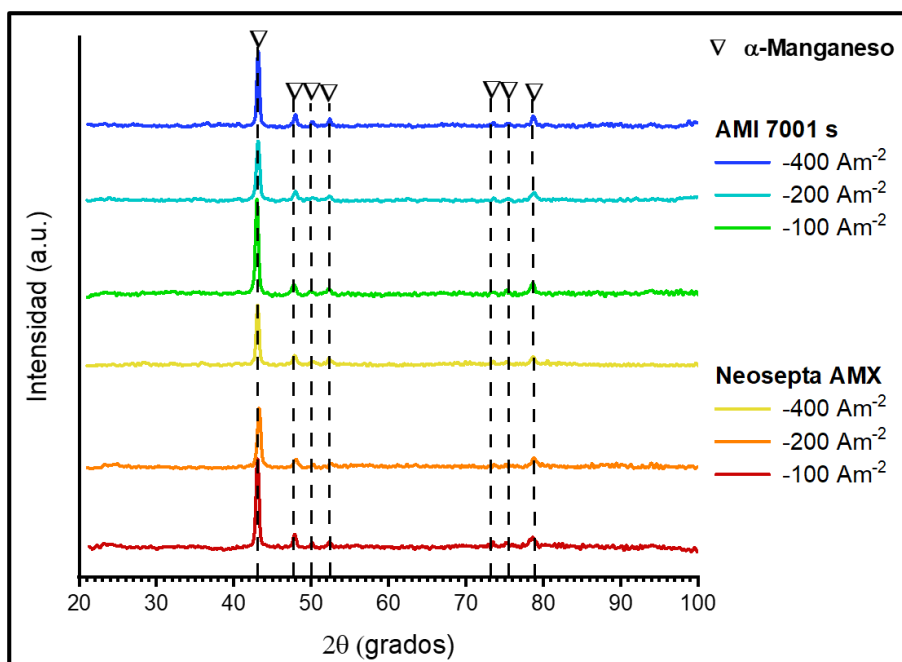


*Figura 43. Micrografías a 1600x del depósito de manganeso recuperado a  $-100$ ,  $-200$  y  $-400$   $\text{Am}^{-2}$  al utilizar el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  en conjunto con AMX ( $A_I$ ,  $A_{II}$  y  $A_{III}$ ); así como mapeo elemental para manganeso ( $B_I$ ,  $B_{II}$  y  $B_{III}$ ) y Oxígeno ( $C_I$ ,  $C_{II}$  y  $C_{III}$ ).*

La combinación AMX+Ti|IrO<sub>2</sub> genera un comportamiento muy similar al inducido por la combinación AMX+Ti|RuO<sub>2</sub> en todas las densidades de corriente. De manera que a los  $-100$   $\text{Am}^{-2}$  el depósito obtenido es más rugoso que con AMI, pues al obtenerse una menor cantidad de manganeso el depósito está menos desarrollado, y está compuesto de manganeso homogéneamente con óxidos formando estructuras tridimensionales irregulares (Figuras 43 A<sub>I</sub>, B<sub>I</sub> y C<sub>I</sub>). A los  $-200$  se observa un depósito similar al obtenido con la combinación AMI+Ti|IrO<sub>2</sub>, con acumulaciones de óxido en las regiones más irregulares (Figuras 43 A<sub>II</sub>, B<sub>II</sub> y C<sub>II</sub>). Mientras que a  $-400$   $\text{Am}^{-2}$  se observa que la superficie de las estructuras tridimensionales formadas

está compuesta homogéneamente por manganeso y cubiertas con pequeñas estructuras irregulares y oxidadas.

La Figura 44 muestra los patrones DRX para los depósitos obtenidos a -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup>, los resultados fueron apoyados con análisis por ICP-OES para conocer la pureza del manganeso y la fase en la que se encuentra.



**Figura 44.-** Patrones DRX para los depósitos metálicos generados al imponer -100, -200 y -400 Am<sup>-2</sup> utilizando las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub>.

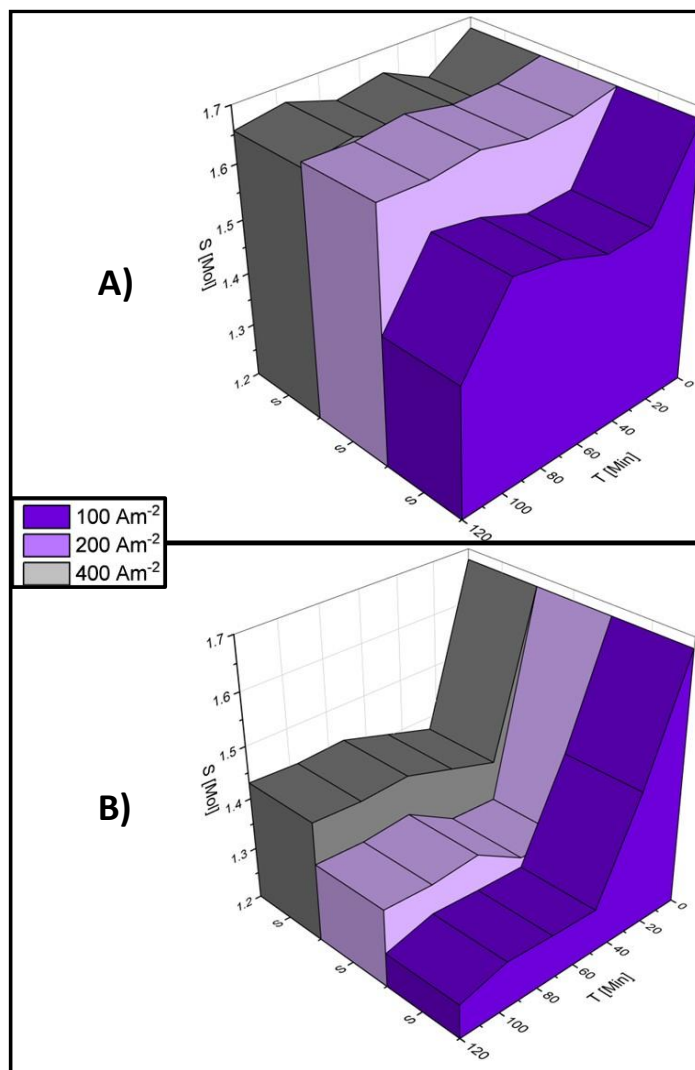
De esta manera, la Figura 44 hace evidente la presencia de α-manganeso (JCPDS card number 9011108) al imponer cualquier densidad de corriente entre -100 y -400 Am<sup>-2</sup>; esto coincide con la composición del metal recuperado con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> y es atribuible a la presencia de sulfatos y selenio durante el proceso.

El análisis de ICP-OES revela que al utilizar la membrana AMI la pureza alcanzada es de 97.91, 96.05 y 95.08% al imponer -100, -400 y -200 Am<sup>-2</sup> respectivamente; mientras que con AMX la pureza es de 93.95, 97.24 y 97.79% para las mismas densidades de corriente. Se observa que el depósito obtenido posee una mayor

pureza que el generado al utilizar el DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> con ambas membranas, este comportamiento se atribuye a la formación de una menor cantidad de impurezas.

#### 5.5.4 Cambios de concentración del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> entre los -100 y -400 Am<sup>-2</sup>.

La Figura 45 muestra los cambios de concentración de los iones sulfato en la solución catolítica durante los 120 minutos de electrolisis para las membranas AMI (Figura 45 A) y AMX (Figura 45 B) en el intervalo de -100 a -400 Am<sup>-2</sup>.



**Figura 45.** Concentración de azufre total a lo largo de los 120 minutos de electrolisis en el intervalo de -100 a -400 Am<sup>-2</sup> con las membranas aniónicas AMI 7001s (A) y Neosepta AMX (B).

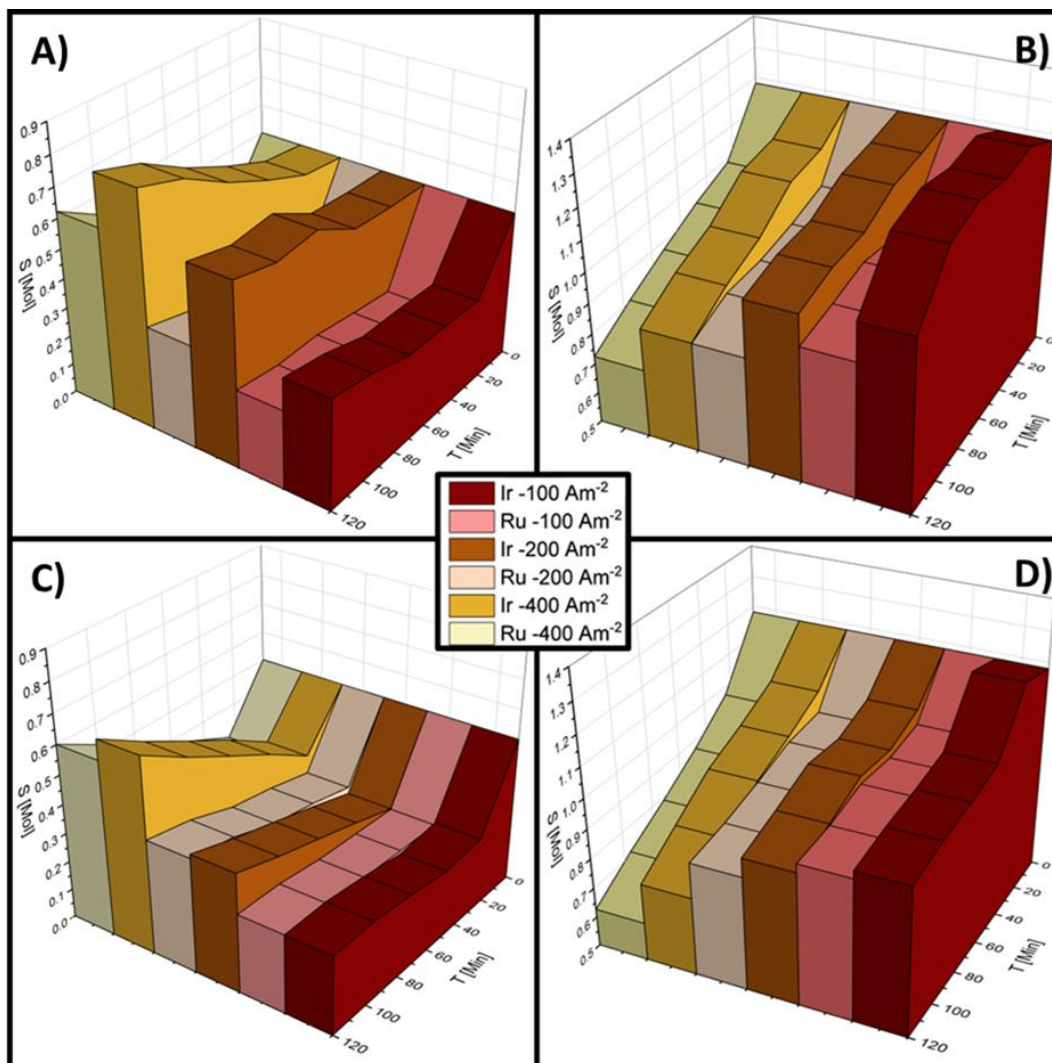
Se observa que el consumo de iones sulfato incrementa al imponer densidades de corriente menos catódicas cuando se utiliza la membrana AMI (Figura 45 A). Con AMX (Figura 45 B) comportamiento similar al anteriormente descrito; sin embargo, la cantidad de iones removida es considerablemente mayor que al utilizar la membrana AMI.

Adicionalmente, al comparar las Figuras 26 y 45 se evidencia que con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> la cantidad de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> consumida es menor que cuando se utiliza el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> con ambas membranas; sin embargo, esta diferencia es considerablemente mayor al utilizar la membrana AMI.

Para comprender mejor este comportamiento, es necesario contrastar los cambios en la concentración de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> generados con ambos electrodos DSA en ambos electrolitos individualmente. La Figura 46 muestra estos cambios para el anolito y catolito al utilizar la membrana AMI (Figuras 46 A y B, respectivamente) y AMX (Figuras 46 C y D, respectivamente).

Con ambos electrodos DSA la concentración de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tiende a disminuir más conforme la densidad de corriente impuesta se hace más catódica en el intervalo de -100 a -400 Am<sup>-2</sup> en el lado catódico; mientras que, al contrario, en el lado anódico la concentración tiende a incrementarse. Esto se atribuye a la migración de los iones sulfato a través de la membrana hacia el anolito mientras se consumen los iones Mn<sup>2+</sup> en el lado catódico.

Es importante señalar que el movimiento de iones se lleva a cabo aun cuando la concentración de sulfatos totales está disminuyendo; esto confirma que el consumo de estos iones se lleva a cabo por las reacciones catódicas planteadas en la sección 5.2.5 y que los iones que migran al anolito son aquellos más cercanos a la membrana y alejados de la superficie del cátodo.



**Figura 46.** Concentración de azufre en el anolito y catolito cuando se utilizan las membranas AMI (A y B, respectivamente) y AMX (C y D, respectivamente) al imponer  $-100$ ,  $-200$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Otro aspecto a resaltar es que las modificaciones en la concentración de iones sulfato en ambas soluciones son diferentes para cada DSA utilizado; especialmente del lado anódico, donde el incremento de concentración es muy superior al utilizar el ánodo de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ . Este comportamiento puede ser atribuido a que las reacciones de reducción de sulfatos se ven mermadas al utilizar la combinación AMI +  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ , provocando que la cantidad de iones en el lado anódico incremente desde el principio en lugar de disminuir en los primeros 24 minutos, como ocurre al utilizar el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ .

Lo observado en la **Figura 46 A y B** en conjunto con el aumento en el porcentaje de productos manganosos de baja solubilidad generado al utilizar la membrana AMI y el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ , son atribuibles que la redisolución del manganeso depositado se ve favorecida al no tener que competir con la reducción de iones sulfato.

Las Figuras **46 C y D** muestran que la combinación de la membrana AMX con el ánodo de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  genera cambios menos significativos en el comportamiento de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ; si bien el consumo sigue siendo menor que con el electrodo de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , especialmente en el lado catódico, las tendencias y concentraciones alcanzadas son muy similares. En este caso la reacción de reducción de los iones sulfato es capaz de mantener controlada la redisolución del manganeso metálico depositado, dado que con la combinación AMX +  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  se recupera una mayor cantidad de manganeso metálico que al utilizar el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ .

Las diferencias observadas en el movimiento y consumo de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  provienen del efecto del contraelectrodo en el sobrepotencial, y por lo tanto en el potencial de celda, en conjunto con las características de la membrana aniónica; en el caso de AMI, se trata de la membrana con mayor espesor y menor capacidad de intercambio iónico, por lo que se requiere de mayor energía para lograr la migración iónica entre electrolitos; mientras que con AMX, siendo una membrana más delgada y con mejor capacidad de intercambio iónico, el tránsito iónico es más libre al requerir menos energía.

De esta manera, el comportamiento observado con AMI es atribuible a que, al incrementar el sobrepotencial, la migración de iones sulfato del catolito al anolito se vuelve capaz de competir con el proceso de reducción catódica de estos iones; mientras que con AMX, este proceso se ve vagamente afectado por el sobrepotencial.

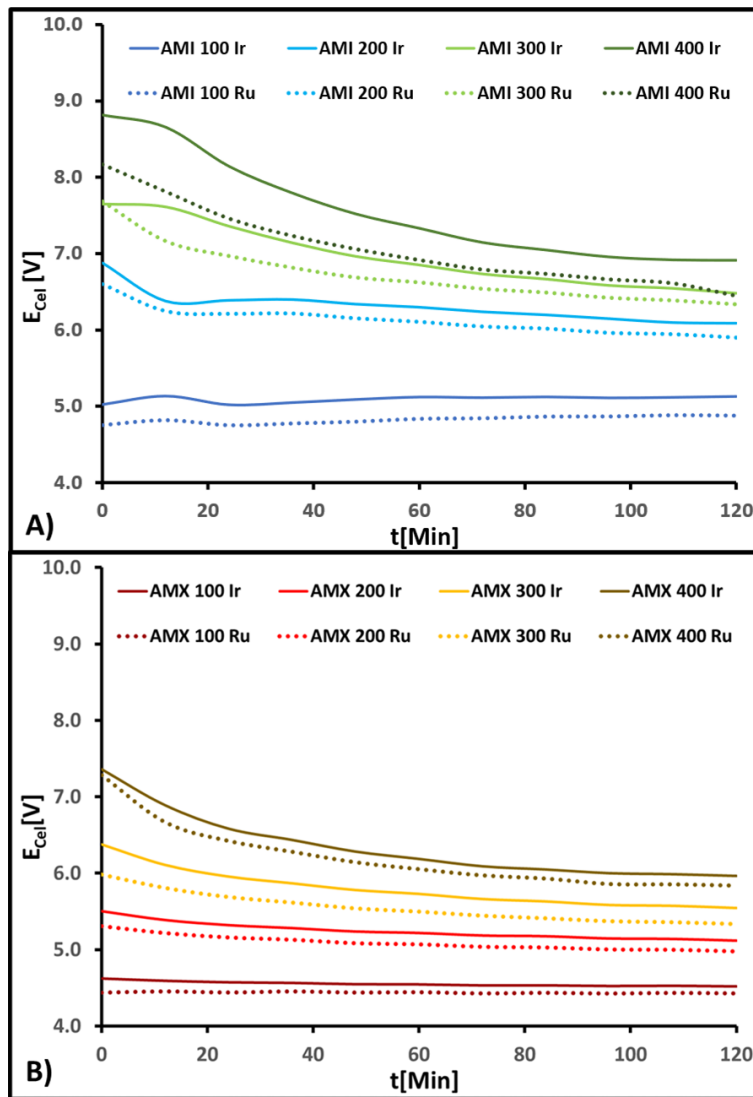
Dado que con el DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> se observó una mayor pureza en el manganeso recuperado y que el consumo de iones sulfato fue, en lo general, menor al observado con el DSA de Ti|RuO<sub>2</sub>, es posible concluir que la cantidad de impurezas en el depósito relacionadas con la reducción de sulfatos es menor al utilizar el ánodo modificado con IrO<sub>2</sub>.

Los estudios fundamentales y las macroelectrolisis han ofrecido un panorama parcial que permite aproximarnos al efecto que las membranas y electrodos DSA tienen sobre el depósito de manganeso y los procesos catódicos. Sin embargo, para comprender mejor la influencia de los DSA y las membranas de intercambio aniónico sobre el depósito de manganeso como un proceso de producción industrialmente relevante, es necesario llevar los estudios a escala de banco; incrementando el tamaño de los electrodos, la cantidad de solución implicada en el proceso y la sección activa de la membrana aniónica. Con este propósito, se realizaron experimentos utilizando un reactor electroquímico con compartimentos separados de medio litro, con una sección de membrana de 100 cm<sup>2</sup>, cátodos de titanio con un área electroactiva de 171 cm<sup>2</sup> y ánodos modificados con IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> con un área similar. Con esto fue posible evaluar el potencial de celda de varios sistemas electroquímicos mediante cronopotenciometrias de 120 minutos, así como su eficiencia de corriente, consumo energético y rendimiento espacio tiempo; los resultados se muestran en la siguiente sección.

## 5.6 Estudios en escala de banco.

### 5.6.1 Potencial de celda del sistema.

La Figura 47 compara los potenciales de celda alcanzados por el sistema cuando se utilizan los ánodos modificados con IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> para las membranas AMI (Figura 45 A) y AMX (Figura 47 B) cuando se imponen densidades de corriente entre -100 y -400 Am<sup>-2</sup>.



**Figura 47.** Potencial de celda durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de Ti\IrO<sub>2</sub>(—) y Ti\RuO<sub>2</sub>(·····), cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am<sup>-2</sup>.

Al comparar las Figuras 47 A y B se observa que el potencial de celda alcanzado al utilizar la membrana AMI es mayor que con AMX, este efecto se hace más significativo conforme la densidad de corriente aplicada se hace más catódica en el intervalo de  $-100$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$ . Por su parte, se observa que el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  genera respuestas de potencial superiores al ánodo modificado con  $\text{RuO}_2$  consistentemente con ambas membranas; sin embargo, la diferencia es más notoria al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  con AMI.

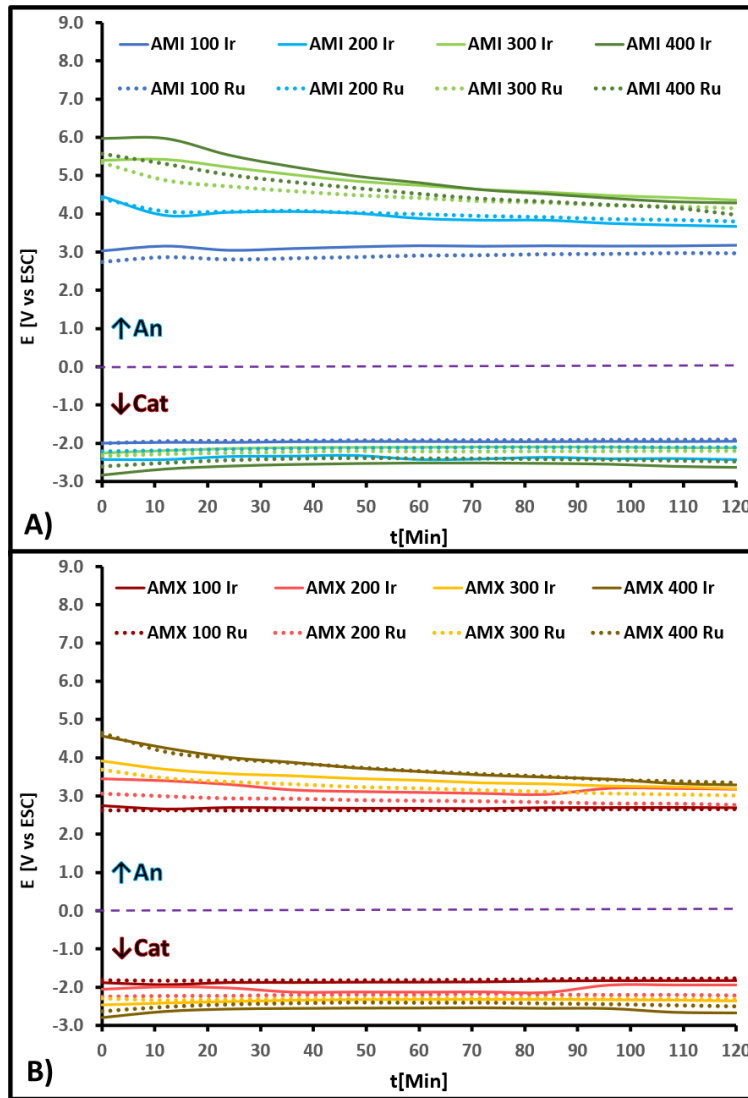
Uno de los aspectos más importantes observados en la Figura 47 es que el potencial de celda tiende a volverse menos catódico al pasar el tiempo de electrolisis cuando se imponen densidades de corriente superiores a  $-200 \text{ Am}^{-2}$ , especialmente con AMI; mientras que a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  el potencial de celda se mantiene prácticamente constante.

