



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

TESIS

Optimización del proceso de electrorecuperación del Mn metálico de alta pureza: Simulación del transporte de masa y validación experimental.

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

PRESENTA

Esaú Moisés Rodríguez Viguera

Director:

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Codirectora:

Dra. Marissa Vargas Ramírez

Comité tutorial:

Dr. José Ángel Cobos Murcia

Dr. Felipe Legorreta García

Mineral de la Reforma, Hgo., México., julio de 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 02 de junio de 2026

Número de control: ICBI-D/1031/2026

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada "**Optimización del proceso de electrorecuperación del Mn metálico de alta pureza: Simulación del transporte de masa y validación experimental**", realizado por el sustentante **Esaú Moisés Rodríguez Vigueras** con número de cuenta **484941** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial


Dr. Victor Esteban Reyes Cruz
Director de tesis


Dra. Marissa Vargas Ramírez
Codirectora


Dr. José Ángel Cobos Murcia
Titular


Dr. Felipe Legoneta García
Suplente


Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVRIBO

"Amor, Orden y Progreso"

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

Agradecimientos:

Antes que nada, agradezco a Dios por la vida, la salud y la fortaleza que me permitió tener durante este proceso. Gracias por brindarme la oportunidad de aprender, crecer y superar los desafíos que se presentaron a lo largo de esta etapa académica. En los momentos de incertidumbre encontré la serenidad para continuar, y en los momentos de logro, la humildad para valorar el esfuerzo realizado. Por todas las personas, experiencias y oportunidades que contribuyeron a mi formación, expreso mi más sincera gratitud.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mis padres, Rubén y Sonia, por su amor incondicional, su confianza y su apoyo constante a lo largo de toda mi formación académica. Gracias por los valores, el esfuerzo y la perseverancia que me han transmitido, así como por acompañarme en cada desafío y celebrar conmigo cada logro. Este trabajo también es resultado de su sacrificio y dedicación.

A mi hermana, Daniela, le agradezco profundamente su cariño, comprensión y apoyo durante este proceso. Su compañía, palabras de aliento y confianza en mí fueron una fuente importante de motivación para seguir adelante en los momentos más exigentes de esta etapa.

Asimismo, deseo agradecer a mi familia y a mis amigos, quienes de una u otra manera estuvieron presentes durante este camino académico. Su apoyo, comprensión y ánimo contribuyeron significativamente a la culminación de este proyecto. De manera especial, agradezco a mis compañeros de laboratorio, con quienes compartí innumerables momentos de aprendizaje, trabajo y crecimiento profesional. En particular, extendo mi reconocimiento a Gustavo y a Quinik, con quienes tuve la oportunidad de colaborar en diversos proyectos y

actividades de investigación que enriquecieron mi formación y experiencia científica.

Expreso mi más sincero agradecimiento al Dr. Víctor Esteban, quien me acompañó en el desarrollo de mis habilidades como investigador y participó activamente en mi formación académica. Su orientación, paciencia y apoyo fueron fundamentales durante la elaboración y redacción de numerosos trabajos científicos, así como en la consolidación de mi criterio profesional.

Agradezco también al Dr. José Ángel Cobos por su disposición para compartir sus conocimientos y por brindarme orientación en aquellos temas que aún no comprendía completamente. Sus enseñanzas y consejos fueron de gran valor para mi crecimiento académico.

De igual manera, agradezco a la Dra. Marissa y al Dr. Felipe, integrantes de mi comité de tesis, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, por sus observaciones, recomendaciones y por las valiosas discusiones académicas que contribuyeron al fortalecimiento de esta investigación.

Finalmente, expreso mi gratitud al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), actualmente Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo económico otorgado mediante una beca de estudios, la cual hizo posible la realización de mi formación de posgrado y el desarrollo de la presente tesis.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABLAS.....	3
RESUMEN	4
1 INTRODUCCIÓN	8
2 ANTECEDENTES	12
2.1 Generalidades:	12
2.2 Características químicas:	12
2.3 Aplicaciones del Mn.....	13
2.4 Procesos de obtención del Mn.....	16
2.4.1 Proceso pirometalúrgico:.....	16
2.4.2 Proceso hidrometalúrgico:.....	17
2.4.3 Proceso electroquímico.....	17
2.5 Simulación de electrodepuestos	19
2.6 Trabajos de investigación de obtención de Mn electrolítico	20
2.7 Trabajos de investigación con el software Hydra-Medusa.....	24
2.8 Trabajos de investigación con el software HSC Chemistry	26
2.9 Trabajos de Simulación de depósitos de metales con CAE.....	27
3 OBJETIVOS.....	29
3.1 Objetivo General.....	29
3.2 Objetivos Específicos	29
4 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	30
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
5.1 Concentraciones de los compartimentos de la celda electroquímica.	33
5.2 Condiciones para HSC	33
5.3 Modelo Matemático.....	36
5.4 Consideraciones de la Simulación.....	40
5.5 Estudio de la geometría	42
5.6 Preparación de la celda electroquímica	43