Para conocer el origen de este comportamiento es necesario comparar los potenciales de electrodo alcanzados por el cátodo y ánodo individualmente; la Figura 48 muestra el aporte de potencial del ánodo y el cátodo al imponer  $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  cuando se utilizan las membranas AMI (Figura 48 A) y AMX (Figura 48 B) y para ambos electrodos DSA.

Al comparar el comportamiento con AMI y AMX hace evidente que el comportamiento catódico se desenvuelve en el intervalo de  $-2$  y  $-3 \text{ V vs SCE}$  con ambas membranas; mientras que del lado anódico hay una mayor variabilidad entre membranas, alcanzándose potenciales de oxidación en el intervalo de  $-3$  a  $-6 \text{ V vs SCE}$  para AMI y de  $-2.75$  a  $-5 \text{ V vs SCE}$  con AMX.

Dos aspectos generales a resaltar, observados con ambas membranas, son que los potenciales de oxidación son ligeramente menores al utilizar el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  y que el potencial anódico tiende a disminuir al incrementar el tiempo de electrolisis cuando se imponen densidades de corriente superiores a  $-200 \text{ Am}^{-2}$ ; esto es más

evidente al utilizar la membrana AMI con densidades de corriente superiores a  $-300 \text{ Am}^{-2}$  y con cualquiera de los ánodos modificados.



**Figura 48.** Potenciales de electrodo durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  (—) y  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  (·····), cuando se imponen  $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Este comportamiento puede atribuirse a que a densidades de corriente superiores a  $-200 \text{ Am}^{-2}$  comienza un proceso de difusión de los iones sulfatos contenidos en el catolito hacia el anolito, que se hace más significativo conforme las densidades de corriente se hacen más catódicas, como se describe en la *sección 5.5.4*; lo cual mejora

la conductividad del electrolito al avanzar el tiempo de electrolisis. Mientras que la resistencia eléctrica y la capacidad de intercambio iónico de la membrana AMI generan un incremento en el potencial anódico y de celda.

Los resultados evidencian que tanto el tipo de electrodo como la membrana aniónica utilizada tienen un mayor efecto sobre el comportamiento anódico del sistema electroquímico y, finalmente, en su rendimiento general.

Conociendo el potencial de celda del sistema es posible evaluar su desempeño a través de parámetros comparables como la eficiencia de corriente, el consumo energético y el porcentaje de manganeso recuperado.

#### *5.6.1 Evaluación de figuras de mérito.*

Las figuras de mérito son parámetros que analizan de manera cuantitativa el funcionamiento de un sistema y facilitan la evaluación del mismo con respecto a otros sistemas existentes, ya sea que compartan características entre sí o no.

Tratándose de sistemas electrolíticos, uno de los factores más utilizados para cuantificar el comportamiento energético es la eficiencia de corriente, esta permite determinar el porcentaje de la energía que el sistema está utilizando en el proceso de depósito; la energía que no es aprovechada en la reacción principal generalmente es consumida por reacciones secundarias y el efecto Joule. Los cálculos se realizaron utilizando la ecuación 8:

$$\eta_c = \frac{[\rho m_r z F]}{[M_A I t]} \quad (8)$$

Donde  $\eta_c$  es la eficiencia de corriente,  $\rho$  es la pureza del depósito,  $m_r$  es la masa de manganeso recuperada en el proceso de electrolisis,  $z$  es el número de electrones

implicados la reacción de depósito,  $F$  es la constante de Faraday,  $M_A$  es la masa atómica del manganeso,  $I$  es la corriente impuesta y  $t$  el tiempo de electrolisis.

Es importante señalar que, además de funcionar como un parámetro electroquímico, la eficiencia de corriente también puede ser considerada como la eficiencia exergética del reactor; esto es debido a que evalúa el desempeño del reactor tomando en cuenta únicamente el producto de interés del mismo, en este caso el depósito metálico, y descarta cualquier contribución proveniente de subproductos concomitantes.

La Figura 49 muestra la eficiencia de corriente del sistema a escala de banco cuando se utilizan las membranas AMI y AMX en conjunto con los ánodos modificados con  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$  cuando se imponen densidades de corriente de entre  $-100$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ ,

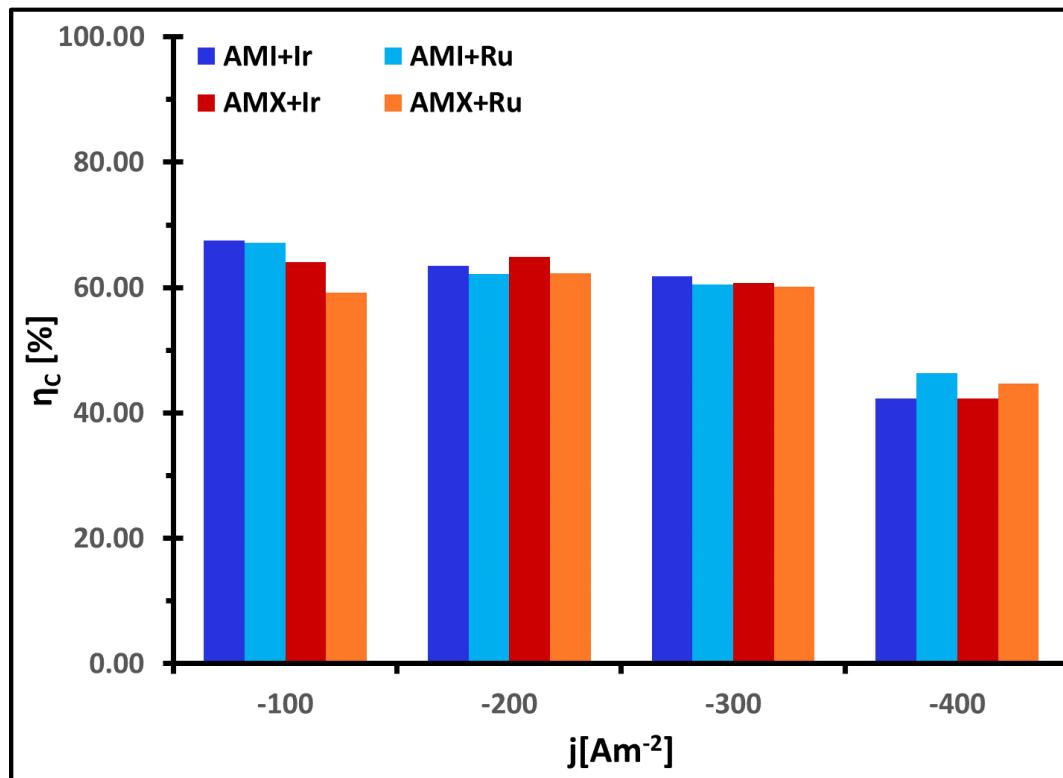


Figura 49. Eficiencia de corriente del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  y  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , cuando se imponen  $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Se observa que cuando se imponen  $-100 \text{ Am}^{-2}$  la eficiencia de corriente es superior con AMI independientemente del DSA que se utilice, mientras que con AMX la eficiencia de corriente es mayor cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  (dado que se recupera una mayor cantidad de manganeso). Entre los  $-200$  y  $-300 \text{ Am}^{-2}$  el comportamiento con ambas membranas y ambos electrodos DSA es básicamente el mismo. Mientras que a los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  la eficiencia cae hasta el 40%, a pesar de que se logra recuperar una mayor cantidad de manganeso; apoyándose en las Figuras 25 y 40, este comportamiento es atribuible a que en esta densidad de corriente se supera la velocidad con la que los iones manganeso se reducen sobre la superficie del cátodo y la mayoría de la energía disponible es empleada en reacciones concomitantes, como la reducción de sulfatos, el ciclo del selenio y la evolución masiva de hidrógeno.

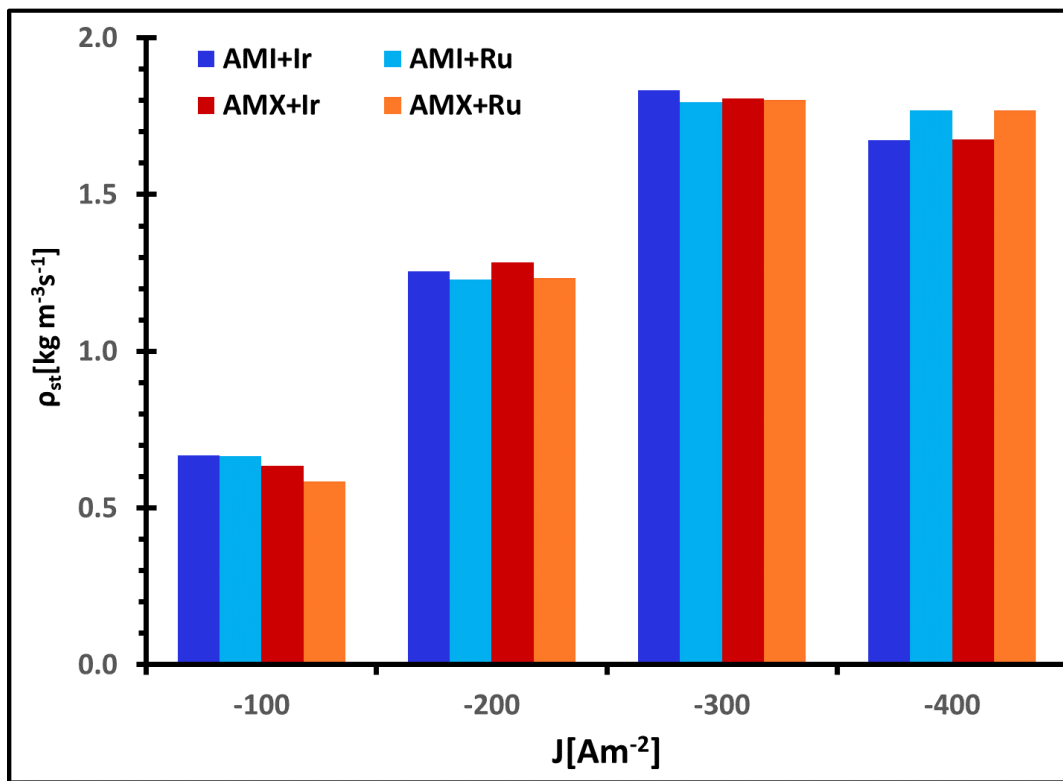
Cuando se comparan las Figuras 35, 38 y 49, se hace evidente que el comportamiento descrito por las eficiencias de corriente en el intervalo de  $-100$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$  es prácticamente el mismo independientemente de la escala del reactor.

Así como la eficiencia de corriente toma en consideración únicamente el depósito de manganeso, el rendimiento espacio-tiempo utiliza la misma información para evaluar la cantidad de manganeso recuperada en función de su velocidad de depósito y el volumen de solución empleado, por lo que está íntimamente relacionado con el porcentaje del manganeso presente en la solución que efectivamente se depositó en el electrodo y ofrece un parámetro más centrado en la operación y economía del sistema. Los cálculos se realizaron utilizando la ecuación 9:

$$\rho_{st} = \frac{A \eta_c J M}{V_r n F} \quad (9)$$

Donde  $\rho_{st}$  es el rendimiento espacio-tiempo,  $A$  es el área electroactiva del cátodo,  $\eta_c$  es la eficiencia de corriente,  $J$  es la densidad de corriente,  $M$  es la masa atómica del manganeso,  $V_r$  es el volumen de catolito utilizado,  $n$  es el número de electrones implicados en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday.

La Figura 50 muestra el rendimiento espacio-tiempo del reactor cuando se utilizan las membranas AMI y AMX en conjunto con los DSA de Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti|IrO<sub>2</sub> cuando se imponen densidades de corriente de entre -100 y -400 Am<sup>-2</sup>.



**Figura 50.** Rendimiento espacio-tiempo del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX en conjunto con los DSA de Ti|IrO<sub>2</sub> y Ti|RuO<sub>2</sub>, cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am<sup>-2</sup>.

La Figura 50 evidencia que el rendimiento espacio-tiempo continúa incrementando conforme la densidad de corriente se hace más catódica a partir de los -100 Am<sup>-2</sup> y alcanza su máximo a los -300 Am<sup>-2</sup> con cualquier membrana o DSA utilizado; sin

embargo, a los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  el rendimiento espacio-tiempo disminuye, especialmente cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ .

El comportamiento observado al imponer  $-100$  y  $-200 \text{ Am}^{-2}$  es atribuible a que las densidades de corriente son demasiado bajas y generan velocidades de depósito lentas, esto queda evidenciado con el bajo porcentaje de recuperación para estas densidades de corriente después de los 120 minutos de electrolisis (esto se apoya en lo observado en las Figuras **25** y **40 A y B**).

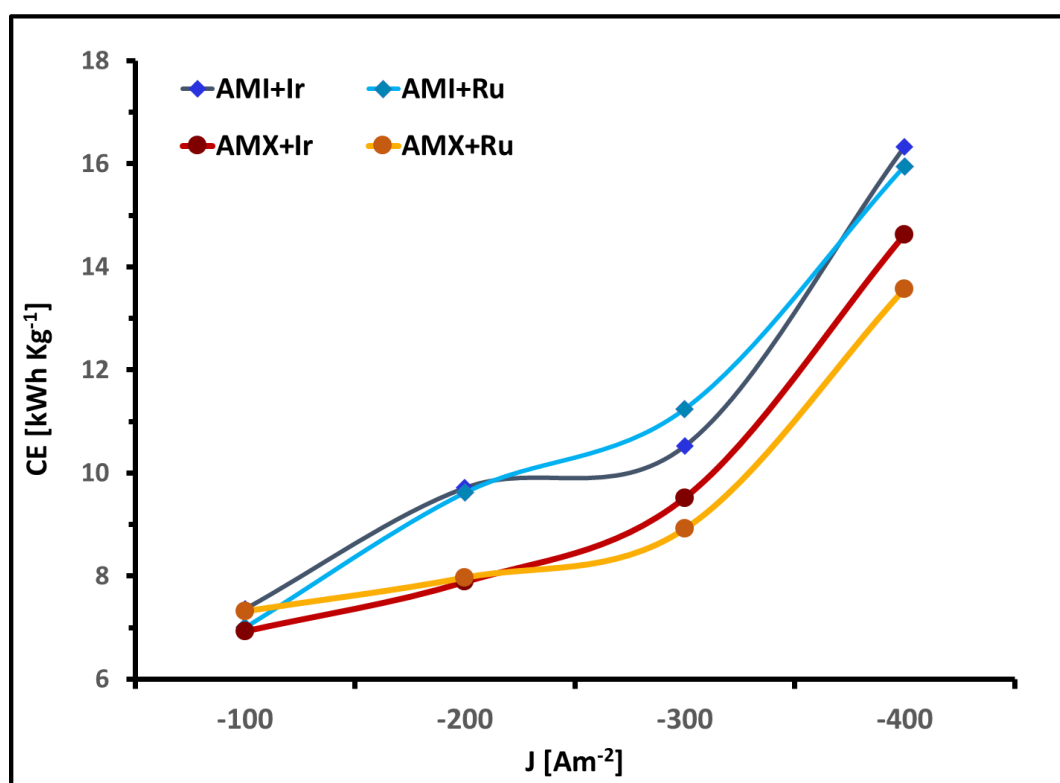
Al imponer  $-400 \text{ Am}^{-2}$  se tiene un efecto similar, pero de origen diferente; en este caso, lo que genera la baja en la velocidad de depósito es que los iones  $\text{Mn}^{2+}$  en la proximidad del electrodo están siendo consumidos más rápido de lo que el transporte de masa por difusión puede reponerlos; en consecuencia, el depósito se ve ralentizado conforme avanza la electrolisis y disminuye la concentración de iones  $\text{Mn}^{2+}$ , dado que el transporte de masa por difusión se ve potenciado por los gradientes de concentración (esto se corrobora con lo descrito por las Figuras **25** y **40 C**).

Al conocer tanto la masa recuperada en el reactor como el potencial de celda alcanzado con ambas membranas y ambos ánodos modificados, es posible calcular el consumo energético del manganeso en cada una de las densidades de corriente evaluadas. Esta figura de mérito permite analizar la energía consumida por el proceso electroquímico para conseguir una unidad de masa de producto, es un parámetro muy valioso para comparar varios sistemas a nivel productivo, comercial y en términos de sustentabilidad. El cálculo se realiza según la ecuación **10**:

$$CE = \frac{E_{Cel}}{E_{EQ} \eta_C} \quad (10)$$

Donde  $EC$  es el consumo energético,  $E_{Cel}$  es el potencial de celda,  $E_{EQ}$  es el equivalente electroquímico del manganeso ( $1.025 \text{ g A}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) y  $\eta_c$  es la eficiencia de corriente.

La Figura 51 muestra el consumo energético para el manganeso recuperado después de imponer  $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$  durante 120 minutos de electrolisis en un reactor con compartimentos de 500 ml, utilizando las membranas AMI y AMX en conjunto con los ánodos modificados con  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ .



**Figura 51.** Consumo energético del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  y  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , cuando se imponen  $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

Se observa que el consumo energético tiende a incrementar conforme la densidad de corriente aplicada se hace más catódica, con cualquiera de las membranas y DSA evaluados; sin embargo, el incremento es más significativo al pasar de  $-300$  a  $-400 \text{ Am}^{-2}$ .

En la Figura 51 también se hace evidente que la membrana aniónica empleada tiene un mayor efecto sobre el consumo energético del reactor a partir de los  $-200 \text{ Am}^{-2}$ ; de manera que se requieren 2 kWh menos para obtener la misma cantidad de manganeso con AMX. En cuanto al DSA utilizado, se observa un efecto menos significativo; con AMI se observa que a los  $-300 \text{ Am}^{-2}$  el consumo energético es menor con el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  y a los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  este comportamiento se invierte; mientras que con AMX el manganeso metálico tiene un menor consumo energético con el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  a partir de los  $-300 \text{ Am}^{-2}$ .

Habiendo evaluado los cuatro sistemas electroquímicos posibles (AMI+Ru, AMI+Ir, AMX+Ru y AMX+Ir) en distintas condiciones energéticas ( $-100$ ,  $-200$ ,  $-300$  y  $-400 \text{ Am}^{-2}$ ) es posible determinar cuál de las condiciones evaluadas es la más propicia para el depósito de manganeso. De esta manera, se observa que en un sistema electrolítico para la recuperación de manganeso metálico en condiciones de difusión no estacionaria (sin convección forzada) las condiciones más óptimas se dan cuando se utiliza la membrana aniónica Neosepta AMX imponiendo una densidad de corriente de  $-300 \text{ Am}^{-2}$ , dado que es posible recuperar un mayor porcentaje de manganeso con un menor consumo energético.

En cuanto al tipo de electrodo DSA más óptimo, hay pocas diferencias entre los ánodos evaluados; si bien el consumo energético es ligeramente mayor con el ánodo de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ , también incrementa la pureza del depósito (93.64 y 90.16% con el DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  para las membranas AMX y AMI, respectivamente, y 97.56 y 95.78% con el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  a los  $-300 \text{ Am}^{-2}$  para las membranas AMX y AMI, respectivamente). Dado que una mayor pureza hace que el producto final sea más rentable comercialmente, el ánodo de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  se muestra como una alternativa prometedora para la electrorecuperación de manganeso; esto se ve respaldado al obtenerse un recubrimiento más estable en condiciones anódicas con el  $\text{IrO}_2$  que con

el RuO<sub>2</sub> (Comninellis & Vercesi, 1991). Las figuras de mérito del sistema AMX+IrO<sub>2</sub> a -300 Am<sup>-2</sup> son resumidas en la tabla 3.

**Tabla 3.** Figuras de mérito para el sistema electroquímico AMX + Ti|IrO<sub>2</sub>.

J [Am <sup>-2</sup> ]	$\eta_c$ [%]	EC [kWh Kg <sup>-1</sup> ]	P <sub>st</sub> [kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
-300	60.72	9.52	1.807

Conociendo las figuras de mérito del sistema AMX+IrO<sub>2</sub> y las condiciones energéticas óptimas para la recuperación de manganeso, es posible comparar el sistema con otros reportados en la bibliografía, tomando en cuenta las observaciones y características propias de cada sistema. La tabla 4 muestra las figuras de mérito encontradas en la literatura para cinco sistemas de recuperación de manganeso electrolítico y los compara con el sistema propuesto AMI+IrO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.** Figuras de mérito para distintos sistemas electrolíticos de recuperación de manganeso.

Sistema	J [Am <sup>-2</sup> ]	$\eta_c$ [%]	EC [kWh Kg <sup>-1</sup> ]
*AMX+IrO <sub>2</sub>	-300	60.72	9.52
Ilea 1997	-500	86.5	68.40
Wei 2010	-400	85.86	4.78
Rojas 2014	-500	67	8.52
Padhy 2015	-500	67	7.10
Bao 2020	-350	78.3	4.43

Se observa que el sistema AMX+IrO<sub>2</sub> opera con la densidad de corriente más baja; sin embargo, su eficiencia de corriente es la más baja de los casos seleccionados y, al

mismo tiempo, presenta el segundo consumo energético más alto (después del presentado por Ilea Et. Al.).

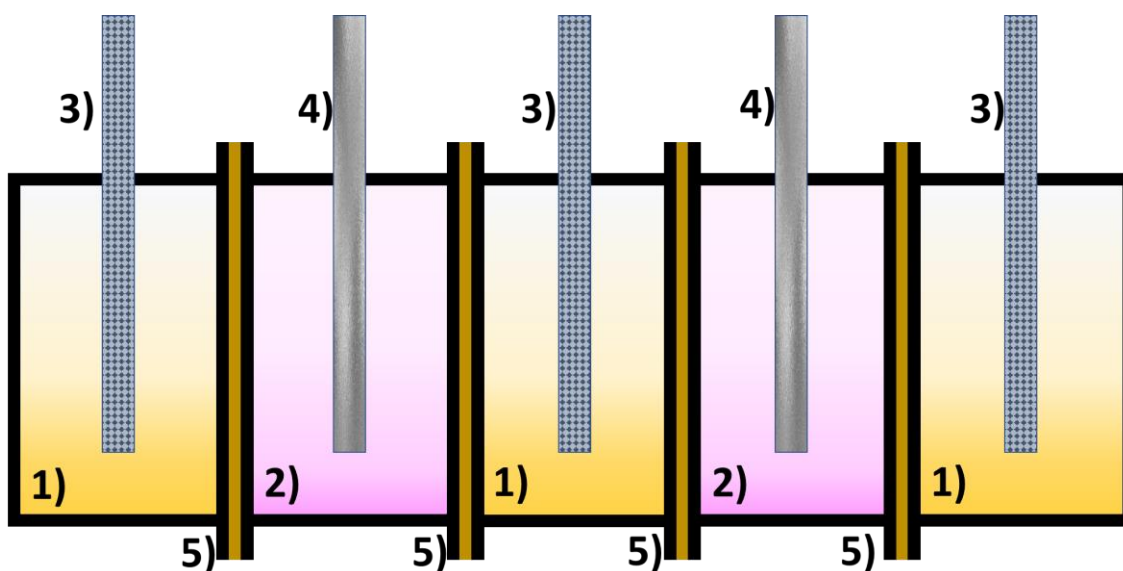
Es importante señalar que estos parámetros de evaluación únicamente toman en cuenta valores electroquímicos para su determinación e ignoran algunos aspectos importantes del sistema que influyen en su desempeño final; en este caso, los cinco sistemas de comparación requieren de bombeo externo para mantener un flujo entre la solución gastada en el compartimento catódico y una reserva con una mayor concentración de iones  $Mn^{2+}$ .