5.7	Condiciones experimentales	43
5.8	Análisis galvanostático	44
5.9	Análisis de Caracterización	44
5.10	Validación.....	44
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1	Búsqueda bibliográfica de las condiciones termodinámicas del depósito de MME. 45	
6.2	Estudio termodinámico del depósito MME - Estudio termodinámico con Hydra-Medusa y HSC.	45
6.2.1	Diagramas Pourbaix para el Mn^{2+} : Estudio termodinámico con Hydra-Medusa.	45
6.2.2	Diagramas de Pourbaix para el $[SeO_3^{2-}]$: Estudio termodinámico con Hydra-Medusa.....	47
6.2.3	Diagramas de Pourbaix para el SO_4^{2-} : Estudio termodinámico con Hydra-Medusa 49	
6.2.4	Diagramas de Pourbaix para el NH_4 . Estudio termodinámico con Hydra-Medusa 50	
6.2.5	Diagramas de Pourbaix para el Mn. Estudio termodinámico con HSC	52
6.2.6	Diagramas de Pourbaix para Se:.....	54
6.2.7	Diagramas de Pourbaix para el S0:	55
6.2.8	Diagramas de Pourbaix para el HN (N para el software):.....	56
6.3	Comparación de Diagramas de Pourbaix del Mn^{2+} , SeO_3^{2-} y SO_4^{2-} (Hydra-Medusa).	59
6.4	Comparación de Diagramas de Pourbaix para el Mn, Se y S (HSC).....	60
6.5	Simulación de la cinética del depósito de MME variando en número de compartimentos.....	65
6.6	Distribución de densidad de corriente en celdas de compartimentos separados del depósito de MME.....	66
6.7	Distribución de potencial en electrodos en celdas de compartimentos separados del depósito de MME.....	67
6.8	Simulación de la cinética del depósito de MME variando las distancias entre los electrodos en una celda de 3 compartimentos.	76
6.9	Evaluación de la distribución de potenciales en las superficies de los electrodos a diferentes distancias:.....	79

6.10	Comparación con datos Experimentales con los Simulados de la variación las distancias entre los electrodos en una celda de 3 compartimentos.	83
6.11	Simulación variando la membrana en celda de 2 compartimentos	85
6.12	Estudio cinético variando la concentración de sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el anolito 87	
6.13	Simulación del depósito de MME usando anolito ácido de (H_2SO_4)	90
6.14	Simulación del depósito de MME usando anolito básico de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	93
6.15	Traslado las condiciones óptimas de operación del depósito de MME, Experimentación y simulación en celda de 13 compartimentos.	96
7	CONCLUSIONES	100
8	REFERENCIAS.....	103
	PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA INVESTIGACIÓN.	111
	Publicación indexada: Geometric Analysis of the Scaling of the Manganese Recovery Process Using Current Distribution and Potential Simulation Techniques	111
	Memoria de congreso 2023: ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DEL ELECTRODEPÓSITO DE MN USANDO DIAGRAMAS DE POURBAIX.....	116
	Memoria de congreso 2024: Simulación y validación de la distribución de corrientes secundarias en una celda de dos y tres compartimentos para la recuperación de Mn^0 ...	117
	Memoria de congreso 2025: ESTUDIO DEL EFECTO DEL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ EN EL ÁNOLITO EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE MANGANESO.....	118
	PRODUCTOS GENERADOS DURANTE EL DOCTORADO (no relacionados con esta investigación).....	120
	Artículo indexado y participación en congreso internacional.....	120
	Publicación arbitrada: Diseño industrial de máquinas de blanqueo de Caolín: mejora de la eficiencia a través de optimización de la geometría y materiales.	122