Como las Figuras 49, 50 y 51 muestran, esto implica que la eficiencia de corriente y el rendimiento espacio tiempo pueden mejorar al ante la posibilidad de recuperar una mayor cantidad de manganeso y amortiguar la caída en la concentración de manganeso iónico en el catolito. Sin embargo, el uso de sistemas de bombeo implica un gasto adicional de energía que impacta en el rendimiento del sistema y la eficiencia energética de los cinco sistemas de comparación, ya sea a nivel laboratorio o a escala industrial (donde comúnmente se utiliza el bombeo). En este sentido el sistema AMX- $IrO_2$  es capaz de ofrecer una configuración más sencilla y con un consumo energético general menor a los arreglos electroquímicos comúnmente utilizados para la producción de manganeso electrolítico, que además ofrece la posibilidad de integrar fuentes de energía renovables de manera más directa y sin requerir modificaciones importantes.

#### *5.6.2 Pruebas en un arreglo electroquímico de cinco secciones.*

Con base en todas las observaciones realizadas, se planteó un arreglo electroquímico que incluya las características que demostraron ser más benéficas para el depósito de manganeso en esta investigación y cuya configuración sea similar a la de las celdas electrolíticas utilizadas en la industria. Con esto en mente, se evaluó el

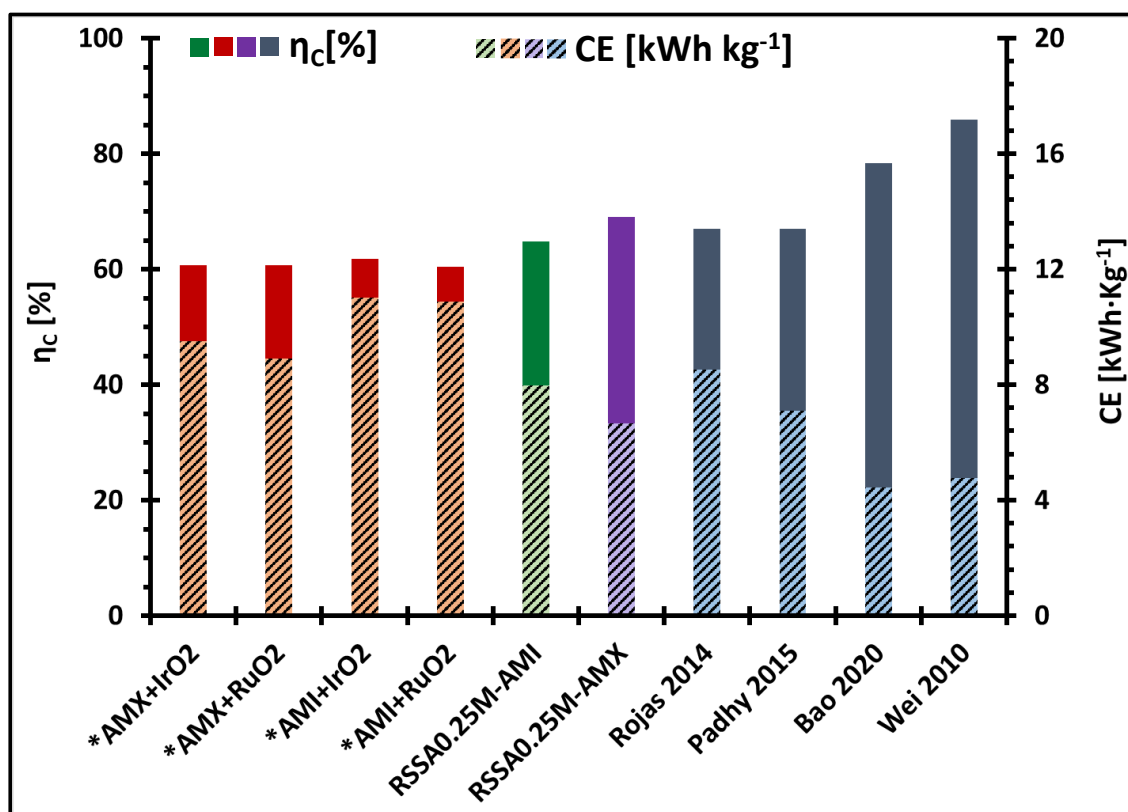
proceso de depósito de manganeso al imponer  $-300 \text{ Am}^{-2}$  en un reactor con 2 compartimentos catódicos y 3 anódicos dispuestos de manera intercalada; como anolito se utilizó una solución de  $0.25 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mientras que el catolito fue la solución  $\text{C}_{\text{Mn}}$  ( $0.27 \text{ M}$   $\text{MnSO}_4$ ,  $0.91 \text{ M}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{SeO}_2$ ). Como ánodos se emplearon mallas DSA de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , al representar una alternativa más económica a los DSA hechos con placas completas (Park, Et. Al., 2019), mientras que el cátodo fue una placa de titanio. El arreglo electroquímico empleado se esquematiza en la Figura 52.



*Figura 52. Arreglo electroquímico empleado en los estudios a escala de banco con un anolito de  $0.25$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los componentes son: 1) compartimentos anódicos, 2) compartimentos catódicos, 3) mallas DSA, 4) Cátodos de titanio, 5) Membrana de intercambio aniónico.*

El proceso de electrodeposición de manganeso se realizó durante 120 minutos utilizando las membranas AMX y AMI, para corroborar el comportamiento observado en secciones anteriores y tener un punto de referencia comparativo. La Figura 53 muestra los potenciales de celda obtenidos con el arreglo de 5 secciones al utilizar ambas membranas aniónicas (RSSA0.25M-AMX y RSSA0.25M-AMI) y los

compara con los sistemas de 2 compartimentos evaluados a  $-300 \text{ Am}^{-2}$  en la sección 5.6.1 (AMI+IrO<sub>2</sub>, AMI+RuO<sub>2</sub>, AMX+IrO<sub>2</sub> y AMX+RuO<sub>2</sub>), así como con los sistemas reportados por Wei (2010), Rojas (2014), Padhy (2015) y Bao (2020).



**Figura 53.** Comparación de la eficiencia de corriente y el consumo energético obtenidos con los arreglos RSSA0.25M-AMX, RSSA0.25M-AMI, AMI+IrO<sub>2</sub>, AMI+RuO<sub>2</sub>, AMX+IrO<sub>2</sub> y AMX+RuO<sub>2</sub>; así como los sistemas reportados por Wei 2010, Rojas 2014, Padhy 2015 y Bao 2020.

En la Figura 53 se observa que, de los 6 sistemas evaluados en esta investigación (RSSA0.25M-AMX, RSSA0.25M-AMI, AMI+IrO<sub>2</sub>, AMI+RuO<sub>2</sub>, AMX+IrO<sub>2</sub> y AMX+RuO<sub>2</sub>), el de mejor desempeño fue el RSSA0.25M-AMX, ya que alcanzó una eficiencia de corriente del 69% y un consumo energético de  $6.65 \text{ kWh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , seguido por el RSSA0.25M-AMI con una eficiencia de corriente de 65% y un consumo energético de  $7.96 \text{ kWh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ . Al mismo tiempo, el arreglo electroquímico RSSA0.25M-AMX fue capaz de superar el desempeño de los sistemas reportados por

Padhy (2014) y Rojas (2015), aunque se mantiene por debajo del desempeño de los sistemas reportados por Wei y Bao en 2020 y 2010 respectivamente; cabe destacar que estos sistemas se distinguen por utilizar catolito con concentraciones de Mn superiores a las utilizadas en el arreglo RSSA0.25M (0.64 y 0.54 M de  $Mn^{2+}$  respectivamente), además de un sistema de bombeo que extrae la solución agotada y la sustituye con catolito nuevo.

Al igual que la eficiencia de corriente y el consumo energético, el rendimiento espacio-tiempo del arreglo RSSA0.25M mostro cambios con respecto de lo observado en las cuatro celdas de dos compartimentos (AMI+IrO<sub>2</sub>, AMI+RuO<sub>2</sub>, AMX+IrO<sub>2</sub> y AMX+RuO<sub>2</sub>) como se muestra en la Figura 54.

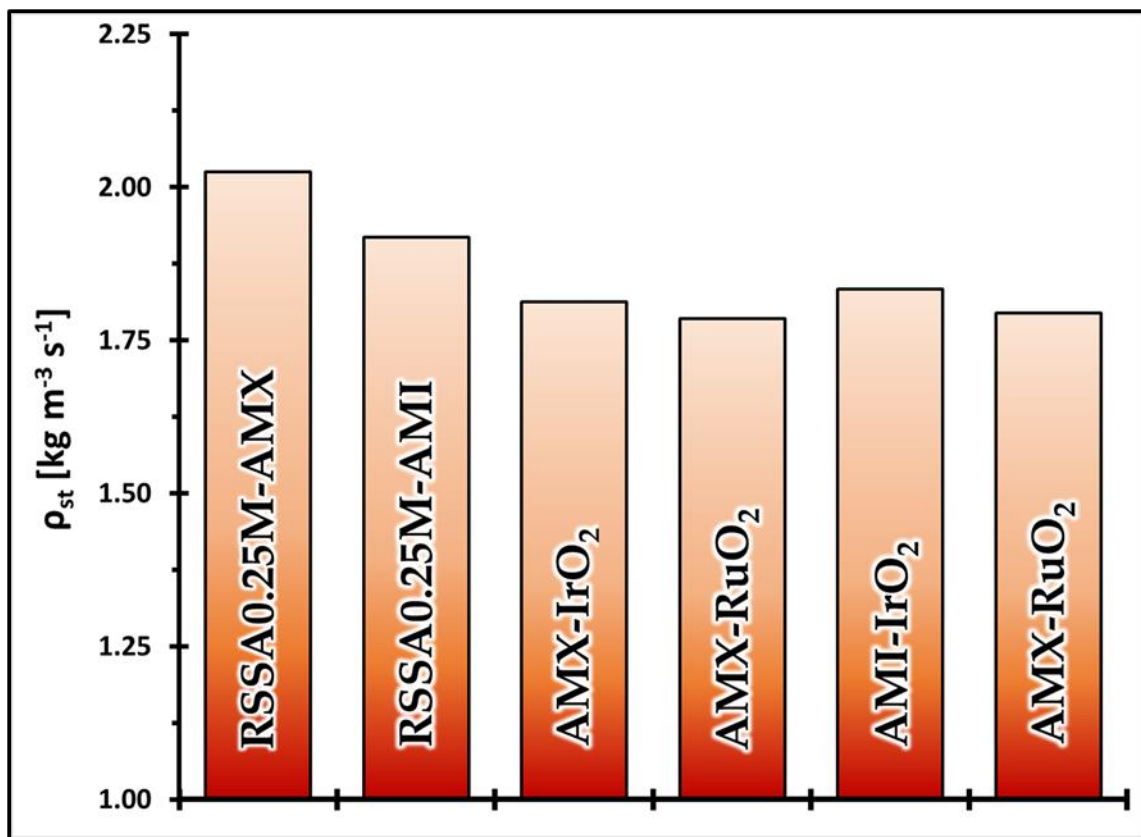


Figura 54. Comparación del rendimiento espacio tiempo de los sistemas de 5 y 2 secciones evaluados.

Es evidente que el rendimiento espacio-tiempo con el arreglo RSSA0.25M es capaz de superar el desempeño de los sistemas con dos compartimentos con cualquiera de las membranas de intercambio aniónico evaluadas. Entre los sistemas RSSA0.25M-AMX y RSSA0.25M-AMI se observa que el rendimiento es mejor al utilizar la membrana AMX; esto se puede atribuir a que el potencial de celda alcanzado es superior con AMI, lo que incrementa la incidencia de la evolución de hidrógeno y genera un depósito menos estable que se desprende durante el proceso de electrolisis.

Las tres figuras de mérito evaluadas en esta sección (eficiencia de corriente, consumo energético y rendimiento espacio-tiempo) evidencian que es posible mejorar el proceso de depósito de manganeso utilizando elementos de menor costo como mallas DSA y anolitos de menor concentración a la comúnmente utilizada.

El arreglo electroquímico RSSA0.25M tiene la peculiaridad de asegurar una apropiada distribución de corriente en el área de los cátodos al permitir que sus dos caras tengan una placa anódica como par; como consecuencia, se observa que el depósito de manganeso se distribuye mejor y es posible recuperar más manganeso. De igual manera, el tipo de membrana aniónica utilizada demostró tener una mayor influencia en el proceso de depósito de manganeso dado que se utilizó un área 4 veces mayor que en experimentos anteriores.

## 6 CONCLUSIONES.

Los diagramas de especiación demostraron que las condiciones de pH y concentración de reactivos en la solución catolítica son propicias para el depósito de manganeso; al mismo tiempo, anticipan la incidencia de la evolución de hidrógeno y la reducción de los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) durante el proceso.

Al imponer potenciales de reducción en la solución catolítica se confirmó la presencia de reacciones concomitantes minoritarias que preceden al depósito de manganeso e implican una baja transformación de materia, dadas las corrientes implicadas. Es importante mencionar que, al comparar los picos de oxidación y reducción, se observa que el proceso de depósito de manganeso en general no es reversible.

Los estudios de microelectrólisis demostraron que los procesos de reducción concomitantes detectados están relacionados con la reducción de las especies adicionales encontradas en el anolito, especialmente de selenio y azufre. De esta manera, el proceso de reducción del selenio facilita la reducción electroquímica de sulfatos a  $\beta$ -azufre; mediante un mecanismo de reacción donde el selenio se reduce a partir de los iones de selenito de hidrógeno ( $\text{H}_n\text{SeO}_3^{n-}$ ) a  $-0.08 \text{ V vs. SCE}$ ; posteriormente, el efecto del selenio elemental en la evolución del hidrógeno permite la reducción electroquímica de los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) y luego a azufre elemental a  $-0.3 \text{ V vs. SCE}$ ; y finalmente, el selenio elemental se reduce a iones seleniuro ( $\text{Se}^{2-}$ ) a  $-0.9 \text{ V vs. SCE}$ . Este conjunto de mecanismos se desarrolla cuando se aplican densidades de corriente inferiores a  $-17.5 \text{ Am}^{-2}$ . La reducción de los iones  $\text{SO}_3^{2-}$  puede darse tanto por medios electroquímicos como meramente químicos; dada la inestabilidad del ion, este termina formando dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y escapando en forma de gas.

En cuanto a la reducción de los iones  $Mn^{2+}$ , esta se desarrolló a partir de los  $-1.14$  V vs. SCE y en densidades de corriente superiores a  $-17.5$   $Am^{-2}$ ; sin embargo, el proceso se lleva a cabo con una mínima interferencia de reacciones o especies parasitarias hasta alcanzar el intervalo entre  $-25$  y  $-50$   $Am^{-2}$ . Densidades de corriente más catódicas que  $-50$   $Am^{-2}$  causan la incidencia de la evolución del hidrógeno como una reacción acoplada en el depósito de manganeso.

De esta manera, los estudios de microelectrólisis demostraron que las membranas de intercambio aniónico AMX y AMI tienen un efecto poco significativo o nulo en el comportamiento electroquímico del mecanismo de reducción propuesto, esto mismo ocurrió al variar la concentración del ácido sulfúrico en el anolito y el tipo la composición del DSA utilizado.

En cambio, se demostró mediante estudios de macroelectrólisis el notable efecto de las membranas aniónicas sobre el comportamiento cinético del depósito de manganeso y su variación según la densidad de corriente que se imponga; por debajo de los  $-100$   $Am^{-2}$ , la membrana AMI 7001s permite una mayor recuperación de manganeso que Neosepta AMX. Sin embargo, en estas condiciones de corriente la mayoría del manganeso depositado vuelve a redisolverse y forma subproductos de baja solubilidad; este efecto se observa con ambas membranas, pero es más relevante con AMI que con AMX.

En densidades de corriente superiores a los  $-100$   $Am^{-2}$ , se recupera prácticamente la misma cantidad de manganeso metálico con ambas membranas y el depósito generado es más estable, de manera que se genera una cantidad mucho menor de subproductos de baja solubilidad.

Algo que se debe resaltar es que, si bien al utilizar el DSA de  $Ti | RuO_2$  el depósito de manganeso no se ve influenciado por la membrana aniónica que se utilice al imponer

densidades de corriente superiores a  $-100 \text{ Am}^{-2}$ , el consumo de iones sulfato por reacciones concomitantes es diferente con cada membrana, al verse influenciados por la naturaleza selectiva de la misma; de manera que conforme incrementa la densidad de corriente se consume una mayor cantidad de sulfatos con AMI, mientras que con AMX disminuye.

El DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  demostró un comportamiento muy similar al utilizarlo en conjunto con la membrana AMX, incrementando ligeramente el depósito de manganeso mientras que disminuye el consumo de iones sulfato. Al utilizarlo con AMI, este mismo tipo de ánodo modificado redujo considerablemente el consumo de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  e incrementó el consumo de iones  $\text{Mn}^{2+}$ , pero generó un depósito menos estable que reacciona con el medio generando subproductos de baja solubilidad. A los  $-400 \text{ Am}^{-2}$  el sistema AMI +  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  mostró la mayor variabilidad, consumiendo la menor cantidad de sulfatos y propiciando un depósito cuyo crecimiento es capaz de inhibir el efecto de la evolución de hidrógeno sobre su morfología; aunque también se generaron óxidos de manera electroquímica en la superficie del depósito.

En cuanto al consumo de iones sulfato, se trata de un proceso concomitante persistente durante la recuperación de manganeso y que provoca la migración de estos cationes del anolito hacia el catolito; sin embargo, se ve mermada por la difusión de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  hacia el anolito inducida por el proceso de depósito y el potencial anódico alcanzados en densidades de corriente superiores a  $-200 \text{ Am}^{-2}$ ; especialmente cuando se utiliza el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ .

A pesar de las variaciones generadas por el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ , la eficiencia de corriente, rendimiento espacio-tiempo y consumo energético demostraron que las características de la membrana utilizada y la densidad de corriente impuesta tienen un efecto más significativo en el proceso de depósito de manganeso.

Las pruebas en escala de banco establecieron que un reactor electroquímico de 5 secciones, que asegure que cada cara de los cátodos posea una contraparte anódica paralela, mejora considerablemente la eficiencia de corriente, el consumo energético y el rendimiento espacio-tiempo del proceso de depósito de manganeso independientemente de las características de la membrana de intercambio aniónico utilizada; sin embargo, estas tienen un efecto más notorio dada el área de membrana implicada en esta configuración electroquímica.

De esta manera, el presente trabajo de investigación determinó que la producción de manganeso metálico a partir de soluciones sulfatadas se ve afectada tanto por el tipo de membrana como por el ánodo que se utiliza; siendo el sistema que incluye la membrana aniónica Neosepta AMX y el DSA de  $\text{Ti}|\text{IrO}_2$  la configuración más optima, al permitir recuperar el 86.43% del manganeso contenido en la solución con una eficiencia de corriente del 60.72% y un consumo energético de  $9.52 \text{ kWh kg}^{-1}$ , cuando se imponen  $-300 \text{ Am}^{-2}$  en un arreglo tipo Batch de difusión no estacionaria, capaz de prescindir de sistemas de bombeo que incremente la demanda energética del sistema y compliquen su configuración.

Un aporte importante, que se encuentra fuera de los objetivos de esta investigación, fue que se mejoró el proceso de depósito de manganeso al utilizar un reactor de cinco compartimentos separados con la membrana aniónica Neosepta AMX, ya que se recuperó el 98.38% del manganeso contenido en la solución al imponer  $-300 \text{ Am}^{-2}$ , alcanzando una eficiencia de corriente del 69.12% y un consumo energético de  $7 \text{ kWh kg}^{-1}$ ; esto se logró utilizando una solución anódica de 0.25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y una malla modificada con  $\text{RuO}_2$  como ánodo; ambos, elementos que permiten disminuir los costos del prototipo y de operación.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Afsar, N. U., Erigene, B., Irfan, M., Wu, B., Xu, T., Ji, W., & Xu, T. (2018). High performance anion exchange membrane with proton transport pathways for diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology*, 193, 11-20.

Agladze, G., Gogishvili, N., Koiava, N., & Zaridze, I (2008). Experimental study of electrolytic metallic manganese and electrolytic manganese dioxide simultaneous electrosynthesis in MA-40 anion-exchange membrane reactor. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci*, 2(4), 89-90.

Argudo Espinoza, C. (2012). "Pretratamiento reductivo electro-asistido para lixiviación de metales preciosos a partir de fases refractarias". Mexico DF: Universidad Autónoma Metropolitana. Tesis de Maestría.

Ayala, J., & Fernández, B (2015). Recovery of manganese from silicomanganese slag by means of a hydrometallurgical process. *Hydrometallurgy*, 158, 68-73.

Baba, A. A., Ibrahim, L., Adekola, F. A., Bale, R. B., Ghosh, M. K., Sheik, A. R., & Folorunsho, I. O (2014). Hydrometallurgical processing of manganese ores: a review. *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 2(03), 230.

Bancroft, W. D., & Magoffin, J. E. (1935). Energy Levels in Electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12), 2561-2565.

Bao, L., Ma, B., Chen, Y., & Wang, C. (2020). Corrosion mechanism of Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> anode for oxygen evolution in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 170, 108662.

- Bencko, V., & Cikrt, M (1984). Manganese: a review of occupational and environmental toxicology. *Journal of hygiene, epidemiology, microbiology, and immunology*, 28(2), 139-148.
- Bilal, B. A., & Tributsch, H. (1998). Thermo-electrochemical reduction of sulfate to sulfide using a graphite cathode. *Journal of applied electrochemistry*, 28(10), 1073-1081.
- Boubou, W. (2019, enero 3). Manganese: No Longer Just an Input on Steel. Recuperado de: <https://www.theassay.com/technology-metals-edition-insight/manganese-no-longer-just-an-input-on-steel/>
- Chang, J. K., Huang, C. H., Tsai, W. T., Deng, M. J., Sun, I. W., & Chen, P. Y (2008). Manganese films electrodeposited at different potentials and temperatures in ionic liquid and their application as electrode materials for supercapacitors. *Electrochemical Acta*, 53(13), 4447-4453.
- Chester, R., & Stoner, J. H (1974). The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper, and iron in some surface waters from the world ocean. *Marine Chemistry*, 2(1), 17-32.
- Cominellis, C., & Vercesi, G. P. (1991). Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of applied electrochemistry*, 21(4), 335-345.
- Díaz-Arista, P., Antaño-López, R., Meas, Y., Ortega, R., Chânet, E., Ozil, P., & Trejo, G (2006). EQCM study of the electrodeposition of manganese in the presence of ammonium thiocyanate in chloride-based acidic solutions. *Electrochemical acta*, 51(21), 4393-4404.

- Ding, L., Fan, X., Du, J., Liu, Z., & Tao, C (2013). Influence of three N-based auxiliary additives during the electrodeposition of manganese. *International Journal of Mineral Processing*, 130, 34-41.
- Duan, N., Dan, Z., Wang, F., Pan, C., Zhou, C., & Jiang, L (2011). Electrolytic manganese metal industry experience-based China's new model for cleaner production promotion. *Journal of Cleaner Production*, 19(17-18), 2082-2087.
- Dwivedi, D., Randhawa, N. S., Saroj, S., & Jana, R. K (2017). An overview of manganese recovery by hydro and pyro-metallurgical routes. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 98(1), 147-154.
- Elliott, R., Coley, K., Mostaghel, S., & Barati, M (2018). Review of Manganese Processing for Production of TRIP/TWIP Steels, Part 1: Current Practice and Processing Fundamentals. *JOM*, 1-11.
- Elliott, R., Coley, K., Mostaghel, S., & Barati, M (2018). Review of Manganese Processing for Production of TRIP/TWIP Steels, Part 2: Reduction Studies. *JOM*, 1-9.
- Fan, X., Xi, S., Sun, D., Liu, Z., Du, J., & Tao, C. (2012). Mn–Se interactions at the cathode interface during the electrolytic-manganese process. *Hydrometallurgy*, 127, 24-29.
- Fan, Y., Jiang, L. X., Yu, X. Y., Liu, F. Y., Lai, Y. Q., & Jie, L. I. (2019). Catalytic effects of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> on hydrogen evolution and manganese electrodeposition on stainless steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(11), 2430-2439.

Fernández-Barcia, M., Hoffmann, V., Oswald, S., Giebeler, L., Wolff, U., Uhlemann, M., & Gebert, A. (2018). Electrodeposition of manganese layers from sustainable sulfate-based electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 334, 261-268.

Fernández-González, D., Sancho-Gorostiaga, J., Piñuela-Noval, J., & Verdeja González, L. (2018). Anodic lodes and scrapings as a source of electrolytic manganese. *Metals*, 8(3), 162.

Ferrando, R. P., Caballero, S. S., Amorós, J. E. C., & Cantó, M. Á. S. (2012). Nuevos aceros TWIP/TRIP en los automóviles del futuro. *3c Tecnología*, 1(1), 1.

Gong, J., & Zangari, G. (2002). Electrodeposition and characterization of manganese coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(4), C209.

Gonzales Rodríguez, D. M., & Martínez Jaramillo, L. M. (2009). "Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio aniónico con aplicación en celdas de combustible alcalina". Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Licenciatura.

González, A., Grágeda, M., Quispe, A., Ushak, S., Sistat, P., & Cretin, M. (2021). Application and Analysis of Bipolar Membrane Electrodialysis for LiOH Production at High Electrolyte Concentrations: Current Scope and Challenges. *Membranes*, 11(8), 575.

González-López, M. A., Reyes-Cruz, V. E., Cobos-Murcia, J. A., Veloz-Rodríguez, M. A., Urbano-Reyes, G., & Pérez-Labra, M. (2018). Effect of DSA electrode (A304| RuO<sub>2</sub>) on the electrochemical production of H<sub>2</sub> (g). *Int. J. Electrochem. Sci*, 13, 10873-10883.

Ilea, P., Popescu, I. C., Urdă, M., & Oniciu, L (1997). The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO<sub>4</sub>. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis. *Hydrometallurgy*, 46(1-2), 149-156.

International Manganese Institute (2019). Monthly Report April 2019. Paris, Francia.: International Manganese Institute. Recuperado de <http://www.manganese.org>

Jaroszek, H., Mikołajczak, W., Nowak, M., & Pisarska, B. (2017). Comparison of the applicability of selected anion-exchange membranes for production of sulfuric acid by electro-electrodialysis. *Desalin. Water Treat.*, 64, 223-227.

Kim, K. S., Ryoo, W., Chun, M. S., & Chung, G. Y. (2013). Simulation of enhanced power generation by reverse electrodialysis stack module in serial configuration. *Desalination*, 318, 79-87.

Kim, S., Cho, S. G., Lim, W., Lee, T. H., Park, S., Hong, S. & Chi, S. B (2019). Probability distribution for size and mass of a nodule in the KR5 area for the development of a manganese nodule miner. *Ocean Engineering*, 171, 131-138.

Kuziak, R., Kawalla, R., & Waengler, S (2008). Advanced high strength steels for automotive industry. *Archives of civil and mechanical engineering*, 8(2), 103-117.

Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G., & Jiang, T (2019). Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 286-303.

Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T (2013). Manganese electrodeposition— a literature review. *Hydrometallurgy*, 141, 105-116.

Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T (2015). Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate. *Hydrometallurgy*, 161, 45-53.

- Mareev, S. A., Butylskii, D. Y., Pismenskaya, N. D., Larchet, C., Dammak, L., & Nikonenko, V. V. (2018). Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes. *Journal of membrane science*, 563, 768-776.
- Margolis, S. V., & Burns, R. G (1976). Pacific deep-sea manganese nodules: their distribution, composition, and origin. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 4(1), 229-263.
- Matricardi, L. R., & Downing, J (2000). Manganese and manganese alloys. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-27.
- McKelvey, V. E., Wright, N. A., & Bowen, R. W (1983). Analysis of the world distribution of metal-rich subsea manganese nodules (Vol. 886). US Department of the Interior, Geological Survey.
- Ministerio de Economía (2016). The mexican automotive industry: current situation, challenges and opportunities. Ciudad de México: ProMéxico, pp.22-41 & 42-71.
- Muñoz, M. G. (2012) Lixiviación y recuperación de manganeso a partir de minerales de baja ley (Tesis de maestría), Universidad Autónoma del Estado de México, Iztapalapa, Estado de Mexico.
- Muslow, S. (2015). Update on the status of deep-sea mining beyond national jurisdictions. *J Ocean Technol*, 10(1), 1-12.
- Oaks, H. H., & Bradt, W. E (1936). The Electrodeposition of Manganese from Aqueous Solutions I. Chloride Electrolytes. *Transactions of The Electrochemical Society*, 69(1), 567-584.

Padhy, S. K., Patnaik, P., Tripathy, B. C., Ghosh, M. K., & Bhattacharya, I. N. (2016). Electrodeposition of manganese metal from sulphate solutions in the presence of sodium octyl sulphate. *Hydrometallurgy*, 165, 73-80.

Padhy, S. K., Tripathy, B. C., & Alfantazi, A. (2016). Electrodeposition of manganese metal: role of quaternary ammonium salts on current efficiency, morphology and polarisation behaviour. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 55(4), 429-437.

Padhy, S. K., Tripathy, B. C., & Alfantazi, A. (2018). Effect of sodium alkyl sulfates on electrodeposition of manganese metal from sulfate solutions in the presence of sodium metabisulphite. *Hydrometallurgy*, 177, 227-236.

Park, J. E., Lee, H., Oh, S. H., Kang, S. Y., Choi, I., Cho, Y. H., & Sung, Y. E. (2019). Electrodeposited mesh-type dimensionally stable anode for oxygen evolution reaction in acidic and alkaline media. *Chemical Engineering Science*, 206, 424-431.

R. D. Peacock & R. D. Kemmett, *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium*, New York, USA, 1st edn, 1975.

Radhakrishnamurthy, P., & Reddy, A. K. N. (1974). The mechanism of manganese electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 4(4), 317-321.

Rodríguez-Díaz, A. A., Villaseñor-Cabrera, M. G., Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., & Camprubí, A. (2005). Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales. *Boletín de Mineralogía*, 16(1), 33-43.

Rojas-Montes, J. C., Pérez-Garibay, R., & Uribe-Salas, A. (2014). The effects of an anionic membrane on the electrodeposition of manganese ions: A Kinetic and Statistical Study. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 161, D67-D72.

Rojas-Montes, J. C., Pérez-Garibay, R., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S (2017). Selenium reaction mechanism in manganese electrodeposition process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 65-71.

Schlain, D., & Prater, J. D (1948). Electrodeposition of Gamma Manganese. *Journal of The Electrochemical Society*, 94(2), 58-73.

Scott, C. P. (2022). Recent Developments in Medium and High Manganese Steels. *Metals*, 12(5), 743.

Singh, M. K (2016). Application of Steel in Automotive Industry. *Int J Emerg Technol Adv Eng*-0.10 0.20 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 Total Mass Change (g)  
Experimental Investigation of the Effect, 39.

Sulcius, A., Griskonis, E., Kantminiene, K., & Zmuidzinaviciene, N (2013). Influence of different electrolysis parameters on electrodeposition of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Mn from pure electrolytes—a review with special reference to Russian language literature. *Hydrometallurgy*, 137, 33-37.

Sun, W. Y., Su, S. J., Wang, Q. Y., & Ding, S. L (2013). Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*, 133, 118-125.

Sun, Y., Tian, X., He, B., Yang, C., Pi, Z., Wang, Y., & Zhang, S. (2011). Studies of the reduction mechanism of selenium dioxide and its impact on the microstructure of manganese electrodeposit. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8305-8310.

Uramoto, G. I., Morono, Y., Tomioka, N., Wakaki, S., Nakada, R., Wagai, R. & Shiraishi, F (2019). Significant contribution of subseafloor microparticles to the global manganese budget. *Nature communications*, 10(1), 400.

- Wei, Q., Ren, X., Du, J., Wei, S., & Hu, S (2010). Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. *Minerals Engineering*, 23(7), 578-586.
- Xu, F., Dan, Z., Zhao, W., Han, G., Sun, Z., Xiao, K., & Duan, N. (2015). Electrochemical analysis of manganese electrodeposition and hydrogen evolution from pure aqueous sulfate electrolytes with addition of SeO<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 741, 149-156.
- Xue, J. R., Zhong, H., Shuai, W., Li, C. X., & Wu, F. F. (2016). Influence of sodium silicate on manganese electrodeposition in sulfate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(4), 1126-1137.
- Xue, J., Wang, S., Zhong, H., Li, C., & Wu, F (2015). Influence of sodium oleate on manganese electrodeposition in sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 160, 115-122.
- Zhang, C., Wang, S., Cao, Z. F., & Zhong, H (2017). Recovery of manganese from manganese oxide ores in the EDTA solution. *Metallurgical Research & Technology*, 115(3), 306.
- Zhang, W., & Cheng, C. Y (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 137-159.

# PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA INVESTIGACIÓN.

Publicación indexada: Selenium and Sulphur reactions involved in manganese reduction from sulphate solutions.



PAPER

Check for updates

## Selenium and sulphur reactions involved in manganese reduction from sulphate solutions

G. L. Reyes-Morales,<sup>1</sup> V. E. Reyes-Cruz,<sup>2</sup> A. Trujillo-Estrada,<sup>3</sup> J. A. Cobos-Marcia,<sup>4</sup> G. Lirio-Abreu,<sup>5</sup> and M. Pérez-Labrá<sup>6</sup>

RSC Advances  
Check for updates  
Received 12th May 2021  
Accepted 16th July 2021  
DOI: 10.1039/D1RA00037G

Electrochemical reduction of ionic species during manganese deposition from sulphated aqueous solutions has been studied in an electrochemical reactor with two anionic exchange membranes. Thermodynamic analysis, voltammetry, and chronopotentiometry were used to determine the reaction mechanism of the reductions developed, with the results demonstrating that the effect of the elemental selenium on the hydrogen evolution leads to the formation of elemental sulphur by reducing the sulphate ions with both membranes. It was also evident that in the range of  $-0.5$  to  $-0.8$  V vs. SCE, the electrodeposition of metallic manganese begins, with minimal interference from parasitic reactions.

### 1 Introduction

Several research efforts related to obtaining MME have focused on optimizing the process by altering the temperature, pH, and chemical characteristics of the catholyte. However, different manganese salts and stabilizing species have been employed to decrease the evolution of hydrogen and to stimulate the manganese deposition.<sup>10</sup> In addition to the modifications in the catholyte, electrodes of different materials have also been studied.<sup>11</sup>

Although the literature contains a large amount of data on the general characteristics of obtained metal and the related energy parameters, there is a notable absence of research examining the reduction processes involved in the formation of MME via sulphate solutions. An investigation of these processes is useful in understanding how the species present in the catholyte can influence the manganese deposition. Hence, the present work aims to delve into the reaction mechanisms related to the Mn<sup>2+</sup> reduction from manganese sulphate solutions that have not been explored. To achieve this goal, an electrochemical membrane reactor was used with a Ti catholyte and a Dimensionally Stable Anode (DSA) comprising a Ti substrate coating with RuO<sub>2</sub> (TiRuO<sub>2</sub>) as well as two anionic exchange membranes.

Most MME is produced from manganese sulphate solutions since they are more electrochemically stable, generate a more uniform coating, and are precursors to most industrial manganese compounds.<sup>12</sup> This configuration allows the purity standards characteristic of MME to be attained. However, the energetic requirements of the process are high since manganese has the highest reduction potential of metals recoverable from aqueous solutions and the deposition process involves the evolution of hydrogen.<sup>13</sup>

### 2 Experimental

#### 2.1 Speciation studies

For the preliminary speciation study, Pourbaix diagrams were constructed using the Hydra Medusa software. This process considered a potential range of  $-2.5$  to  $0.5$  V vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode), a standard temperature of 25 °C, and concentrations of  $10^{-2}$  M for Mn<sup>2+</sup>,  $1.18 \times 10^{-2}$  M for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and  $1.02$  for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> based on the preparation of the catholyte described below.

#### 2.2 Catholyte and anolyte preparation

For the electrochemical tests, three catholytes were used: freely, Cu<sub>2</sub> catholyte was prepared with 0.27 M of MnSO<sub>4</sub>, 0.91 M of

Paper

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.54 mM of SeO<sub>2</sub> secondly, Cu<sub>2</sub> catholyte was prepared with 0.91 M of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.54 mM of SeO<sub>2</sub> thirdly Cu<sub>2</sub> catholyte was prepared with 0.27 M of MnSO<sub>4</sub> and 0.91 M of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In this way, the supporting electrolyte solution was 0.91 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, while MnSO<sub>4</sub> is the most common salt used for the manganese electro-winning process. Further, SeO<sub>2</sub> is used to inhibit the hydrogen evolution and promote the manganese electrodeposition.<sup>14</sup>

In the case of the anolyte, a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was utilised to provide common cations with catholyte. In both cases, the most appropriate combination of reagents was used as reported in the literature.<sup>15,16</sup> The pH of the catholyte was measured using a Thermo Scientific Orion Star A series potentiometer and an Orion 1110FMMMM pH electrode.

#### 2.3 Materials and electrode preparation

The modified TiRuO<sub>2</sub> electrode was prepared using the Pechini method. Therefore, a precursor polymer solution was employed with 12 mM of citric acid and 10 mM of ethylene glycol, which were mixed and heated to 70 °C on a heating grill before the addition of 2 mM of RuCl<sub>3</sub>. At this point, the mixture was stirred until homogenisation. The ink obtained was applied as a coating on the Ti plate, which had previously been treated in a pure hydrochloric acid bath for 15 minutes to strip the surface and provide a rough texture. There was also a subsequent bath of concentrated nitric acid to clean the surface. Once coated, the plate was subjected to a sintering process with a heating ramp at 5 °C min<sup>-1</sup> until a temperature of 500 °C was achieved; it was kept at this temperature for five hours to obtain the final RuO<sub>2</sub> coating. On the other hand, an unmodified Ti plate was used as the catholyte before each experiment; the electrode surface was mechanically polished to a mirror finish with silicon carbide sandpaper (1500 and 15000).

#### 2.4 Ion exchange membranes

The membranes evaluated in the present work – both anionic and cationic – were Neosepta AMX and AMI 7001s. AMX has a PVDF backbone, an ion exchange capacity of 1.4–1.7 meq g<sup>-1</sup>, a thickness of 0.32–0.41 mm and a resistivity of 20–35 Ω cm<sup>2</sup>. AMI also has a PVDF backbone, with an ion exchange capacity of 1.2–1.6 meq g<sup>-1</sup>, a thickness of 0.43 ± 0.035 mm, and a resistivity of 40–12 Ω cm<sup>2</sup>. Both membranes were activated via immersion in 5% sodium chloride solution for one day. Having been stored in this solution, they were then rinsed with deionised water for use. Although both membranes have similar properties, resistivity and thickness are different for each membrane. Both properties have the potential of affecting the overpotential at which some reactions are carried out.

#### 2.5 Electrochemical experiments

For all experiments, a typical three-electrode electrochemical cell glass with separate compartments was employed. The Ti electrode was placed in the cathodic compartment, maintaining an electroactive area of 20 cm<sup>2</sup> and a Saturated Calomel Electrode as reference (SCE, E = -0.242 V vs. SHE); in contrast, the modified TiRuO<sub>2</sub> electrode was used on the anodic side. The

solutions utilised were the catholyte and anolyte in their respective compartments (see scheme in Fig. 1).

Cyclic voltammetry studies of both membranes were performed using a Princeton Applied Research 263A1 potentiostat/galvanostat controlled by PowerSuite 3.0.08 software (in a bias potentials range of  $-2.00$  to  $0.3$  V vs. SCE) with a sweep speed of 25 mV s<sup>-1</sup>. Chronopotentiometric tests of 120 seconds were conducted with the same electrochemical arrangement. The times managed in these tests were designed to identify the electrochemical reactions developed on the electrode in contact with the solution, as well as identify the formation of precipitable metallic deposit. This because the process is controlled by the transfer of charge and not mass; an ideal condition when operating in a galvanostatic way to identify reaction processes.

#### 2.6 Characterization of deposits and precipitates

The surface morphological characterization of the deposits obtained on the electrodes was carried out by JEOL scanning electron microscope (SEM), model 6300 at 100 × and 30 kV. X-ray diffraction (XRD) was carried out on the deposits and precipitates obtained using an Equinox 2000 X-ray diffractometer (Pan), which uses a monochromatic Cu Kα radiation (λ = 1.5406 Å), produced at 30 kV and 20 mA, to identify the manganese, selenium and sulphur species present. The chemical composition of deposits and precipitates generated was determined by inductive coupled plasma (ICP).

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Thermodynamic study of Mn species

The Pourbaix diagrams in Fig. 2 demonstrate the chemical equilibrium for manganese species considering the concentrations of the ions in the synthetic catholyte (1.82 M for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1.18 M for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and 0.27 M for Mn<sup>2+</sup> at a standard temperature of 25 °C. The diagram has a green line that indicates the initial pH of the catholyte (pH 4).

According to Fig. 2, the reduction to metallic manganese should begin at  $-1.3$  V vs. SHE (corresponding to  $-1.442$  V vs. SCE) at pH 4. Meanwhile, in these pH conditions, the evolution of hydrogen should start at  $-0.240$  V vs. SHE (corresponding to  $-0.482$  V vs. SCE); therefore, the presence of this concomitant process can be assumed during the deposition of metallic manganese.

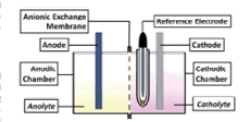


Fig. 1 Schematic view of the electrochemical system employed.

RSC Advances

View Article Online  
Paper

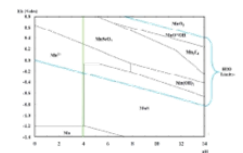


Fig. 2 Pourbaix diagram for the catholyte for manganese species.

#### 3.2 Electrochemical study

To demonstrate the electrochemical processes related to manganese deposition and the reduction of the electrolyte medium (including selenium and sulphate derived species), cyclic voltammetry was performed in a bias potentials range of 0.30 to  $-1.5$  V vs. SCE. The potential scan was initiated in a negative direction at 25 mV s<sup>-1</sup> using one catholyte without Mn ions (Cu<sub>1</sub>), one with Mn ions (Cu<sub>2</sub>), and one without selenium (Cu<sub>3</sub>). All experiments took place in an electrochemical membrane reactor with a Ti catholyte and a TiRuO<sub>2</sub> anode. Fig. 3 shows the voltammograms produced by using the AMX (curve a) and AMI (curve b) membranes with Cu<sub>1</sub> (Fig. 3A), Cu<sub>2</sub> (Fig. 3B) solutions, and Cu<sub>3</sub> (Fig. 3C), respectively.

As shown in the voltammograms in Fig. 3A (curves a and b), there are three reduction processes (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub>) before the hydrogen evolution (H<sub>2</sub>). Therefore, the massive hydrogen evolution (H<sub>2</sub>) is clearly associated with the characteristic increase in cathodic current density. Curves a and b in Fig. 3B reveal an additional reduction process (R<sub>4</sub>), that develops before hydrogen evolution (H<sub>2</sub>), while in Fig. 3C (curves a and b) only a reduction process (R<sub>5</sub>) was observed before the hydrogen evolution (H<sub>2</sub>).

The three initial processes (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub>) start at the same overpotentials (approximately  $-0.1$ ,  $-0.306$ , and  $-0.900$  V vs. SCE, respectively) but Cu<sub>2</sub> and Cu<sub>3</sub> while with solution Cu<sub>1</sub> these processes were not observed. Due to this, the initial reduction processes (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>) were attributable to the reduction of selenium and sulphur species. Moreover, this fact also shows that the selenium reduction process facilitates the electrochemical reduction of sulphate to sulphite. The reduction process (R<sub>4</sub>) observed at  $-1.41$  V vs. SCE in Fig. 3B and C can be attributed to the manganese deposition on the catholyte surface. The hydrogen evolution (H<sub>2</sub>) with Cu<sub>1</sub> and Cu<sub>2</sub> solutions (Fig. 3B and C) was consequently developed at a higher reduction overpotentials ( $-1.220$  and  $-1.312$  V vs. SCE) in comparison to the Cu<sub>3</sub> solution at catholyte ( $-0.906$  V vs. SCE), attributable to the reduction of Mn<sup>2+</sup> ions (R<sub>5</sub>) on the cathode.