LISTA DE FIGURAS

.....	
Figura 1 - Fragmentos de manganeso puro (99.99 %) refinado electrolíticamente, con superficies parcialmente oxidadas, junto a un cubo de 1 cm ³ de manganeso de alta pureza (99.99 %). Fuente: Alchemist-hp, 2010, Wikimedia Commons.....	12
Figura 2 - Esquema de la estrategia experimental para la optimización del proceso de obtención de MME.	32
Figura 3 - Celdas tipo prensa con compartimentos separados por una membrana aniónica (amarilla), en su representación de 1, 2 y 3 cátodos (rojo) rodeados por los ánodos correspondientes (azul).....	36
Figura 4 - Tipo de malla y cantidad de elementos. Celdas tipo prensa con compartimentos separados de a) 2 compartimentos, b) 5 compartimentos, c) 9 compartimentos y c)13 compartimentos para el proceso de depósito de MME.	41
Figura 5 - Celdas tipo prensa con compartimentos separados para el análisis de distancia entre electrodos que van de 46 a 111 mm.	42
Figura 6 - Concentraciones de la solución electrolítica al [SO ₄ ²⁻]= 1.18 M, [NH ₄ ⁺]= 1.82 M, [SeO ₃ ²⁻]= 0.54 mM, a) [Mn ²⁺]= 0.005 M, b) [Mn ²⁺]= 0.270 M, c) [Mn ²⁺]= 0.370 M, d) [Mn ²⁺]= 0.470 M.	46
Figura 7 - Concentraciones de la solución electrolítica al [SO ₄ ²⁻]= 1.18 M, [NH ₄ ⁺]= 1.82 M, [Mn ²⁺]= 0.270 M, a) [SeO ₃ ²⁻]= 0.1 mM, b) [SeO ₃ ²⁻]= 0.45 mM, c) [SeO ₃ ²⁻]= 1.0 mM, d) [SeO ₃ ²⁻]= 2.0 mM.	48
Figura 8 - Concentraciones de la solución electrolítica al [NH ₄ ⁺]= 1.82 M, [Mn ²⁺]= 0.270 M, [SeO ₃ ²⁻]= 0.45 mM, a) [SO ₄ ²⁻]= 0.05 M, b) [SO ₄ ²⁻]= 1.18 M c) [SO ₄ ²⁻]= 2.18 M, d) [SO ₄ ²⁻]= 3.18 M.....	49
Figura 9 - Concentraciones de la solución electrolítica al, [Mn ²⁺]= 0.270 M, [SO ₄ ²⁻]= 1.18 M, [SeO ₃ ²⁻]= 0.45 mM, a) [NH ₄ ⁺]= 0.05 M, b) [NH ₄ ⁺]= 1.82 M, c) [NH ₄ ⁺]= 2.82 M, d) [NH ₄ ⁺]= 3.82 M.....	51
Figura 10 - Concentraciones de la solución electrolítica al [S]= 1.18 M, [N]= 1.82 M, [Se]= 0.54 mM, a) [Mn]= 0.005 M, b) [Mn]= 0.270 M, c) [Mn]= 0.370 M, d) [Mn]= 0.470 M.	53
Figura 11 - Concentraciones de la solución electrolítica al [S]= 1.18 M, [N]= 1.82 M, [Mn]= 0.270 M, a) [Se]= 0.1 mM, b) [Se]= 0.45 mM, c) [Se]= 1.0 mM, d) [Se]= 2.0 mM.....	54
Figura 12 - Concentraciones de la solución electrolítica al [N]= 1.82 M, [Mn]= 0.270 M, [Se]= 0.45 mM, a) [S]= 0.05 M, b) [S]= 1.18 M c) [S]= 2.18 M, d) [S]= 3.18 M.	55
Figura 13 - Concentraciones de la solución electrolítica al, [Mn]= 0.270 M, [S]= 1.18 M, [Se]= 0.45 mM, a) [N]= 0.05 M, b) [N]= 1.82 M, c) [N]= 2.82 M, d) [N]= 3.82 M.	56
Figura 14 - Concentraciones de la solución electrolítica al, [Mn ²⁺]= 0.270 M, [SO ₄ ²⁻]= 1.18 M, [SeO ₃ ²⁻]= 0.45 mM.....	60
Figura 15 - Concentraciones de la solución electrolítica al, [Mn]= 0.270 M, [S]= 1.18 M, [Se]= 0.45 mM.....	61