When comparing the current density data obtained using the Cu<sub>1</sub>, Cu<sub>2</sub> solutions, process R<sub>5</sub> achieves a lower current

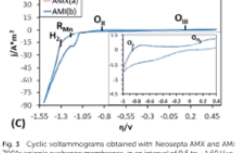
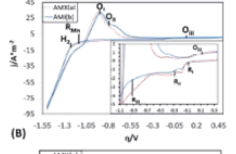
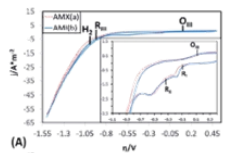


Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained with Neosepta AMX (a) and AMI 7001s anionic exchange membranes, in an interval of 0.5 to  $-1.50$  V vs. SCE, at a sweep speed of 25 mV s<sup>-1</sup>, using Cu<sub>1</sub> (A), Cu<sub>2</sub> (B) and Cu<sub>3</sub> (C) solutions as the catholyte.

density with the Cu<sub>3</sub> solution ( $2.17 \times 10^{-3}$  A m<sup>-2</sup> with Cu<sub>1</sub> vs.  $1.50 \times 10^{-3}$  A m<sup>-2</sup> with Cu<sub>3</sub>) which was attributable to a modifying effect of Mn<sup>2+</sup> ions on the catholyte interface. However, it was also observed that for R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> processes the current density using the AMX (curve a) and AMI (curve b) membranes in CF is like, but that in Cu<sub>3</sub> is different. This fact was attributed to the effect of the variation of Mn<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, as well as to a difference in the ion exchange capacity between both membranes and their thickness, which generate a small decrease in current when modifying the resistance of the solution. Furthermore, the hydrogen evolution (H<sub>2</sub>) and Mn<sup>2+</sup> ions reduction (R<sub>5</sub>)

Paper

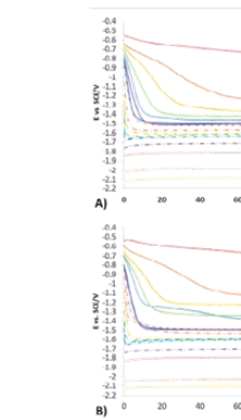


Fig. 4 Galvanostatic transients obtained from a system with Ti catholyte and TiRuO<sub>2</sub> anode in Cu<sub>1</sub> solution, in a range of  $-0.5$  to  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , for 120 s using the Neosepta AMX (a) and AMI 7001s membranes (b).

developed consecutively, resulting in a higher current density at the end of the cathodic sweep ( $100 \text{ A m}^{-2}$ ) in comparison with the Cu<sub>2</sub> solution ( $40 \text{ A m}^{-2}$ ), where only the hydrogen evolution occurs. In the case of Cu<sub>3</sub> solution, similar current density that Cu<sub>1</sub> solution was achieved ( $80 \text{ A m}^{-2}$ ).

On the other hand, during the anodic scan a single oxidation process (O<sub>1</sub>) can be observed at 0.13 V vs. SCE with Cu<sub>1</sub> solution (see inset of Fig. 3A, curves a and b). Meanwhile, with Cu<sub>2</sub> solution (Fig. 3B, curves a and b), two consecutive oxidation processes are evident (O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub>) beginning at  $-1.25$  and  $-0.80$  V vs. SCE, respectively. These were not observed with Cu<sub>3</sub> solution. In this way, these processes can be attributed to the oxidation of reduced Mn species in catholyte scanning. Likewise, with Cu<sub>2</sub> solution the oxidation process, O<sub>2</sub> achieves a lower current density ( $0.5 \text{ A m}^{-2}$ ) in comparison with Cu<sub>1</sub>

solution ( $17 \text{ A m}^{-2}$ ), see inset of Fig. 3A, curves a and b. Thus, this indicating that the presence of selenium in the catholyte promotes the manganese reduction and delays the hydrogen evolution.

A third, scarcely visible oxidation process (O<sub>3</sub>) is also evident at 0.13 V vs. SCE (see inset of Fig. 3B and C, curves a and b), which coincides with the O<sub>1</sub> process from the Cu<sub>1</sub> and Cu<sub>2</sub> solutions. The presence of this process with the three catholytes (Cu<sub>1</sub>, Cu<sub>2</sub>, and Cu<sub>3</sub>) is attributable to the oxidation of Mn<sup>2+</sup> or selenite (Se<sup>3+</sup>) ions to Mn<sup>3+</sup> or selenate (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ions, as appropriate to the composition of the catholyte.

It is important to mention that the anion exchange membranes used (AMX and AMI) do not affect greatly the electrochemical potentials of the reduction and oxidation

25544 | RSC Adv., 2021, 11, 25542–25550

© 2021 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

© 2021 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

RSC Adv., 2021, 11, 25542–25550 | 25545

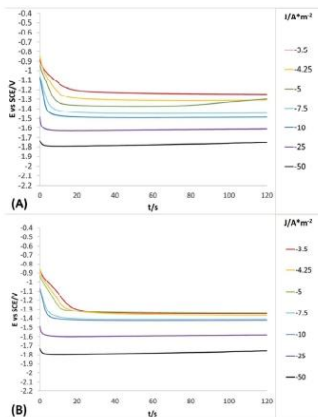


Fig. 5 Galvanostatic transients obtained from a system with Ti cathode and TiRuO<sub>2</sub> anode in Cu<sub>2</sub> solution, in a range of  $-0.5$  to  $-100$  A m<sup>-2</sup>, for 120 s using the Neosepta AMX (A) and AMI 7001s (B) membranes.

processes developed in the Cu<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub> or Cu<sub>2</sub> solution, since they begin at a similar overpotential. In order to obtain more detailed information about the behaviour of the reduction processes developed in manganese sulphate solutions (Cu<sub>2</sub>), chronopotentiometric studies were performed in the range of  $-0.5$  to  $-100$  A m<sup>-2</sup> with the two anionic membranes (Neosepta AMX and AMI 7001s) and the Cu<sub>2</sub> solution. Fig. 4 shows the galvanostatic transients obtained by using the Neosepta AMX (Fig. 4A) and AMI 7001s (Fig. 4B) membranes in the Cu<sub>2</sub> solution inside an electrochemical membrane reactor with a Ti cathode and a TiRuO<sub>2</sub> DSA. It can be observed that by gradually increasing the cathodic current, the reduction potential also increases. Moreover, the galvanostatic transients obtained at  $-0.5$  A m<sup>-2</sup> have a constant slope;

this indicates a single reduction process that does not generate visible changes in the solution on the surface of the electrodes. By increasing the current density from  $-1$  to  $-3.5$  A m<sup>-2</sup>, galvanostatic transients have two steps: the first is a slope related to the same reduction process developed when imposing  $-0.5$  A m<sup>-2</sup>, and the second is a plateau attributable to a cathodic reaction, which involves the formation of orange colloids around the electrode. Experimentally, more orange colloids are generated when the cathodic current density is increased. Minimal changes were observed in the potentials response from  $-3.5$  to  $-5$  A m<sup>-2</sup>, while the number of plateaus and their slope remain virtually identical. It is therefore evident that the colloids generated remain constant as the current densities become more cathodic.

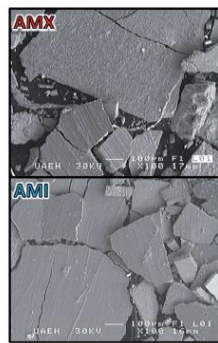


Fig. 6 SEM images of the metallic deposit on Ti electrode surface at 100 $\times$  and 30 k $\times$ , employing the AMX and AMI membranes.

From  $-5$  to  $-12.5$  A m<sup>-2</sup>, the first step has a steeper slope while the plateau of the second step reaches higher reduction potentials as the cathodic current density increases. Experimentally, the formation of colloids visibly increases at higher cathodic current densities. Thus, the significant changes in the potential response are attributable to modifications on the surface of the electrode. From  $-12.5$  to  $-17.5$  A m<sup>-2</sup>, minimum changes in the potential response can be observed.

Nonetheless, between  $-25$  and  $-50$  A m<sup>-2</sup> (Fig. 4A and B) the formation of a previsible metallic deposit on the cathode surface can be observed; this is related to the manganese reduction and is accompanied by the absence of colloids. From  $-7.5$  A m<sup>-2</sup> there is a greater increase in the potential response attributable to the beginning of a massive hydrogen evolution. At the same time, the amount of metallic deposit increases and no colloids are present.

With the purpose of a better understanding of the concomitant reduction processes developed in the solution, chronopotentiometric studies were performed in the range of  $-3.5$  to  $-50$  A m<sup>-2</sup> with the two anionic membranes (Neosepta AMX and AMI 7001s) and the Cu<sub>2</sub> solution. Fig. 5 shows the galvanostatic transients obtained by using the Neosepta AMX (Fig. 5A)

and AMI 7001s (Fig. 5B) membranes in the Cu<sub>2</sub> solution inside of electrochemical system used.

It can be observed (in Fig. 5A and B) that between  $-3.5$  to  $-5$  and  $-5$  to  $-10$  A m<sup>-2</sup> the behaviour of the galvanostatic transients is like the observed at the same intervals in Fig. 4A and B; thus, indicating that the reduction processes developed (reduction of selenium or sulphur species) are not affected by the presence of Mn<sup>2+</sup> ions on the solution. Between  $-25$  and  $-50$  A m<sup>-2</sup>, the massive hydrogen evolution is observed along with an increase of the colloids generated. At the same time, the galvanostatic transients obtained reveal a change in slope in the first seconds of the experiment, indicating the rapid consumption of a species and later the beginning of a continuous reaction (the evolution of hydrogen); this contrasts with the galvanostatic transients obtained when using the Cu<sub>2</sub> solution (Fig. 4A and B), where only a slope is observed between the same current densities (related to the manganese reduction).

The solid products obtained during the chronopotentiometry studies in the Cu<sub>2</sub> solution were characterised by SEM, XRD spectroscopy and ICP, allowing us to understand the electrochemical reduction reactions developed on the cathode.

### 3.3 Characterisation of colloids and metallic deposits

Fig. 6 shows the images obtained by SEM of the metallic deposit generated on electrode when imposing  $-30$  A m<sup>-2</sup> with the Cu<sub>2</sub> solution and AMX and AMI membranes. The SEM images show a compact, flat and brittle deposit adhered on the electrode. The presence of some cracks was also observed. Likely due to the evolution of hydrogen generated on the electrode surface.

Fig. 7A and B show the deconvolution of the XRD patterns obtained on the orange colloids produced at  $-15$  A m<sup>-2</sup> with AMI and AMX membranes, while Fig. 7C and D show the XRD patterns obtained on the metallic deposits generated at  $-50$  A m<sup>-2</sup> with AMI and AMX membranes. In the former, the presence of cyclooctaselenium (JCPDS card number 419199) and  $\beta$ -sulphur (JCPDS card number 909089) is evident. The results obtained by ICP indicate that the weight percentage composition of colloids is 88% selenium and 2% sulphur; thus, there is a clear reduction of these two elements from the cathode. As demonstrated in Fig. 2, the absence of manganese species within the composition of colloids is attributable to the behaviour of the manganese ions at pH 4.

In contrast, XRD patterns of Fig. 7C and D show the presence of  $\alpha$ -manganese (JCPDS card number 901108) on the metallic deposit, while the ICP analysis indicates a composition of 99.65% manganese, 0.375% sulphur, and 0.173% selenium. The combination and phase of the metallic deposit are associated with the selenium reduction process, as well as its promotive effect on the formation of the  $\alpha$ -manganese.<sup>26</sup>

### 3.4 Reaction mechanism

The presence of selenium on the colloids is attributable to the reduction of hydrogen selenite ions (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) to elemental selenium and a posterior partial dissolution to selenide ions

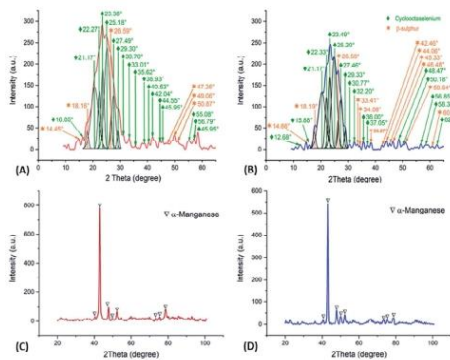
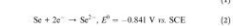
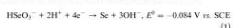


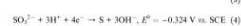
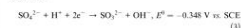
Fig. 7 XRD patterns obtained on the orange colloids (deconvoluted) and metallic deposits, employing AMX (A, C) and AMI (B, D) membranes.

(Se<sup>2-</sup>)<sup>26,27</sup> Previous research has proposed that the selenium reduction from HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> requires water (H<sub>2</sub>O) due to the high local pH at the cathode surface achieved by the hydrogen evolution.<sup>28,29</sup> However, hydrogen evolution was not observed during the chronopotentiometric studies with AMI or AMX when current densities between  $-1$  and  $-17.5$  A m<sup>-2</sup> were imposed. Thus, the proposed mechanism for hydrogen selenite reduction can be described by the following reactions:

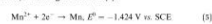


Consequently, reduction processes R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> (as presented in Fig. 3) are related to reactions (1) and (2), respectively due to the proximity of the experimental overpotentials of the electrochemical processes with the standard potentials of the proposed reactions. Indeed, reaction (2) is also associated with the behaviour observed between  $-3.5$  and  $-5$  A m<sup>-2</sup> due to the impact of the dissolution of the elemental selenium on the electrode surface.

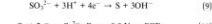
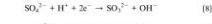
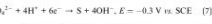
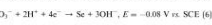
The reduction process R<sub>3</sub> (Fig. 3A and B) is related to the electrochemical reduction of sulphate to sulphur since this process requires a reaction mechanism in which the first reaction step is the electrochemical reduction of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.<sup>30</sup> Bancroft and Maggioni<sup>31</sup> established the impossibility of the sulphate ions reduction from aqueous solutions because the energy level of the process is higher than the energy level of the hydrogen evolution. However, the elemental selenium inhibits the hydrogen evolution even after the reaction (2) because the remaining selenium does not react. The reduction of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to S is therefore possible in Cu<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub> solutions according to reactions (3) and (4). At the same time, both reactions are related to the reduction process R<sub>3</sub> due to the similarities between the experimental overpotentials and the standard potentials:



The composition of metallic deposits confirms that the R<sub>3a</sub> process detailed within Fig. 3B is related to the manganese deposition, according to reaction (5).



The massive hydrogen evolution observed above  $-75$  A m<sup>-2</sup> is associated with the increased manganese deposition rate.<sup>26</sup> Based on the overpotentials of the reduction processes and the standard potentials E<sup>0</sup> of the related electrochemical reactions, the following sequence for the reaction mechanism is proposed:



## 4 Conclusions

This study has demonstrated that the selenium reduction process facilitates the electrochemical reduction of sulphates to sulphur. Firstly, in the reaction mechanism, the selenium is reduced from hydrogen selenite (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) at  $-0.08$  V vs. SCE; subsequently, the effect of the elemental selenium on the hydrogen evolution enables the sulphate ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) electrochemical reduction to sulphites (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and then to elemental sulphur at 0.3 V vs. SCE, and finally, the elemental selenium is reduced to selenide ions (Se<sup>2-</sup>) at 0.9 V vs. SCE. The same process can be observed when current densities lower than 17.5 A m<sup>-2</sup> are applied. A further important finding is that the reduction of Mn<sup>2+</sup> ions begins at  $-1.14$  V vs. SCE. The reduction of Mn<sup>2+</sup> to its metallic form from sulphated solutions, with a minimum interference of reactions or parasitic species, is carried out when current densities between  $-25$  and  $-50$  A m<sup>-2</sup> are applied. Higher cathodic current densities than  $-50$  A m<sup>-2</sup> cause the incidence of hydrogen evolution as a coupled reaction in the manganese deposition. A final point worth noting is that the anionic membranes (Neosepta AMX and AMI 7001s) have no significant effect on the electrochemical behaviour of the reduction mechanism proposed.

### Author contributions

The Dr Victor Esteban Reyes contributed with the project administration and methodology of the research. The Master Quirín Luis Reyes Morales contributed with the realization of the research. The Dr José Ángel Cobos Murcia contributed with the conceptualization of the research and the analysis of Estrada contributed with the validation of the research. The Dr

Gustavo Urbano Reyes contributed with the writing - review & editing of the research. The Dr Miguel Pérez Labra contributed with the formal analysis of the research.

### Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgements

The authors are grateful to CONACYT (México) and UAMH for the scholarship and the Gásteros program financing received.

### References

- S. K. Padhy, B. C. Tripathy and A. Alifanati, *Chem. Metall.*, 2016, 55(4), 429-437.
- R. P. Ferrando, S. S. Caballero, J. E. C. Amorós and M. A. S. Carrión, *IC Technol.*, 2012, 1(1), 1.
- J. Huang, Z. Wang, M. Hou, X. Dong, Y. Liu, Y. Wang and Y. Xia, *Nat. Commun.*, 2018, 9(1), 1.
- R. D. Peacor and R. D. Kennett, *The Chemistry of Manganese*, Technica and Elsevier, New York, USA, 1st edn, 1975.
- G. Agladini, N. Gogishvili, N. Kozova and I. Zaridze, *Bull. Georgian Natl. Acad. Sci.*, 2008, 2(4), 89-90.
- J. C. Rojas-Montes, R. Pérez-García and A. Uribe-Salas, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 161, D67-D72.
- A. A. Bada, I. Bratimov, F. A. Adokola, R. B. Bala, M. K. Gholsh, A. R. Shelli and I. O. Folorunso, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 2014, 2(1), 230.
- A. Sultans, E. Griskovits, K. Kamininina and N. Zmudnitskaya, *Hydrometallurgy*, 2013, 137, 33-37.
- J. Lu, D. Dreisinger and T. Glöck, *Hydrometallurgy*, 2016, 164, 45-53.
- H. H. Ojeda and W. B. Ewald, *ECV Trans.*, 1936, 69(1), 507-584.
- D. Schlögl and J. D. Prater, *J. Electrochem. Soc.*, 1948, 94(2), 58-73.
- P. Bica, I. C. Popescu, M. Urdil and I. Oniga, *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1-2), 149-156.
- P. Díaz-Arístiz, R. Astaño-López, Y. Meas, R. Onega, E. Chalner, P. Oñil and G. Trejo, *Electrochim. Acta*, 2006, 51(21), 4303-4304.
- J. K. Chang, C. H. Huang, W. T. Tshi, M. J. Deng, I. W. Sun and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, 2008, 53(11), 4447-4453.
- Q. Wei, X. Ren, J. Du, S. Wei and S. Fu, *Miner. Eng.*, 2010, 23(7), 576-586.
- L. Ding, X. Fan, J. Du, Z. Liu and C. Tao, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, 130, 34-41.
- J. Lu, D. Dreisinger and T. Glöck, *Hydrometallurgy*, 2015, 164, 45-53.
- J. R. Xue, H. Zhong, S. Wang, C. X. Li and F. P. Wu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, 20(4), 1126-1127.
- J. Xie, S. Wang, H. Zhong, C. Li and F. W. Hydrometallurgy, 2013, 140, 115-122.
- J. C. Rojas-Montes, R. Pérez-García, A. Uribe-Salas, S. Bello-Trujillo, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, 803, 65-71.

# Publicación indexada: The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solution.

RSC Advances

PAPER

Check for updates

View Article Online

DOI: 10.1039/c3ra23773h

Received 29th April 2012

Accepted 29th May 2012

DOI: 10.1039/c3ra23773h

ra3c19c-advances

## The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solutions

Q. L. Reyes-Morales,<sup>a</sup> V. E. Reyes-Cruz,<sup>a</sup> A. Trujillo Estrada,<sup>a</sup> J. A. Cobos-Murcia,<sup>b</sup> G. Urbano Reyes,<sup>c</sup> M. Pérez Labra,<sup>a</sup> A. Manzo Robledo,<sup>c</sup> S. Vázquez Bautista<sup>d</sup> and E. Ramírez Meriñes<sup>e</sup>

The effect of two different anionic membranes on manganese deposition was studied in a two-compartment electrochemical reactor with a titanium cathode and a dimensionally stable RuO<sub>2</sub>/Ti anode. Chronopotentiometry, ICP-OES, XRD and elemental mapping were used to understand the changes in concentration and characteristics of the metallic deposition at different current densities with the anionic membranes AMI 7001s and Neosepta AMX. The results demonstrate that AMI reduces more manganese than AMX below  $-100 \text{ A m}^{-2}$  generating more metallic deposits but also more low-solubility manganese by products, whereas both membranes exhibited similar behaviours above  $-100 \text{ A m}^{-2}$  reaching the maximum current efficiency (53%) at  $-200 \text{ A m}^{-2}$ . It was also observed that membranes have a significant effect on sulphate consumption since they are anions.

### 1. Introduction

High-purity metallic manganese (~99.9%) has a wide range of industrial applications, mainly as an anti-corrosive element, purifier and stabilizer in the manufacture of common steels, advanced high-strength steels (AHSS) and non-ferrous alloys.<sup>1,2</sup> Also, it is especially useful in the manufacture of alkaline batteries, new generation lithium-ion batteries and other widely used chemical reagents requiring controlled purity.<sup>3</sup>

The growing demand and quality required for metallic manganese favour electroplating as the main method for its production.<sup>4,5</sup> Typically, electroplating of manganese from sulphate solutions is performed to improve the process efficiency, as this type of electrolyte ensures uniform and stable deposition.<sup>6,7</sup> An additional advantage of these solutions is achieving electrolytic manganese metal (EMM) in a minimal number of steps since manganese is extracted from minerals in the form of sulphates.<sup>8</sup> However, this process consumes large

amounts of energy as the electrodeposition of manganese requires an overpotential more cathodic than  $-1.18 \text{ V}$  vs SHE owing to its high electroactivity, which induces the generation of large amounts of hydrogen gas (H<sub>2</sub>).<sup>9,10</sup> Consequently, most of the research efforts to date have focused on additives that improve current distribution, reduce the influence of hydrogen evolution, and promote and benefit manganese deposition. Additionally, the effects of temperature, agitation, pH and manganese concentration on improving the electrodeposition process have been investigated.<sup>11–15</sup>

Given the characteristics of manganese, membrane electroplating is commonly performed in two-compartment electrochemical reactors separated by permeable polymeric diaphragms to retain the manganese on the cathode side.<sup>16</sup> However, anion exchange membranes can improve the efficiency of the electroplating process by effectively retaining the Mn<sup>2+</sup> ions on the cathode side.<sup>17</sup> These membranes can affect the movement of ions, the reaction speed of the species in the electrolyte and the energy performance of the electrochemical system.<sup>18</sup>

Nevertheless, there is a lack of studies addressing the effects of anionic membranes with different properties on the manganese deposition process. In this context, AMI 7001s (AMI) and Neosepta AMX (AMX) anionic exchange membranes have similar properties of interest for manganese electroplating.<sup>19</sup> Hence, in the present work, the effects of these membranes on the manganese deposition, the secondary electrochemical processes and the current efficiency of the process are evaluated.

<sup>a</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente, Carr. Pachuca-Tlaxiaco km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. E-mail: qmorales@uaeh.mx

<sup>b</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Instituto de Geología, Av. Ingenieros Sur 1482, Cd. Chilitán construcciones, deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, DF, 06940, México

<sup>c</sup>Instituto Politécnico Nacional, División Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Edificio N° 2, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Calles Linderoes, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, DF, 07738, México

<sup>d</sup>Universidad Interamericana, Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos, Prolongación Paseo de la Reforma 400, Colonia de Santa Fe, 07258, Ciudad de México, México

© 2012 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

RSC Adv., 2012, 12, 17661–17674 | 17661

RSC Advances

### 2. Experimental

#### 2.1 Electrolytes

All experiments were performed using a catholyte containing 0.27 M MnSO<sub>4</sub> as the source of Mn<sup>2+</sup> ions, 0.91 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a stabilising agent and 5.4 × 10<sup>-4</sup> M SiO<sub>2</sub> as a hydrogen evolution inhibitor. A 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was utilised as the anolyte to provide common ions between both electrolytes.<sup>20,21</sup>

#### 2.2 Electrode preparation

A Ti/RuO<sub>2</sub> dimensionally stable anode (DSA) was used as the anode/counter electrode. The DSA electrode was prepared by the method described by González et al.<sup>22</sup> Subsequently, the coated plate was sintered with a heating ramp at 5 °C min<sup>-1</sup> until a temperature of 500 °C was achieved and this temperature was maintained for 5 hours to obtain the final RuO<sub>2</sub> coating. A Ti plate mechanically polished to a mirror finish was used as the cathode/working electrode. The surface of the cathode was sanded with silicon carbide sandpaper 1200 and 1500 and rinsed with abundant deionised water before each experiment.