Figura 16 - Distribución de la densidad de corriente de la celda de compartimentos separados de a)2, b)5, c)7 y d)9 compartimentos.	66
Figura 17 - Celda de dos compartimentos mostrado el a) cátodo y, b) ánodo, Así como la celda con cinco compartimentos mostrando c) el cátodo y el d) ánodo.	69
Figura 18 - Determinación experimental de los valores de potencial a) de electrodo en el arreglo de dos compartimentos y b) Potencial de celda en el arreglo de 5 compartimentos comparando los resultados experimentales con los simulados.....	70
Figura 19 - Distribución de potencial en celdas de a) 7 compartimentos de cátodos b) 7 compartimentos de ánodos, c) 9 compartimentos de cátodos y d) 9 compartimentos de ánodos.	72
Figura 20 - Distribución de la densidad de corriente en la línea de corte sobre el a) Ánodo, b) Cátodo, c) Normalizada ánodo d) Normalizada Cátodo	73
Figura 21 - Distribución de potencial sobre una línea de corte en el de a) Ánodo y b) Cátodo.....	75
Figura 22 - Simulación de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial en el cátodo a distancias de a)111mm, b)91mm y c)49mm.	77
Figura 23 - Simulación de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial en el ánodo a distancias de a)111mm, b)91mm y c)46mm.	78
Figura 24 - Potenciales de catódicos en la superficie del electrodo variando la distancia entre ánodo vs cátodo.	80
Figura 25 - Potenciales de anódicos en la superficie del electrodo variando la distancia entre ánodo vs cátodo.	82
Figura 26 - Comparación de los resultados experimentales con las simulaciones, variando distancias en ambos casos de 46-111 mm.	84
Figura 27 - Análisis de elemento finito de esfuerzo y deformación de las membranas aniónicas Neosepta AMX y AMI 7001s.	86
Figura 28 - Valores de; a) pH anolito, b) pH catolito, c) potenciales de fuente y d) masa recuperada.....	87
Figura 29 - Simulación de las condiciones de depósito para celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos, cambio de concentración del a) Mn, b) Se, c) Amonio y d) Sulfato.	90
Figura 30 - Simulación de las condiciones de depósito para celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos, cambio de concentración del a) Mn, b) Se, c) Amonio y d) Sulfato.	93
Figura 31 - Comparación de los datos simulados con los datos reales del depósito de MME a) pH del anolito real b) pH del anolito simulado, c) pH del catolito real d) pH del catolito simulado, e) masa recuperada real. f) masa recuperada simulada.	97

Wetr

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 - Parámetros del mecanismo de reacción para el Mn.....	34
Tabla 2 - Parámetros usados en la simulación	38
Tabla 3 - Configuración y características de los elementos usados en la simulación.....	41

RESUMEN

El manganeso es un metal abundante en la corteza terrestre, caracterizado por su alta dureza y resistencia a la corrosión. Su principal aplicación se encuentra en las industrias del acero y del aluminio, donde actúa como elemento de aleación. Estas aplicaciones demandan manganeso de alta pureza, por lo que la electrólisis se posiciona como un método clave para la obtención de Manganeso Metálico Electrolítico (MME). Este proceso requiere condiciones operativas específicas para lograr un electrodeposición eficiente, lo que ha motivado la continua investigación para su optimización. En esta investigación se estudian las condiciones termodinámicas y la simulación de la cinética del proceso de MME para predecir con precisión las relaciones que tienen múltiples parámetros con la formación de depósitos de Mn (electrowinning) que no se puedan medir con las herramientas experimentales disponibles, mediante un enfoque multifísico que integra el balance energético, la transferencia de masa y los fenómenos de convección inducidos por la evolución de hidrógeno. Los resultados termodinámicos de esta investigación con el software Hydra-Medusa permitió identificar la participación de especies como H_2Se y H_2S en la cinética de depósito de Mn, estas especies capturan protones del electrolito e inhiben la evolución de hidrógeno, favoreciendo la reducción del Mn^{2+} . Los resultados de simulación en celdas de compartimentos separados indicaron una mejor distribución de densidad de corriente en el electrolito en los cátodos como en los ánodos ubicados entre dos cátodos, Mientras que la distribución de potenciales de los electrodos de las celdas de 2 y 5 compartimentos obtenidos en la simulación con elemento finito con los potenciales experimentales de estas mismas celdas mostraron cercanía con los potenciales de la simulación del proceso electroquímico de MME galvanostáticamente a -300 A/m^2 . Además,

los resultados de la simulación y los resultados experimentales de las celdas de compartimentos separados indicaron que las condiciones de operación para llevar a cabo el proceso electroquímico de MME son una distancia entre el cátodo y ánodo de 46 mm, el uso de la membrana AMI 7001S, un anolito de sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ con una concentración de 75 g/L.