#### 2.3 Ion exchange membranes

The two anion exchange membranes evaluated were Neosepta AMX and AMI 7001s and the individual properties of each membrane are provided in Table 1.<sup>23,24</sup>

#### 2.4 Electrochemical experiments

All experiments were performed in a two-compartment electrochemical reactor with a three-electrode arrangement (Fig. 1). The Ti electrode was placed in the cathode compartment maintaining an electroactive area of 38 cm<sup>2</sup>, as well as a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode and the DSA electrode was used in the anodic compartment. Both electrodes were placed at a distance of 1 cm from the ion-exchange membrane.

Electrolysis tests were performed using a Princeton Applied Research 263A/B potentiostat/galvanostat controlled by PowerSuite 3.0.08 software over 120 minutes, applying current densities between  $-5$  and  $-400 \text{ A m}^{-2}$ .

Table 1 Specifications of AMI 7001s and Neosepta AMX anion exchange membranes<sup>a</sup>

Anion exchange membrane	AMI 7001s	Neosepta AMX
Structure	PSF/BS	PSF/BS
Ion exchange capability [meq g <sup>-1</sup> ]	1.3 ± 0.1	1.5 ± 0.15
Thickness [mm]	0.4 ± 0.025	0.5 ± 0.03
Electrical resistance [Ω cm <sup>2</sup> ]	~80	27.5 ± 7.5
Exchange ion	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Functional group	Quaternary ammonium	Quaternary ammonium
Thermal stability [°C]	90	80

<sup>a</sup> Both membranes were stored and activated in a 5% sodium chloride solution for one day, then rinsed with deionised water before use.

17662 | RSC Adv., 2012, 12, 17661–17674

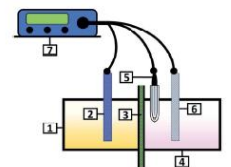


Fig. 1 Schematic representation of the electrochemical system: (1) anion compartment, (2) DSA/counter electrode, (3) anion exchange membrane, (4) catholyte compartment, (5) SCE reference electrode, (6) titanium cathode/working electrode, and (7) Princeton Applied Research 263 A potentiostat/galvanostat.

#### 2.5 Characterisation of deposits and solutions

The morphological, superficial and elemental characterisation of the manganese deposits was conducted using a Hitachi model S3350 scanning electron microscope (SEM) and a Quantax 200 X-ray energy dispersive spectrometer. The X-ray diffraction (XRD) study of the deposits was performed using an Rigaku 2000 X-ray diffractometer (line) with monochromated Cu Kα radiation (λ = 1.5406 Å) produced at 30 kV and 20 mA. The purity of the manganese and the concentration of the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions in the solutions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).

#### 2.6 Current efficiency

The amount of manganese obtained at the different current densities was evaluated via the current efficiency of the process, calculated using eqn (1):

$$\eta_c = \frac{m_{\text{Mn}}}{z F Q} \times 100 \quad (1)$$

where  $\eta_c$  is the current efficiency,  $z$  is the purity of the deposit,  $m_{\text{Mn}}$  is the mass of manganese recovered in the electrolysis process,  $z$  is the number of electrons involved in the

Paper

RSC Advances

RSC Advances

Paper

electrodeposition reaction,  $F$  is the Faraday constant,  $M_{\text{Mn}}$  is the atomic mass of manganese,  $i$  is the imposed current and  $t$  is the electrolysis time.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Electrolysis tests

Fig. 2A and B show the galvanostatic transients obtained using the AMI 7001s and Neosepta AMX membranes, respectively, within a two-compartment electrochemical reactor. The catholyte, anolyte, Ti cathode and Ti/DSA, DSA were placed in their respective compartments. It was observed that upon increasing the cathodic current densities, the reduction potentials also tended to increase with both membranes. However, there was a variation in the potential response between the two membranes depending on the current density and the electrolysis time.

The most evident differences between the potential responses obtained with AMI and AMX were observed at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ , and  $-40 \text{ A m}^{-2}$ . Fig. 2A shows four plateaus at  $-5 \text{ A m}^{-2}$  with AMI, each one with a less cathodic potential than the previous one, which is attributable to changes in the surface of the cathode and the consumption of the reacting species at this current density. When the current density reaches  $-10 \text{ A m}^{-2}$ ,

a single slope is revealed, indicating the transformation of species by a single reaction. In both cases, only red-orange colloids are observed suspended in the catholyte, with the amount of colloids increasing with the electrolysis time and the applied current density. At  $-20$ ,  $-30$ , and  $-40 \text{ A m}^{-2}$ , the galvanostatic transients show insignificant changes and it is possible to obtain a metallic deposit on the surface of the electrode.

Fig. 2B shows two slopes at  $-5$  and  $-10 \text{ A m}^{-2}$  using AMX; the first change in the slope is observed in the first 5 minutes at  $-5 \text{ A m}^{-2}$ , while the first change in the slope begins at a more cathodic potential of 2 minutes for  $-10 \text{ A m}^{-2}$ . Subsequently, the second change in the slope developed similarly for both current densities, reaching practically the same potential but with the formation of a red-orange colloid. This behaviour indicates the alteration of the electrode surface in the first few minutes, a process that accelerates and changes as the current density becomes more cathodic and leads to a secondary process that is not dependent on the current density.

Fig. 2B shows that at  $-20 \text{ A m}^{-2}$ , more colloids are observed than at less cathodic current densities with AMX. The galvanostatic transients reveal a slope in the first 20 minutes of the electrolysis, followed by a second slope between 20 and 60 minutes and a plateau that develops continuously for the next 60 minutes. This behaviour evidences an initial alteration of the electrode surface that results in a single process after 60 minutes.

At  $-30 \text{ A m}^{-2}$ , Fig. 2B shows that with AMX, the galvanostatic transient takes an irregular shape; simultaneously, the amount of colloid observed was more substantial than in previous cases. These characteristics were attributable to the unstable manganese deposition after 35 minutes of electrolysis. It is assumed that the metallic manganese was constantly dissolved and redeposited, producing variations over the electrode surface and in the potential response.

From  $-40 \text{ A m}^{-2}$ , the galvanostatic transients in Fig. 2A and B are similar for both membranes. However, at  $-40$ ,  $-50$  and  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , the potential response was more cathodic with AMI than with AMX. In addition, the deposits generated with the AMI membrane were more uniform on the cathode surface than with AMX. Hydrogen evolution, colloids and manganese deposition were observed simultaneously with both membranes. At this point, it is important to mention that at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ , and  $-50 \text{ A m}^{-2}$ , the generation of colloids is lower with the naked eye with AMX.

At  $-200$  and  $-400 \text{ A m}^{-2}$ , Fig. 2B and B show that the potential response is practically the same with both membranes, with similar deposition on the cathode surface. With these two current densities, the amount of colloid decreased, especially at the end of 120 minutes of electrolysis, where colloids were no longer distinguishable in the catholyte.

The metallic manganese obtained and concentration changes in solution during the electrolysis were analysed by gravimetry, XRD, SEM-EDS and ICP-OES to understand the effects of both membranes on the deposition process and concentration changes of the species present in the catholyte and anolyte.

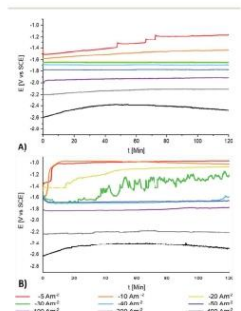


Fig. 2 The galvanostatic transients obtained in the system with a Ti/RuO<sub>2</sub> anode and a Ti cathode in the range of  $-5$  to  $-400 \text{ A m}^{-2}$  for 120 min using (A) AMI 7001s and (B) Neosepta AMX.

© 2012 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

RSC Adv., 2012, 12, 17661–17674 | 17663

#### 3.2 Deposit and concentration changes of Mn<sup>2+</sup>

The amount of manganese deposited after 120 minutes of electrolysis with AMI and AMX is presented in Fig. 3 as a function of the applied current density. The behaviour of the membranes differs at  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ , and  $-100 \text{ A m}^{-2}$ . With the AMI, it is possible to obtain a metallic deposit from  $-20 \text{ A m}^{-2}$ , while for the AMX, the manganese deposit is recovered from  $-40 \text{ A m}^{-2}$ .

Fig. 3 shows that at  $-30$ ,  $-40$ , and  $-50 \text{ A m}^{-2}$ , the deposition increases with a more cathodic current density but there is more manganese deposition with AMI than with AMX. The difference between both membranes decreases at  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , above  $-200 \text{ A m}^{-2}$ , the amount of metallic deposition is practically the same with both membranes.

Fig. 4A and B show the variations in the Mn<sup>2+</sup> concentration in the catholyte over the 120 minutes of electrolysis for AMI and AMX, respectively. The concentration of Mn<sup>2+</sup> ions changes above  $-10 \text{ A m}^{-2}$  for both anionic membranes but more manganese is consumed with AMI 7001s since the final concentration of Mn<sup>2+</sup> ions is 0.22 M with AMI and 0.25 M with AMX. This difference becomes more significant at a current density of  $-50 \text{ A m}^{-2}$ , where the concentrations become 0.074 M with AMI and 0.118 M with AMX. Another important aspect evidenced by Fig. 4A and B is that the consumption of Mn<sup>2+</sup> ions begins at  $-20$  with AMI and  $-40 \text{ A m}^{-2}$  with AMX.

Fig. 4A and B show that at  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , the amount of manganese removed from the catholyte for both membranes is lower than at less cathodic current densities but the amount of metallic manganese recovered on the cathode surface was higher. It is evident that even when the concentration gradient generated with AMI and AMX is less than that observed at  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ , and  $-50 \text{ A m}^{-2}$ , the amount of ionic manganese

removed with AMI is greater than with AMX. Fig. 4A and B evidence that from  $-200 \text{ A m}^{-2}$ , the amount of Mn<sup>2+</sup> removed is similar with both membranes. When comparing Fig. 4A and B with Fig. 3A and B, it is evident that the amount of manganese deposited on the cathode surface differs from the amount of manganese removed from the solution, which is attributable to the formation of manganese compounds with low solubility during the process.

Fig. 5A and B show the percentages of manganese recovered as a deposit, Mn<sup>2+</sup> remaining in the catholyte, and low-solubility manganese compounds obtained at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 \text{ A m}^{-2}$  using AMI 7001s and Neosepta AMX, respectively. Fig. 5A shows that most of the manganese consumed from the catholyte reacts to form by-products at  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ , and  $-50 \text{ A m}^{-2}$  for AMI, whereas this is less significant for AMX (Fig. 5B) at the same current densities.

The formation of low-solubility species in the solution shown in Fig. 5A and B is attributable to the instability of the deposited manganese in current densities lower than  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , a phenomenon reported in other manganese recovery systems.<sup>25</sup> Since manganese has a strong chemical affinity for sulphur and oxygen,<sup>26</sup> the interaction between the deposited manganese and the solution could easily lead to the formation of sulphides or oxides through chemical reactions.

The differences in the amount of manganese by-products generated with both membranes observed in Fig. 5A and B are attributable to their effect on the reduction of Mn<sup>2+</sup> ions. This implies that it is possible to reduce more manganese with AMI than with AMX at current densities lower than  $-100 \text{ A m}^{-2}$ . Nevertheless, most of the deposited manganese will react with the catholyte to generate low-solubility manganese compounds, electrochemically innocuous under these energetic conditions.

Fig. 5A and B show that by increasing the current density to  $-100 \text{ A m}^{-2}$ , the amount of low-solubility manganese by-

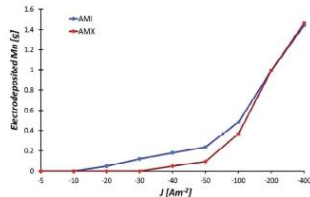


Fig. 3 Mass of manganese deposited with the AMI 7001s and Neosepta AMX anionic membranes after 120 minutes of electrolysis at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 \text{ A m}^{-2}$ .

17664 | RSC Adv., 2012, 12, 17661–17674

© 2012 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

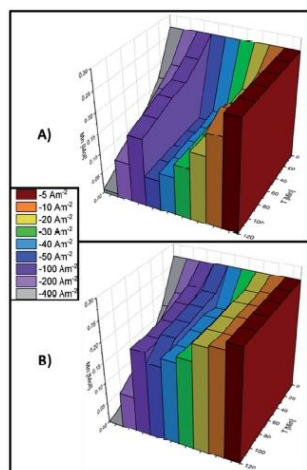


Fig. 4 Variation of  $Mn^{2+}$  concentration in the catholyte throughout the 120 minutes of electrolysis at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 A m^{-2}$  with (A) AMI 7001s and (B) Neosepta AMX.

products is considerably lower with both membranes. However, more manganese is deposited with AMI than AMX, 22.14 and 24.66% respectively. From  $-200 A m^{-2}$ , the amount of manganese by-products is negligible, while the percentage of metallic manganese is practically the same with both membranes.

Fig. 5A and B also show that current densities more cathodic than  $-100 A m^{-2}$  enhance the manganese electrodepositon, while the generation of manganese by-products is considerably lower than at lesser current densities.

It is necessary to understand the process of manganese deposition as the solution and electrode surface change when current densities more cathodic than  $-100 A m^{-2}$  are applied since these energetic conditions impose manganese electro-deposition. Therefore, the changes in  $Mn^{2+}$  concentration on the electrolyte and the amount of manganese deposited at current densities of  $-100$ ,  $-200$  and  $-400 A m^{-2}$  were evaluated at different time intervals. The transformation of the manganese species during the 120 minutes of electrolysis is shown in

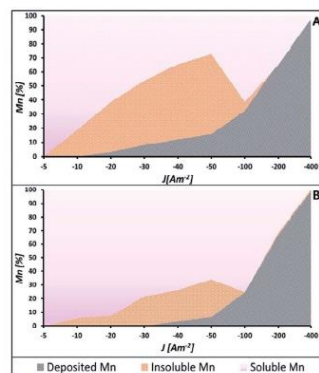


Fig. 5 Different manganese species obtained after 120 minutes of electrolysis at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 A m^{-2}$  with (A) AMI 7001s and (B) Neosepta AMX.

Fig. 6A-C for AMI 7001s and Fig. 6D-F for Neosepta AMX at  $-100$ ,  $-200$  and  $-400 A m^{-2}$ , respectively.

Fig. 6A shows that the manganese deposition increases as the electrolysis time increases at  $-100 A m^{-2}$  with AMI, suggesting that the quantity of manganese deposited increases with a longer electrolysis time than 120 minutes with AMI. In contrast, the maximum deposition is obtained at 96 minutes for AMX and remains unchanged thereafter producing less metallic manganese (Fig. 6D). Most manganese by-products are obtained in the first 24 minutes with both membranes and remain constant at higher electrolysis times for AMI (Fig. 6A) but decrease until consumption at 96 minutes for AMX (Fig. 6D).

After increasing the current density to  $-200 A m^{-2}$ , Fig. 6B and E show that the increase in the deposition is similar with both membranes and remains constant throughout the 120 minutes of electrolysis. At  $-100 A m^{-2}$ , the maximum quantity of manganese by-products is reached at 24 minutes of electrolysis but the quantity decreases until consumption at 120 minutes for both membranes.

At  $-400 A m^{-2}$ , the electrodepositon process consumes the  $Mn^{2+}$  ions in the catholyte at the same rate for both membranes.

However, Fig. 6C shows less generation of manganese by-products for AMI, with the maximum reached at 24 minutes, then decreasing due to consumption after 72 minutes of electrolysis. For AMX, the maximum quantity of by-products is reached at 72 minutes and decreases at 120 minutes of electrolysis (Fig. 6F).

The manganese deposition process is similar for both membranes over 120 minutes of electrolysis. Meanwhile, more manganese by-products are formed with AMI and decrease with increasing electrolysis time, indicating their consumption.

It is of note that although the formation of manganese by-products decreases considerably at current densities more cathodic than  $-100 A m^{-2}$ , there are still produced at  $-100$ ,  $-200$  and  $-400 A m^{-2}$  due to the reactive nature of dissolved manganese and its strong affinity for the sulphate ions in the catholyte. The anolyte and catholyte were analysed at different current densities and stages of electrolysis to understand the

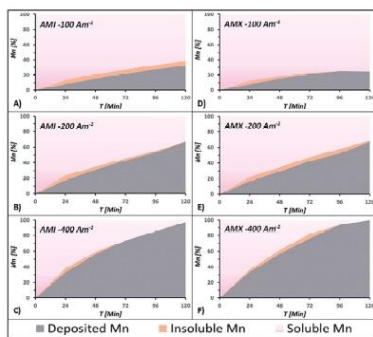


Fig. 6 Different manganese species obtained over the 120 minutes of electrolysis with AMI 7001s at (A)  $-100$ , (B)  $-200$  and (C)  $-400 A m^{-2}$ , and with Neosepta AMX at (D)  $-100$ , (E)  $-200$  and (F)  $-400 A m^{-2}$ .

effect of this interaction and the manganese electrowinning process on the concentration of  $SO_4^{2-}$  ions.

### 3.3 Changes in $SO_4^{2-}$ concentration

The concentration of sulphur related to  $SO_4^{2-}$  ions in the anolyte and catholyte during 120 minutes of electrolysis is shown in Fig. 7A for AMI and Fig. 7B for AMX.

There are variations in the concentrations of  $SO_4^{2-}$  ions at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ , and  $-400 A m^{-2}$  for both membranes, with the highest consumptions of  $SO_4^{2-}$  ions at  $-40 A m^{-2}$  for AMI (Fig. 7A) and lower consumption for AMX at the same range of current densities (Fig. 7B).

There were less significant differences between membranes at  $-100$  and  $-200 A m^{-2}$ , with a lower final concentration for AMX than with AMI at  $-400 A m^{-2}$ . The most significant change in sulphate concentration occurs at  $-50 A m^{-2}$  for AMI (Fig. 7A) and  $-400 A m^{-2}$  for AMX (Fig. 7B).

The most significant concentration change occurs in the initial 24 minutes with all current densities and both membranes (Fig. 7A and B), with only minor changes thereafter due to the redissolution of some of the by-products generated at the beginning of electrolysis.

To better understand the relationship between the consumption of  $Mn^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  ions, it is necessary to compare the concentration changes at the end of the electrolysis time.

Fig. 8 shows the molar concentration gradients for total  $SO_4^{2-}$  ions, the amount of manganese deposited, and manganese by-products generated by the end of the 120 minute electrolysis process at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 A m^{-2}$  with AMI and AMX.

Fig. 8 shows that at  $-5 A m^{-2}$  for both AMI and AMX, the consumption of sulphate develops without metal deposition or manganese by-products being generated due to the influence of selenium on the sulphate reduction.<sup>14</sup>

The behaviour induced by each membrane is different from  $-10 A m^{-2}$  (Fig. 8), with the consumption of sulphate increasing at current densities more anodic than  $-50 A m^{-2}$  and decreasing as the current density becomes more cathodic for AMI. This behaviour coincides with the increased deposition and decreased amount of low-solubility manganese by-products observed after  $-50 A m^{-2}$ .

For AMX, after the sulphate concentration gradient rises at  $-10 A m^{-2}$ , the consumption drops at a current density of  $-30 A m^{-2}$  accompanied by a considerable increase in the generation

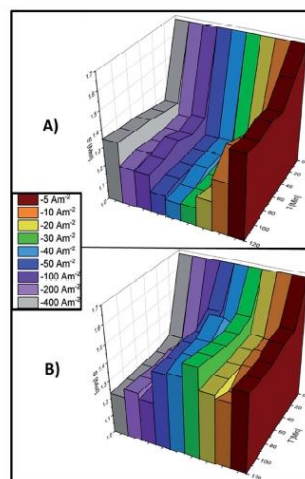


Fig. 7 Changes in total sulphur concentration throughout the 120 minutes of electrolysis at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400 A m^{-2}$  with (A) AMI 7001s and (B) Neosepta AMX.

of manganese by-products (Fig. 8). At  $-30$ ,  $-40$ , and  $-50 A m^{-2}$ , the concentration of sulphates increases while the first metal deposit is observed on the cathode surface and the amount of low-solubility manganese by-products remains constant. From  $-100 A m^{-2}$ , the change in sulphate concentration is less significant than in the previous interval while the manganese deposited on the cathode surface increases considerably and the generation of manganese by-products decreases to be practically negligible.

In general, the influence of both membranes is considerably more significant when the  $SO_4^{2-}$  ions are involved in the process due to the susceptibility of these anions to the selective nature of the membranes and their individual properties (Fig. 8). The deposits obtained at  $-100$ ,  $-100$  and  $-100 A m^{-2}$  with the AMI and AMX membranes were characterized by SEM, elemental mapping by EDX, XRD and ICP, to better understand the effects of the current density and the anionic membranes on the physical and chemical characteristics of the manganese deposit.

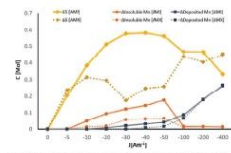


Fig. 8 Changes in manganese and sulphur concentrations with AMI 7001s and Neosepta AMX anionic membranes after 120 minutes of electrolysis at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400$  A  $m^{-2}$ .

#### 3.4 Characterisation of deposited manganese

Fig. 9A shows the SEM images with magnifications of  $\times 270$  and Fig. 9B with magnifications of  $\times 1600$  at 10 kV for the deposit obtained at  $-100$  A  $m^{-2}$  for the AMI 7001s membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 9C and oxygen in Fig. 9D.

Fig. 9A and B show a two-dimensional, smooth and uniform deposit, with small three-dimensional structures generated in circular regions  $100$   $\mu m$  in diameter around microstructures attributed to hydrogen evolution.<sup>24</sup> The deposition is homogeneously composed of manganese according to Fig. 9C but with regions with a higher oxygen concentration observed in Fig. 9D, especially on the three-dimensional structures around the

cracks due to the oxidation of manganese that makes up these microstructures.

Fig. 10 shows the SEM images with magnifications of  $\times 270$  in Fig. 10A and  $\times 1600$  in Fig. 10B at 10 kV for the deposit obtained at  $-100$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 10C and oxygen in Fig. 10D.

Fig. 10A and 10B reveal a deposit formed by spherical growths smaller than  $100$   $\mu m$  made up of granular structures and three-dimensional amorphous growths responsible for the rough surface. Elemental mapping showed a uniform manganese composition in Fig. 10C, while the oxides accumulate in rougher regions according to Fig. 10D.

The deposit obtained with AMI has a more uniform surface than that obtained with AMX due to the capacity of AMI to deposit more manganese than AMX, allowing a better development of the deposit.

Fig. 11 shows the SEM images at magnifications of  $\times 270$  in Fig. 11A and  $\times 1600$  in Fig. 11B at 10 kV for the deposit obtained at  $-200$  A  $m^{-2}$  with the AMI 7001s anion membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 11C and oxygen in Fig. 11D.

The manganese deposit under these conditions is white and uniform with a smooth and 2D surface covered by some 3D structures (Fig. 11A and 11B). Elemental mapping in Fig. 11C reveals a uniform distribution of manganese, while the oxides shown in Fig. 11D are bound to the rougher surface areas and are almost absent from the smoother regions.

Fig. 12 shows the SEM images at magnifications of  $\times 270$  in Fig. 12A and  $\times 1600$  in Fig. 12B at 10 kV for the deposit obtained at  $-200$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 12C and oxygen in Fig. 12D.

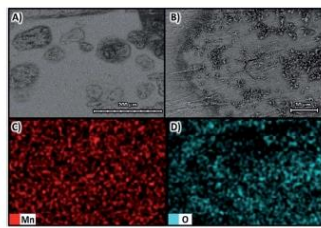


Fig. 9 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-100$  A  $m^{-2}$  for the AMI 7001s membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

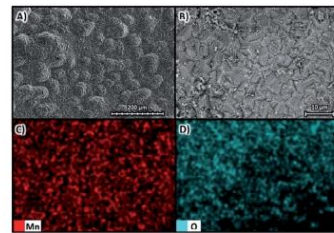


Fig. 10 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-100$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

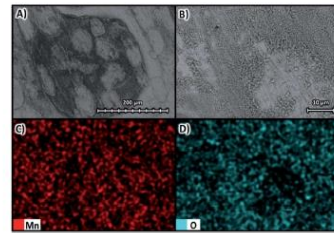


Fig. 11 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-200$  A  $m^{-2}$  with the AMI 7001s membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

Under these conditions, the deposit presents very similar characteristics to those observed when using the AMI membrane with the same current density. Fig. 12A and B reveal a smooth and two-dimensional deposit mostly covered by three-dimensional structures, with a uniform composition of manganese (Fig. 12C) and the oxides concentrated mainly in three-dimensional structures (Fig. 12D).

Fig. 12A reveals three-dimensional microstructures forming circular regions of  $300$ – $600$   $\mu m$  in diameter with both membranes. These regions are delimited by microcracks that are also present inside them, as shown in Fig. 12B. The fractal surface is attributable to the stress carried on these specific regions by hydrogen evolution coupled with the manganese deposition process.

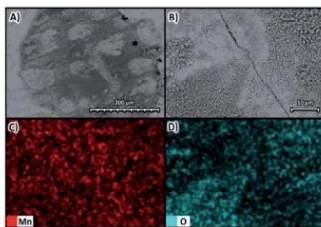


Fig. 12 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-200$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

Fig. 13 shows the SEM images at magnifications of  $\times 270$  in Fig. 13A and  $\times 1600$  in Fig. 13B, both at 10 kV for the deposit obtained at  $-400$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 13C and oxygen in Fig. 13D.

Fig. 13A and B reveal that at  $-400$  A  $m^{-2}$ , the deposit obtained is irregular and rough, formed by lumps of approximately  $100$   $\mu m$ . As in previous cases, Fig. 13C evidences the deposit is composed

solely of manganese while oxides are concentrated in the outermost parts of the agglomerations (Fig. 13D). Additionally, cavities of different sizes are evident, delimited by the 3D deposits.

The SEM images at magnifications of  $\times 270$  and  $\times 1600$  are shown in Fig. 14A and B, respectively, at 10 kV for the deposit obtained at  $-400$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane, as well as the elemental mapping at a magnification of  $\times 1600$  for manganese in Fig. 14C and oxygen in Fig. 14D.

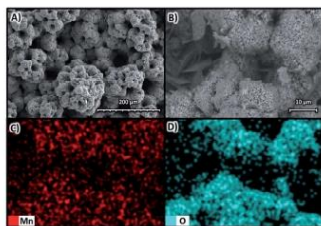


Fig. 13 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-400$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

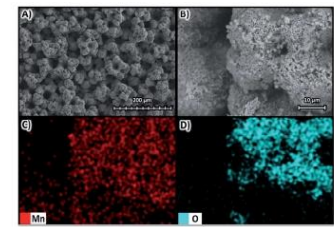


Fig. 14 Surface morphology of the manganese deposit obtained at  $-400$  A  $m^{-2}$  with the Neosepta AMX membrane (A)  $\times 270$  and (B)  $\times 1600$  at 10 kV, as well as elemental mapping of (C) manganese and (D) oxygen.

In this case, the deposit has compact, smaller lumps of approximately  $80$   $\mu m$  in diameter causing a rough deposit (Fig. 14A and B). The formation of cavities delimited by the agglomerations is also evident and is attributable to the evolution of massive amounts of hydrogen coupled to the manganese deposition at  $-400$  A  $m^{-2}$ . According to Fig. 14C, the manganese is found uniformly on the agglomerations and the smaller 3D structures that compose them. In Fig. 14D, oxides are observable over the surface of the agglomerations and the microstructures formed around them.

When comparing Fig. 13A and B with Fig. 14A and B, it is evident that the deposits obtained with AMI and AMX at  $-400$  A  $m^{-2}$  have agglomerations of  $80$   $\mu m$  in diameter spherical growths. However, the metallic deposition with AMX appears to be more compact and formed from smaller structures, as shown in Fig. 14A and B.

A general comparison of the SEM and elemental mapping images of both membranes reveals that most of the metallic manganese is in a compressed 2D structure at  $-100$  and  $-200$  A  $m^{-2}$ . However, as the current density becomes more cathodic in this range, the electrochemically reduced manganese generates three-dimensional structures on the surface of the smooth deposit. This behaviour is attributable to the incidence of hydrogen evolution coupled with the deposition process as the current density becomes more cathodic. The relationship between hydrogen evolution and manganese deposition is different at  $-400$  A  $m^{-2}$  since the consumption of  $Mn^{2+}$  ions is more accelerated at this current density (Fig. 4A and B). In this way, manganese deposition must compete with the bubbling generated by the massive evolution of hydrogen.<sup>24</sup>

The elemental mapping also revealed that the three-dimensional microstructures formed by the deposited

manganese are more susceptible to oxidation due to the grain boundaries of these structures being exposed and promoting oxidation upon contact with ambient oxygen.

Fig. 15 presents the XRD patterns for the deposits obtained at current densities of  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400$  A  $m^{-2}$  with AMI 7001s and Neosepta AMX; these results are supported by ICP-OES analysis to determine the purity of the metallic manganese.

Fig. 15 shows the presence of  $\alpha$ -manganese (JCPDS card number 9011108) when imposing any current density between  $-100$  and  $-400$  A  $m^{-2}$ ; this is a common feature of manganese recovered electrochemically from sulphated solutions at room temperature.<sup>25</sup>

For the manganese obtained at  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400$  A  $m^{-2}$ , the ICP-OES analysis reveals purities of 96.30, 92.71, and

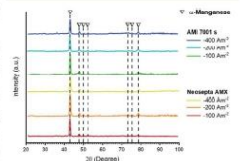


Fig. 15 XRD patterns for metal deposits generated at  $-100$ ,  $-200$  and  $-400$  A  $m^{-2}$  using AMI 7001s and Neosepta AMX.

89.70% for AMI and 92.57, 92.86, and 94.73% for AMX, respectively. The impurities in the deposits for both membranes are attributable to the oxidation of the metallic manganese, as evidenced by the elemental mappings of Fig. 9C and D to 14C and 14D, while a minor percentage is related to the incidence of sulphur and selenium.

The purity of the manganese decreases as the current density becomes more cathodic with AMI, while the purity increases with AMX due to the nature of the deposits obtained at each current density. As evidenced in Fig. 10 and to 11A and 11B, the deposit becomes less compact as the current density becomes more cathodic for AMI, presenting areas susceptible to corrosion, whereas for AMX, the metallic manganese has a more compact structure on increasing current density making it less susceptible to oxidation.

Knowing the characteristics of the deposits, the chemical changes and the energy conditions associated with obtaining metallic manganese for both anionic membranes, it is possible to calculate the efficiency of the process for the evaluated current densities, thus establishing the best conditions for obtaining metallic manganese.

### 3.5 Current efficiency

Fig. 15 shows the current efficiency at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$ , and  $-400$  A m<sup>-2</sup> for the AMI 7001s and Neosepta AMX membranes.

Fig. 16 reveals clear differences in the efficiencies of the membranes at  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ , and  $-100$  A m<sup>-2</sup>; the current efficiency increases considerably from 0 to 51% at  $-10$ ,  $-20$  and  $-30$  A m<sup>-2</sup> for AMI (blue line), subsequently increasing up to  $-200$  A m<sup>-2</sup>. For AMX (red line), the current efficiency increases steadily at  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ , and  $-200$  A m<sup>-2</sup>. For both membranes, the maximum efficiency of 61% is reached at  $-200$  A m<sup>-2</sup>, decreasing to 46% on increasing the current density to  $-400$  A m<sup>-2</sup>.

The inefficiencies observed at  $-100$ ,  $-200$  and  $-400$  A m<sup>-2</sup> are attributable to the increasing incidence of concomitant processes, such as the evolution of hydrogen or the reduction of

sulphates due to the diminution of Mn<sup>2+</sup> ions as the electrolysis advances (Fig. 8).

## 4. Conclusions

The effect of the anionic membranes on manganese deposition varies according to the current density imposed, with the AMI 7001s membrane allowing more manganese recovery than the Neosepta AMX membrane below  $-100$  A m<sup>-2</sup>. However, most of the reduced manganese forms low-solubility byproducts for both membranes but it is more relevant with the AMI 7001s membrane than with the Neosepta AMX membrane. Furthermore, similar amounts of metallic manganese are recoverable with both membranes at  $-100$  A m<sup>-2</sup>, with a more stable deposit than at less cathodic current densities decreasing the quantity of manganese byproducts generated, according to the gravimetric and ICP-OES analyses.

Manganese deposition is most efficient at  $-200$  A m<sup>-2</sup> for both membranes with 67% recovery of manganese after 120 minutes of electrolysis with an efficiency of 63%. The deposit obtained is smooth and compact with a purity of 92% for both membranes, as the SEM imaging, elemental mapping and ICP-OES analysis demonstrate.

Although manganese deposition was not influenced by the anionic membrane at current densities greater than  $-100$  A m<sup>-2</sup>, the consumption of sulphate ions is different for each membrane due to the incidence of concomitant reactions as the current density becomes more cathodic, more sulphates are consumed with AMI 7001s, whereas fewer sulphates are consumed with AMX.

### Author contributions

Dr Victor Esteban Reyes Cruz contributed with the project administration and methodology of the research. Master Quink Luis Reyes Morales contributed with the realization of the research. Dr José Angel Cobos Murcia contributed with the conceptualization of the research. Dra Ariadna Trujillo Estrada contributed with the validation of the research. Dr Gustavo Urbano Reyes contributed with the writing, review & editing of the research. Dr Miguel Pérez Labra contributed with the formal analysis of the research. The Doctors Muzoz Robledo, Vinquez Bustos and Ramirez-Moreno contributed with the data curation.

### Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgements

The authors are grateful to CONACYT (Mexico) and UAEH for the scholarship and the Cátedras program financing received.

### References

- S. K. Pathy, B. C. Tripathy and A. Alfanzari, *Com. Metall. Q.*, 2016, 55(4), 429–437.

- R. P. Ferrando, S. S. Caballero, J. E. C. Amorós and M. A. S. Canós, *3e Tecnología*, 2012, 1(1), 1.
- J. Huang, Z. Wang, M. Hsu, K. Dong, Y. Liu, Y. Wang and Y. Xia, *Nat. Commun.*, 2018, 9(1), 1.
- Y. Fan, L. X. Jiang, X. Y. Yu, F. Y. Liu, Y. Q. Lai and L. J. Jie, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2019, 29(11), 2430–2439.
- J. Gong and G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(4), C209.
- P. Radhakrishnamurthy and A. K. N. Reddy, *J. Appl. Electrochem.*, 1974, 4(4), 317–321.
- A. Salsiciu, E. Griskonis, K. Kantimineni and N. Zmaldziankiewicz, *Hydrometallurgy*, 2013, 137, 33–37.
- A. A. Babu, L. Dhanini, P. A. Adesola, R. B. Hale, M. K. Ghosh, A. K. Shukla and I. O. Folorunsho, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 2014, 2(3), 230.
- S. K. Pathy, P. Patnaik, B. C. Tripathy, M. K. Ghosh and I. N. Bhattacharya, *Hydrometallurgy*, 2016, 165, 73–80.
- M. Fernández-Barcia, V. Hoffmann, S. Oswald, L. Giebeler, U. Wolf, M. Uhlemann and A. Gebert, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, 334, 284–288.
- J. Lu, D. Dressing and T. Glück, *Hydrometallurgy*, 2016, 161, 45–53.
- S. K. Pathy, B. C. Tripathy and A. Alfanzari, *Hydrometallurgy*, 2018, 177, 227–236.
- H. H. Oaks and W. E. Bradt, *ECS Trans.*, 1936, 6(9), 567–584.
- D. Schlain and J. D. Prater, *J. Electrochem. Soc.*, 1948, 94(2), 38–73.
- P. Ilea, I. C. Popescu, M. Urdá and L. Onicita, *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1–2), 149–156.
- P. Diaz-Molina, R. Aranda-López, Y. Mesa, R. Ortega, E. Chalner, P. Ouil and G. Trepo, *Electrochim. Acta*, 2006, 51(11), 4391–4404.
- J. K. Chang, C. H. Huang, W. T. Tsai, M. J. Deng, I. W. Sun and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, 2008, 53(13), 4447–4453.
- J. C. Rojas-Montes, R. Pérez-Guiribay, A. Uribe-Salas and S. Beltrán-Trujillo, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, 800, 65–71.
- L. Ding, X. Fan, J. Du, Z. Liu and C. Tao, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, 130, 34–41.
- J. Lu, D. Dressing and T. Glück, *Hydrometallurgy*, 2015, 161, 45–53.
- J. R. Xian, H. Zhong, S. Wang, C. X. Li and F. F. Wu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2016, 26(4), 1126–1137.
- J. Xie, S. Wang, H. Zhong, C. Li and F. Wu, *Hydrometallurgy*, 2015, 160, 115–122.
- W. Zhang and C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3–4), 137–159.
- Q. Wei, X. Ren, J. Du, S. Wei and S. Hu, *Miner. Eng.*, 2010, 23(7), 578–586.
- J. C. Rojas-Montes, R. Pérez-Guiribay and A. Uribe-Salas, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 163, D67–D72.
- K. K. Kotturi, L. Murronioli and J. A. Manzanares, *Ionic transport processes in electrochemistry and membrane science*, Oxford UP, 2008.
- S. Kim, W. Ryoo, M. S. Chun and G. Y. Chung, *Desalination*, 2013, 318, 79–87.
- M. A. González-López, V. E. Reyes-Cruz, J. A. Cobos-Murcia, M. A. Veloz-Rodríguez, G. Urbano-Reyes and M. Pérez-Labra, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, 13, 10873–10883.
- H. Jaroszka, W. Mikolajczak, M. Nowak and B. Piskarska, *Desal. Water Treat.*, 2017, 64, 223–227.
- A. González, M. Grigelia, A. Quijise, S. Ushak, P. Sistar and M. Cerin, *Membranes*, 2021, 11(6), 375.
- S. A. Mareev, D. Y. Butskii, N. D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Danilak and V. V. Nikonenko, *J. Membr. Sci.*, 2018, 563, 768–776.
- R. D. Pascoe and R. D. Kennett, *The Chemistry of Manganese, Technium and Rhenium*, Elsevier, 1973.
- Q. L. Reyes-Morales, V. E. Reyes-Cruz, A. Trujillo-Estrada, J. A. Cobos-Murcia, G. Urbano-Reyes and M. Pérez-Labra, *RSC Adv.*, 2021, 11(41), 25542–25550.
- Y. Sun, Z. Dan, W. Zhao, G. Han, Z. Sun, K. Xiao and N. Duan, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 58(13), 4447–4453.
- Y. Sun, X. Tian, B. He, C. Yang, Z. Pi, Y. Wang and S. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2011, 56(24), 8305–8310.

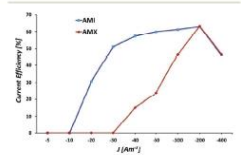


Fig. 16 Current efficiencies for manganese deposition at  $-5$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30$ ,  $-40$ ,  $-50$ ,  $-100$ ,  $-200$  and  $-400$  A m<sup>-2</sup> for the AMI 7001s and Neosepta AMX membranes.

# Publicación arbitrada: Efecto de las alteraciones en las membranas aniónicas sobre la reducción de Mn<sup>2+</sup> a partir de soluciones sulfatadas.



## Efecto de las alteraciones en las membranas aniónicas sobre la reducción de Mn<sup>2+</sup> a partir de soluciones sulfatadas

Effect of alterations in anionic membranes on the Mn<sup>2+</sup> reduction from sulphate aqueous solutions

Q. L. Reyes-Morales\*, Y. E. Reyes-Cruz\*, A. Trujillo-Estrada\*, J. A. Cobos-Murcia\*, G. Urbano-Reyes\*, M. Fere-Labru\*

\*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.2 s/n, Mianim de la Reforma, Hidalgo, México  
\*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto de Ciencias, Av. Ingenieros Sur 1552, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940 México.

### Abstract:

Manganese electroreduction is a highly energetic process, since considerably high current and potential are required. At the same time, current over these conditions must be extremely strict, since manganese's reactive properties make it prone to form other species, such as MnS. Anionic membranes are important elements for obtaining manganese, since they are vital to ensure the efficiency of the process and the purity of the product obtained. Currently, the way in which membranes can vary their behaviour throughout the process is unknown. This study is the first to show how membranes can vary their behaviour throughout the process. For this purpose, differentiating how two different anionic membranes modify their effect on the electrochemical processes related to the reduction of Mn<sup>2+</sup>, the results showed that the membranes undergo modifications that increase the variability, matter transformation capacity and the selectivity of the process.

### Keywords:

Manganese, Electroreduction, Membrane, Ion exchange, Sulphates.

### Resumen:

El electrodepósito de manganeso es un proceso sumamente energético, dado que se requieren corrientes y potenciales considerablemente altos, al mismo tiempo el control sobre estas condiciones debe ser sumamente estricto, dado que las propiedades reactivas del manganeso lo hacen propenso a formar otras especies como MnS. Entre los elementos más importantes para la obtención de manganeso metálico están las membranas aniónicas, pues son vitales para asegurar la eficiencia al del proceso y la pureza del producto obtenido. Actualmente, se desconoce la forma como las membranas pueden variar su comportamiento a lo largo del proceso. Es por ello que en el presente trabajo se realizaron estudios cronopotométricos y voltamperométricos con el propósito de diferenciar cómo dos membranas aniónicas diferentes modifican su efecto sobre los procesos electroquímicos relacionados con la reducción del Mn<sup>2+</sup>; los resultados mostraron que las membranas sufren modificaciones que incrementan la variabilidad, capacidad de transformación de materia y la selectividad del proceso.

### Palabras Clave:

Manganeso, Electroreducción, membrana intercambio iónico, Sulfatos

### 1. Introducción

El manganeso tiene propiedades químicas y físicas que le dan una gran importancia como elemento básico en la fabricación de aleaciones no ferrosas, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta la resistencia mecánica de otros metales, mientras que en las aleaciones ferrosas permite

de aleaciones no ferrosas, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta la resistencia mecánica de otros metales, mientras que en las aleaciones ferrosas permite

A los autores de la obra corresponden los derechos de autor.

Correspondencia: qreymorales@uaeh.mx (Q. L. Reyes-Morales), yereycruz@uaeh.mx (Y. E. Reyes-Cruz), atrujillo@uaeh.mx (A. Trujillo-Estrada), jacobosm@uaeh.mx (J. A. Cobos-Murcia), gurbanoreyes@uaeh.mx (G. Urbano-Reyes), mferelabru@uaeh.mx (M. Fere-Labru)

Fecha de recepción: 27/05/2020, Fecha de aceptación: 02/07/2020, Fecha de publicación: 02/07/2020  
https://doi.org/10.19080/2474-7153.101593



comente de reacciones electroquímicas destruidas en la superficie del electrodo.

En la Figura 1 se observa que en el intervalo de -0.95 a -1.20 V vs ESC, tanto en (a) como en (b) se observan cambios importantes en los valores de corriente al cambiar el potencial aplicado lo que hace más catódico, este comportamiento evidencia que en este intervalo la velocidad de transformación de las especies iónicas reducidas no varía significativamente por efecto del potencial impuesto. Sin embargo, (a) alcanza valores de -13 mA mientras que (b) alcanza los -74.3 mA.

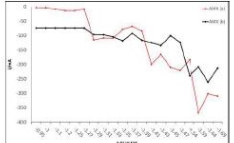


Figura 1. Curvas *i* vs *E* obtenidas de Transformaciones cronopotométricas (a) y (b) duplicadas (b), en el rango de -1.08 a -0.93 V vs ESC, en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> utilizando la membrana Neosepta AMX.

En el intervalo de -1.29 a -1.33 V vs ESC, (a) y (b) alcanzan los mismos valores de corriente, esto indica que en este punto la membrana AMX posee el mismo grado de modificación en ambos probos. También se observa que la transformación de las especies iónicas reducidas es mayor, dado que las corrientes alcanzadas son más catódicas.

A partir de los -1.33 V vs ESC, en la Figura 1 se observa una mayor divergencia entre los valores de corriente alcanzados en (a) y (b), lo cual dificulta el identificar el desarrollo de alguna cinética específica. Sin embargo, es evidente la tendencia a obtener corrientes más catódicas al imponer potenciales más negativos, asociados a una creciente transformación de materia. Experimentalmente en el intervalo de -0.95 a -1.20 V vs ESC se aprecia la reacción de reducción sucesiva de la evolución de hidrógeno que está asociada al depósito de Mn como lo reporta la literatura [5]. Así como la formación de coloides poco significativos asociados a la formación de MnS. Estos productos de la reducción se hacen más notorios en el intervalo de -1.29 a -1.33 V vs ESC. A partir de los -1.33 V vs ESC se aprecia la formación del depósito metálico de Mn sobre el electrodo de trabajo, como lo reporta la literatura en estudios de microelectrodo [5]. También se aprecia la aparición de los coloides asociados al MnS. La cantidad aparece de cada uno de estos productos varía dependiendo de la corriente alcanzada.

En el caso del depósito metálico, este es mayor cuando se alcanzan corrientes más negativas, mientras que los coloides aumentan su cantidad cuando la respuesta de corriente es inusualmente catódica. La Figura 2 muestra las curvas *i* vs *E* (corriente vs potencial) obtenidas a partir de los transformaciones cronopotométricas cuando se utiliza la membrana aniónica AMI 7001 en una celda de placa paralela de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>. Los corrientes son los valores promedio de corriente obtenidos entre los 40 y 120 segundos generados en el intervalo de -0.95 a -1.69 V vs ESC.