Esta investigación establece las bases para optimizar procesos electroquímicos donde se tenga un control galvanostático, debido a que COMSOL Multiphysics no tiene un módulo establecido donde se fije la corriente para simular procesos de electrodeposición.

ABSTRACT:

Manganese is an abundant metal in the Earth's crust, characterized by its high hardness and corrosion resistance. Its primary application is in the steel and aluminum industries, where it acts as an alloying element. These applications require high-purity manganese, making electrolysis a key method for the production of Electrolytic Manganese Metal (EMM).

This process requires specific operating conditions to achieve efficient electrodeposition, which has driven ongoing research toward its optimization. In this study, the thermodynamic conditions and kinetic simulation of the EMM process are analyzed to accurately predict the relationships among multiple parameters involved in the formation of Mn deposits (electrowinning), which cannot be directly measured with available experimental tools. This is achieved through a multiphysics approach that integrates energy balance, mass transfer, and convection phenomena induced by hydrogen evolution.

The thermodynamic results obtained using Hydra-Medusa software enabled the identification of species such as H_2Se and H_2S as participants in the kinetics of Mn deposition. These species capture protons from the electrolyte and inhibit hydrogen evolution, thereby promoting the reduction of Mn^{2+} .

Simulation results in compartmentalized cells indicated improved electrolyte current density distribution at both cathodes and anodes located between two cathodes. Furthermore, the electrode potential distributions for two- and five-compartment cells obtained through finite element simulations showed good agreement with experimental potentials under galvanostatic conditions at -300 A/m^2 , validating the electrochemical model.

Additionally, both simulation and experimental results from compartmentalized cells indicated that optimal operating conditions for the EMM process include an interelectrode distance of 46 mm, the use of an AMI 7001S membrane, and an ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄) anolyte at a concentration of 75 g/L.

This research establishes a framework for optimizing electrochemical processes under galvanostatic control, particularly addressing the limitation that COMSOL Multiphysics does not include a dedicated module for directly imposing current in electrodeposition simulations.

1 INTRODUCCIÓN

La transición hacia energías limpias y renovables incrementará la demanda de minerales críticos necesarios para el desarrollo de tecnologías bajas en carbono. Entre estos materiales destacan el cobre, aluminio, cromo, manganeso, molibdeno y níquel, debido a su carácter transversal en distintas aplicaciones energéticas. De acuerdo con Hund et al. (2020), bajo un escenario de 2 °C, la producción de grafito, litio y cobalto tendría que aumentar en más de 450 % hacia 2050, respecto a los niveles de 2018, para satisfacer la demanda asociada a tecnologías de almacenamiento de energía. Asimismo, aunque minerales como el aluminio y el cobre presentan incrementos porcentuales menores, su demanda absoluta proyectada para 2050 es considerable, lo que confirma la importancia estratégica de los minerales en la transición energética.

El manganeso es un metal de transición, uno de los materiales más abundantes en la superficie del planeta, se sabe que se empleaba en pigmentos de pinturas rupestres y también como agente aclarante en la manufactura del vidrio, Asimismo, el manganeso participa en procesos biológicos fundamentales, como el complejo generador de oxígeno del fotosistema II durante la fotosíntesis (Salgueiro, 2019). Su principal aplicación se encuentra en la industria siderúrgica, donde actúa como desoxidante y elemento de aleación. Asimismo, se emplea en aleaciones de aluminio, a las que puede conferir mayor resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas (Matricardi & Downing, 2000).

El manganeso es un oligoelemento esencial para diversos procesos biológicos; sin embargo, su deficiencia es poco frecuente en humanos. En contraste, la acumulación excesiva de este elemento puede producir efectos tóxicos, particularmente en el sistema nervioso central, debido a la susceptibilidad del cerebro a la sobreexposición al Mn (Takeda, 2003; Crossgrove & Zheng, 2004).

Asimismo, el manganeso participa en mecanismos de protección frente al estrés oxidativo, principalmente como cofactor de enzimas antioxidantes y mediante la formación de complejos de Mn con actividad antioxidante en sistemas celulares (Aguirre & Culotta, 2012).