En el intervalo de -0.95 a -1.20 V vs ESC de la Figura 2 se observa que en (a) y (b) se alcanzan valores de corriente más negativos al imponer potenciales más catódicos, ambos probos presentan prácticamente la misma tendencia y alcanzan valores de corriente similares, por lo que son atribuidas a cinéticas similares. Experimentalmente en este punto se aprecia la formación de cantidades mínimas de coloides (MnS) y evolución de hidrógeno.

A partir de los -1.27 V vs ESC, la dispersión en los valores obtenidos en la prueba (a) y (b) hace difícil identificar el desarrollo de alguna cinética específica. Sin embargo, es evidente que al imponer potenciales más catódicos la respuesta de corriente se hace más negativa; experimentalmente se observa que cuando se alcanzan corrientes más catódicas se obtiene un mayor depósito y corrientes menores favorecen la aparición de MnS.

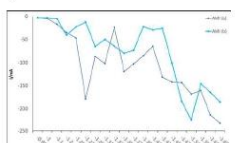


Figura 2. Curvas *i* vs *E* obtenidas de Transformaciones cronopotométricas (a) y (b) duplicadas (b), obtenidas en el rango de -1.08 a -0.93 V vs ESC, en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> utilizando la membrana AMI 7001.

Las variaciones entre las pruebas (a) y (b) observadas al utilizar las membranas AMI y AMX son atribuidas al efecto de los potenciales impuestos y a las alteraciones en el comportamiento del transporte de masa de las especies iónicas que ambas membranas presentan al estar en contacto con el cátodo y el ánodo. Con el propósito de comprender mejor este

comportamiento y distinguir su efecto en cada membrana se realizaron 6 pruebas voltamperométricas donde cada membrana fue usada consecutivamente en la misma vezana de potencial y la misma velocidad de barrido de potencial para determinar si las membranas están modificando su comportamiento. En la Figura 3 se muestran los 6 voltamperogramas obtenidos al utilizar la membrana AMX en una celda de placas paralelas de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

En la Figura 3 se observa que al menos los primeros 3 probos se desarrollan de manera similar alcanzando corrientes máximas de reducción y oxidación similares; a partir de la cuarta prueba se observan picos de oxidación y reducción mayores, aunque la divergencia entre los valores obtenidos también incrementa.

Este comportamiento se atribuye a que la membrana AMX sufre alteraciones relacionadas con el contacto con las soluciones electrolíticas utilizadas que se hacen más significativas al incrementar el tiempo de interacción; en este caso, se evidencia que las modificaciones son capaces de aumentar la transformación de masa de las especies iónicas reducidas.

### 2. Desarrollo experimental

#### Preparación de cátodo y ánodo

Para las pruebas de microelectrodo (cronopotométricas y voltamperométricas) se preparó un cátodo con 0.27 M de MnSO<sub>4</sub> 0.01 M de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 5.4x10<sup>-3</sup> M de SeO<sub>3</sub>. En el caso del ánodo, se utilizó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. En ambos casos se utilizó la combinación de reactivos más apropiada según lo reportado en la literatura [5].

#### Montaje y preparación de electrodos

Los electrodos modificados fueron de dimensiones 7 x 4 x 0.1 cm se preparó por el método Padua [6]. Por otro lado, como cátodo se utilizó una placa de titanio sin modificar de 7 x 4 x 0.1 cm la cual fue pulida mecánicamente hasta acabado según con papel de lija 1200 marca Truper y 1500 marca Buehler, ambos de carbono de ultra.

#### Membranas de intercambio iónico utilizadas

Las membranas comerciales evaluadas en el presente trabajo fueron Anion Neosepta AMX (AMX) y AMI 7001 (AMI).

ambos siendo membranas aniónicas. En el caso de Neosepta AMX se trata de una membrana con estructura de polietileno dimetileno (PS-DVB), una capacidad de intercambio iónico de 1.41.7 meq/g, espesor de 0.12-0.18 mm y resistencia de 20-35 Ω cm<sup>2</sup>. Mientras que AMI 7001 posee una estructura también de PS-DVB, con una capacidad de intercambio iónico de 1.34.0 meq/g, espesor de 0.04-0.07 mm y resistencia <math>100 \Omega \text{ cm}^2</math>. Ambas membranas fueron activadas mediante su inmersión en solución de cloruro de sodio 5%, por un día, en la cual también fueron almacenadas; para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada. Las dimensiones de las membranas utilizadas fueron de 6.3 X 7 cm.

#### Estudio Voltamperométrico

Todos los experimentos fueron hechos por duplicado en una celda de placas paralelas con compartimentos separados (de capacidad de 150 ml cada compartimento), en un arreglo de tres electrodos y a una velocidad de barrido de potencial de 25 mV/s. En el compartimento catódico se colocó el electrodo de Ti y un Electrodo de Calomel Saturado como referencia (ESC, E = 0.243 V vs Standard Hydrogen Electrode, SHE); mientras que en el lado anódico se utilizó el electrodo modificado de Ti/RuO<sub>2</sub>. En ambos casos los electrodos constaron con 20 cm<sup>2</sup> de área electroactiva y fueron sumergidos en 50 ml de solución catódica o anódica, según fuera el caso.

Los estudios cronopotométricos para ambas membranas fueron realizados imponiendo potenciales en el intervalo de -0.95 a -1.69 V vs ESC por 120 segundos, mientras que los voltamperométricos se realizaron entre los -2.00 y 0.50 V vs ESC. En ambos casos se utilizó el potenciómetro galvanostático Princeton Applied Research 263 A controlado por el software Potentiostat 3.0.

Es importante mencionar que cada voltamperograma fue realizado en condiciones iguales, por lo que en cada caso se utilizaron soluciones electrolíticas nuevas en ambos compartimentos, mientras que la superficie de los cátodos fue lijada siguiendo el mismo procedimiento y el ánodo fue enjuagado con abundante agua desionizada en cada caso.

### 3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra las curvas *i* vs *E* (corriente vs potencial) obtenidas a partir de los transformaciones cronopotométricas cuando se utiliza la membrana aniónica Neosepta AMX en una celda de placa paralela de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>. Las corrientes son los valores promedio de corriente obtenidos entre los 40 y 120 segundos generados en el intervalo de -0.95 a -1.69 V vs ESC. El periodo de tiempo seleccionado para obtener los valores promedio de corriente permite eliminar la carga de la doble capa, de manera que se representa únicamente la respuesta de

comportamiento y distinguir su efecto en cada membrana se realizaron 6 pruebas voltamperométricas donde cada membrana fue usada consecutivamente en la misma vezana de potencial y la misma velocidad de barrido de potencial para determinar si las membranas están modificando su comportamiento. En la Figura 3 se muestran los 6 voltamperogramas obtenidos al utilizar la membrana AMX en una celda de placas paralelas de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

En la Figura 3 se observa que al menos los primeros 3 probos se desarrollan de manera similar alcanzando corrientes máximas de reducción y oxidación similares; a partir de la cuarta prueba se observan picos de oxidación y reducción mayores, aunque la divergencia entre los valores obtenidos también incrementa.

Este comportamiento se atribuye a que la membrana AMX sufre alteraciones relacionadas con el contacto con las soluciones electrolíticas utilizadas que se hacen más significativas al incrementar el tiempo de interacción; en este caso, se evidencia que las modificaciones son capaces de aumentar la transformación de masa de las especies iónicas reducidas.

En la Figura 4 se evidencia que a partir de la cuarta prueba se alcanzan valores menores de corriente tanto en reducción como en oxidación y presentan variaciones considerables entre ellos. El comportamiento de AMI indica que sufre alteraciones por la interacción con las soluciones iónicas, las cuales afectan la capacidad de transformación de las especies iónicas reducidas y repercuten en las condiciones termodinámicas y cinéticas por los procesos electroquímicos.

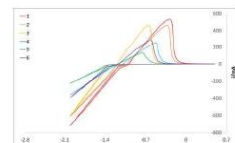


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos utilizando la membrana AMI con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> a 25 mV/s.

Los cambios de comportamiento observados con ambas membranas son atribuidos a que las altas concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> muestran parafarmacología a los iones Cl<sup>-</sup> contenido en la resina de intercambio iónico de la membrana; de manera que conforme incrementa el tiempo de interacción, los procesos de reducción se modifican más, debido al transporte de los iones valútero que por las membranas aniónicas. La modificación de la membrana aniónica AMX obtiene mayores corrientes que AMI 7001 es atribuible a la diferencia de espesores; ya que el transporte iónico presenta mayor resistencia conforme incrementa el espesor de la membrana [7].

#### Conclusiones

Las membranas aniónicas Neosepta AMX y AMI 7001 alteran su comportamiento debido a la interacción con altas concentraciones de iones sulfato. Dependiendo del espesor de cada membrana, las modificaciones generadas tendrán efectos diferentes; en el caso de AMX incrementan la capacidad de transformación de las especies iónicas reducidas; mientras que en AMI las disminuyen.

Sin embargo, en ambos casos existe un aumento en la variabilidad de los resultados obtenidos. Las variaciones en el comportamiento de las membranas son capaces de influir en productos obtenidos, de manera que pueden disminuir la eficiencia del proceso de depósito de Mn, a causa de la incidencia en la formación de MnS y la evolución de hidrógeno.

**Agradecimientos**

Los autores agradecen al CONACYT por la beca de posgrado concedida y a la UAEMH por la formación otorgada.

**Conflicto de intereses**

Los autores declaramos que no existen conflictos de intereses.

**Referencias**

[1] Díaz-Arocas F, Arellano-López F, Mesa Y, Ortega R, Clamser E, Oubi F, Dujovic EQCM study of the electrodeposition of manganese in the presence of ammonium dihydrogen phosphate in alkaline borax media solutions. *Electrochimica Acta* 2006; 51(11): 4252-4604.

[2] Rivera Franco A, Pádelo-Hernández A. The Manganese Permeability Index: Current Situation, Challenges and Opportunities. *Polymer* 2016; 107: 22-41.

[3] Liu B, Zhang Y, Lu M, Su Z, Li G, Jiang T. Extraction and separation of manganese and iron from ferroalloy manganese ores: a review. *Minerals Engineering* 2019; 131: 266-303.

[4] Zhang W, Chang C Y. Manganese electrolysis review: The 1. Lacking of electrolyte materials and recovery of electrolyte chemical manganese formula. *Hydro-metallurgy* 2007; 85(4): 127-133.

[5] Rojas-Hernández J C, Fawcett-Cashley K, Udo-Salazar A. The effect of anionic surfactants on the electrodeposition of manganese ions: A Kinetic and Surface Study. *Journal of the Electroanalytical Chemistry* 2018; 161: D65-D72.

[6] Pashini M F. Method of separating lead and aluminum from zinc ores and solutions and controlling method using this case to form a separate US Patent No. 3,110,077, 1967.

[7] Lee J K, Kwon W J. Manganese. *Structure, Synthesis, Applications. Encyclopedia of physical sciences and technology*. 2002; 9: 279-294.

## Memoria de congreso: Escalamiento a nivel piloto de un proceso de producción de manganeso metálico electrolítico.



### ESCALAMIENTO A NIVEL PILOTO DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MANGANESO METÁLICO ELECTROLÍTICO

IE-06

Q. L. Reyes Morales<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1\*</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>, J. C. Juárez Tapia<sup>1</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, A. Trujillo Estrada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Ciénegas, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

\*E-mail del autor responsable: reyescruz16@yahoo.com

#### RESUMEN

En la actualidad, la industria metalúrgica es la principal consumidora de manganeso en su forma metálica, gracias a que permite eliminar el oxígeno y azufre de las fundiciones, así como aumentar de una manera considerable la dureza, viscosidad y capacidad de fraguar del hierro y el acero; mientras que, en la metalurgia de polimetales, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta el intervalo de temperatura para la formación de ciertas fases del acero. Estas dos propiedades en particular hacen que los aceros manganosos sean vitales en la fabricación de autopartes, dado que los componentes fabricados con estos materiales son capaces de trabajar en condiciones altamente corrosivas y a temperaturas considerablemente altas, sin sufrir un deterioro importante por un periodo de tiempo relativamente más largo que otras aleaciones. Debido al incremento en la demanda de este metal en su forma más refinada, derivado del crecimiento de la industria automotriz, y los costos implicados en su producción, el precio del Mn metálico en el mercado es considerablemente superior al sulfato de manganeso (\$40,000 MXN contra \$2300 MXN por tonelada métrica); especie de la cual se extraen la gran mayoría de las especies comerciales del manganeso. Con el propósito de aprovechar el precio de mercado del Mn de alta pureza, JADE ORE MINING diseñó un proceso que permite lixiviar manganeso a partir de un mineral de baja ley, para la obtención de sulfato

de dicho metal. Posteriormente, a partir de la formulación con carbonato de potasio, se obtiene sulfato de potasio y carbonato de manganeso. Esto permite que el proceso sea mucho llamativo industrialmente pues, además de generar productos adicionales, optimiza la técnica electroquímica. Sin embargo, dicho proceso presenta condiciones energéticas considerables, que requieren ser mitigadas para hacer el proceso más rentable; es por ello que en este trabajo se realizan estudios cinético-termodinámicos, cronopotenciométricos y voltamperométricos cambiando i) el arreglo de electrodos, ii) el área electroactiva, iii) la distancia entre los electrodos y iv) la forma de operación (galvanostática o potencioestática). El análisis de los resultados electroquímicos indicó que el mejor arreglo de electrodos es el de Titania-Rutenio propuesto por la UAEMH, con un área electroactiva de 60 cm<sup>2</sup>, una distancia interelectrodo de 4 cm y controlado potencioestáticamente.

**Palabras Clave:** MME, Recuperación electroquímica, Optimización, .



2 AL 6 DE JUNIO DE 2019  
QUERÉ TARO, MEXICO  
ISSN: XXXX-XXXX



2 AL 6 DE JUNIO DE 2019  
QUERÉ TARO, MEXICO  
ISSN: XXXX-XXXX



Memorias de congresos: “Efecto de diferentes membranas aniónicas sobre el electrodepósito de Mn” (Izquierda); “Efecto de diferentes condiciones anódicas sobre el mecanismo de reacción relacionado con el depósito de manganeso” (Derecha).



**EFEECTO DE DIFERENTES MEMBRANAS ANIÓNICAS SOBRE EL ELECTRODPOSITO DE MN.**

Expositor: Q.L. Reyes Morales<sup>1</sup>, Responsable: V.E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, A. Trujillo Estrada<sup>2</sup>, F. Legorreta García<sup>1</sup>, G. Urbano Reyes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.  
<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.  
<sup>3</sup>E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

**RESUMEN**

La electrorecuperación de manganeso a partir de soluciones sulfatadas requiere de condiciones particularmente energéticas de potencial y corriente, así como la presencia de membranas aniónicas que permitan mantener las características químicas necesarias para obtener manganeso metálico electrolítico (MME), dadas las propiedades reactivas del metal de interés (Mn). Sin embargo, existen pocas investigaciones relacionadas con el efecto de las propiedades de las membranas aniónicas en la obtención del MME. Es por ello que en el presente trabajo se utiliza un arreglo de electrodos con ánodos dimensionalmente estables (DSA) y cátodos de titanio para evaluar el efecto de las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX sobre el electrodepósito de manganeso mediante estudios de especiación y voltamperométricos. La especiación muestra que el depósito de MME debería llevarse a cabo sin reacciones secundarias que impliquen al Mn; sin embargo, durante las voltamperometrías se observa la formación de sulfuro de manganeso a los -260 mV vs ESC en ambos sistemas. Por otro lado, el uso de dos membranas con diferentes propiedades afecta el proceso de depósito de manganeso; mientras que con AMI se requiere el menor potencial para el proceso de depósito, Neosepta AMX presenta mayor corriente de reducción, lo cual implica una cantidad mayor de masa transformada.

**Palabras Clave:** MME, Electrorecuperación, Membranas aniónicas, Manganeso.



**EFEECTO DE DIFERENTES CONDICIONES ANÓDICAS SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN RELACIONADO CON EN EL DEPÓSITO DE MANGANESO.**

Q.L. Reyes Morales<sup>1</sup>, V.E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, A. Trujillo Estrada<sup>2</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, G. Urbano Reyes<sup>1</sup>, M. Pérez Labra<sup>1</sup>, F. Legorreta García<sup>1</sup>, V. Hernández García<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.  
<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.  
<sup>3</sup>E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

**RESUMEN**

La mayoría de investigaciones relacionadas con la obtención de Manganeso Metálico Electrolítico se han centrado en determinar las condiciones que la solución catolítica y una cantidad menor de investigaciones ha ayudado a establecer a las membranas aniónicas como la mejor opción para maximizar la eficiencia del proceso al impedir la oxidación de los iones Mn<sup>2+</sup>. Por otro lado, los componentes del lado anódico han sido poco estudiados; si bien lo común es utilizar una solución 0.5 M de un ácido que comparta aniones con la sal de manganeso utilizada en el catolito, no se han realizado investigaciones que indaguen en el efecto de diferentes tipos de ánodos, membranas aniónicas con propiedades diferentes o anólitos con diferentes concentraciones. Es por ello que en el presente trabajo se estudió el efecto de dos electrodos DSA recubiertos con óxidos conductores diferentes (Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>) y de soluciones anolíticas de ácido sulfúrico disueltas a 0.25 0.5 y 0.1 M sobre la termodinámica de los mecanismos de reacción desarrollado en una solución catolítica de sulfato de manganeso. Los resultados mostraron que las condiciones evaluadas en el presente trabajo tienen efectos limitados sobre el comportamiento del mecanismo de reacción; observándose que los procesos reductivos se desarrollan a potenciales prácticamente idénticos.

**Palabras Clave:** MME, Electrorecuperación, Membranas aniónicas, Manganeso.

# PRODUCTOS GENERADOS DURANTE EL DOCTORADO (no relacionados con esta investigación).

Memorias de congresos: “Estudios voltamperométricos de níquel, plata, latón, cobre y acero A316 en diferentes medios electrolíticos” (Izquierda); “Estudios electroquímicos propuestos para la evaluación de recubrimientos expuestos en el MISSE de la Estación Espacial Internacional” (Derecha).



## ESTUDIOS VOLTAMPEROMÉTRICOS DE NÍQUEL, PLATA, LATÓN, COBRE Y ACERO A316 EN DIFERENTES MEDIOS ELECTROLÍTICOS.

IE-23

Q. I. Reyes Morales<sup>1</sup>, M. A. González López<sup>1</sup>, I. G. Meza Pardo<sup>1</sup>, M. A. Castillo Rojas<sup>2</sup>, G. V. E. Reyes Cruz<sup>2</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>2</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, Gallegos Ortega<sup>1</sup>, A. Trujillo Estrada<sup>3,1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica de Tulancingo, Camino a Alhuelmetilla # 301 Col. Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, México.

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

\*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

### RESUMEN

Con el propósito de estudiar los efectos del ambiente hostil en el que operan los componentes aeroespaciales sobre los depósitos electroquímicos, el presente grupo de trabajo envió muestras de acero A316 recubiertas de níquel, latón, plata y cobre, así como una placa de acero A316 sin recubrir, en la misión MISSE X de la NASA; para ser expuestas durante un año en la posición RAM de la Estación Espacial Internacional. En el presente trabajo se pretende establecer las condiciones necesarias para analizar electroquímicamente las muestras a su regreso, sin que la interacción con el medio acuoso las altere o interfiera con la caracterización; evaluando electroquímicamente el efecto de diferentes medios acuosos sobre los metales de interés. Los resultados voltamperométricos mostraron la necesidad de mantener un pH de 8 mediante una solución buffer sin iones adicionales y controlar los potenciales de oxidación y reducción a los que se llega para el caso del latón y el cobre.

**Palabras Clave:** MISSE X, Depósito Electroquímico, ISS, Aplicaciones Aeroespaciales.



2 AL 6 DE JUNIO DE 2019  
QUERÉTARO, MÉXICO



1

## Estudios electroquímicos propuestos para evaluación de recubrimientos expuestos en el MISSE de la Estación Espacial Internacional

Solicita una presentación de tipo: Oral

J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, A. Trujillo Estrada<sup>2,1</sup>, M. A. González López<sup>1</sup>, I. G. Meza Pardo<sup>1</sup>, G. Gallegos Ortega<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>2</sup>, Q. I. Reyes Morales<sup>1</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

\*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

### 1. INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de nuevos procedimientos y normativas para la evaluación de corrosión, en diferentes tipos de materiales bajo condiciones estandarizadas como las normas ISO en condiciones atmosféricas [1], o las propuestas a través de organismos como NACE (Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión, por sus siglas en inglés) para evaluación bajo condiciones aceleradas [2], permite que los estudios de corrosión tengan puntos de comparación que conducen a la adquisición de conocimiento fundamental en la síntesis de nuevos materiales con una mayor cantidad de aplicaciones. Este trabajo surge como una propuesta para el desarrollo de una metodología que permita determinar el deterioro de placas metálicas de acero A316 que fueron recubiertas con Ag, Cu, Níquel, y aleaciones de latón y Cu-Ag, que se mantuvieron expuestas durante 6 meses en el ambiente hostil de la órbita baja de la tierra, en la posición RAM de la Estación Espacial Internacional. Para ello, se prepararon depósitos bajo las mismas condiciones de los que fueron enviados a la Estación Espacial Internacional y se evaluaron modificando parámetros como el tipo de solución electrolítica y las técnicas electroquímicas a utilizar para poder establecer el entorno adecuado para el estudio de las muestras que regresaron al planeta el pasado mes de enero.

### 2. RESULTADOS

Se utilizaron ambientes con distintos pH y las técnicas de Voltamperometría cíclica y curvas de polarización potenciodinámica. Los resultados voltamperométricos y el análisis con curvas de TAFEL para los 5 recubrimientos evaluados, mostraron que a pH 8 no se presentan cambios drásticos en la superficie del material, permitiendo

conservar la estabilidad de la película y con ello poder hacer el comparativo con las muestras problema. Los resultados respaldan el uso de disoluciones buffer para realizar la experimentación. Así mismo, se determinó que para los recubrimientos de latón y de níquel, se requiere controlar el potencial de oxidación y reducción al que se llega, dado que se observan procesos que alteran sus propiedades superficiales a potenciales superiores a los +200 mV. Con estas condiciones de trabajo se obtienen los valores de potencial de corrosión y la velocidad de corrosión de manera más precisa sin dañar excesivamente las muestras.

### 3. CONCLUSIONES

Se determinó que la mejor condición experimental para realizar los estudios voltamperométricos es a un valor de pH de 8, ya que no se presentan cambios drásticos en la superficie del material, presentando una mejor respuesta y una menor variabilidad, que puede ser atribuida directamente a la película del recubrimiento y no a los datos sufridos por causa del ambiente de evaluación.

### 4. REFERENCIAS

- [1] ISO 8044:2020 - Corrosion of metals and alloys - Vocabulary.
- [2] ISO 9223:2012(en) - Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation.
- [3] ISO 16151:2018 - Corrosion of metals and alloys - Accelerated cyclic test with exposure to acidified salt spray, dry and wet conditions.