El manganeso es un oligoelemento esencial para la vida, pero su deficiencia rara vez se presenta en humanos. En particular, el cerebro humano es susceptible a daños cuando este elemento se acumula en el organismo, alcanzando concentraciones tóxicas por sobreexposición (Takeda, 2003; Crossgrove & Zheng, 2004). Asimismo, el manganeso participa en mecanismos de protección frente al estrés oxidativo, principalmente como cofactor de enzimas antioxidantes y mediante la formación de complejos de Mn con actividad antioxidante en sistemas celulares (Aguirre & Culotta, 2012).

En el desarrollo de baterías recargables acuosas, la química Mn^{2+}/MnO_2 ha despertado interés debido a que se basa en reacciones reversibles de deposición y disolución de dióxido de manganeso. Dado que, este es un proceso reversible nuevo y novedoso con el potencial de almacenar grandes cantidades de energía (Soundharrajan et al., 2024).

Por otra parte, las ferroaleaciones de manganeso son mayormente empleadas en la metalurgia, por ejemplo, en la siderurgia se emplea para promover la formación de carburos de hierro elevando la resistencia a la abrasión y su dureza. En este contexto, se emplea como elemento de aleación, desoxidante y fijador de azufre, contribuyendo a mejorar propiedades como la dureza, la resistencia al desgaste y la respuesta mecánica de los aceros. Asimismo, los compuestos de manganeso pueden incorporarse en recubrimientos electroquímicos sobre aleaciones de aluminio para modificar sus propiedades

superficiales y su comportamiento frente a la corrosión (Matricardi & Downing, 2000; Karakurkchi et al., 2019).

Para la obtención de Mn de forma pura, es altamente recomendable utilizar un proceso de depósito por electrólisis, siendo este proceso uno de los más empleados por productores de Manganese comercial. Por su parte Reyes-Morales et al. (2020) señalaron que el empleo de membranas aniónicas es relevante para controlar el transporte de especies iónicas y favorecer la reducción de Mn^{2+} durante el proceso de electrodeposición.

El procesamiento electrolítico del depósito de Mn está relacionado directamente con variables como: los materiales de los electrodos, condiciones de potencial y/o corriente y concentración del electrolito soporte; así como agregar aditivos como glicerina, dextrina, dióxido de telurio, tiosulfato de sodio y SeO_2 que son de interés para el estudio de la eficiencia del proceso del depósito electrolítico del Mn. En este contexto, Santillán et al. (2021) evaluaron alternativas al SeO_2 para analizar su efecto durante la electrodeposición de manganeso metálico. Diversos estudios han demostrado que estas variables dependen de la composición del electrolito, la densidad de corriente, el control del pH y la incorporación de aditivos, particularmente compuestos de selenio. Rojas-Montes et al. (2017) analizaron el mecanismo de reacción del selenio durante la electrodeposición de manganeso, mientras que Ilea et al. (1997) evaluaron la influencia de las condiciones galvanostáticas y del electrolito sobre la eficiencia catódica y el consumo específico de energía. Sin embargo, Los estudios teóricos sobre el comportamiento acoplado de estas variables en la electrodeposición de Mn aún son limitados. El análisis del comportamiento de las variables que intervienen en la generación de los productos de diversas industrias puede llevar

a cabo con la simulación de sus procesos de transformación y apoyar el diseño de configuraciones experimentales (Molina et al., 2019).

Con los modelos basados en el método del elemento finito se han detectado condiciones para acortar el tiempo para llegar a las condiciones óptimas de un sistema electrolítico, por ejemplo, las distancias de los electrodos y dinámica de la solución electrolítica son factores de las simulaciones, con los cuales se ha logrado una optimización de tiempos, ahorro de costos y escalamiento (Cobos-Murcia et al., 2023). Es por ello, que este trabajo de investigación está dirigido a localizar y estudiar, las variables de densidad de corriente, distancia entre electrodo, membranas aniónicas, número de compartimentos, pH y concentración de la especie del catolito y anolito para llevar a cabo la optimización en del depósito de Mn electrolítico; por medio de la simulación y la validación experimental.

Para una mejor comprensión de este trabajo de investigación en el capítulo 1: se aborda los antecedentes donde se dan las generalidades y características química del Mn, proceso electroquímico, MME y las bases los CEA y se menciona las investigaciones más relevantes de la obtención del Mn Metálico Electrolítico (MME) y así como las investigaciones de la simulación de depósitos de metales, En el capítulo 2 se presenta la estrategia experimental de los estudios termodinámico y cinéticos de la simulación del depósito de MME, así como la validación experimental de la obtención de MME. En el capítulo 3 se abordan los resultados y discusión de la simulación y validación del depósito MME. Finalmente se presentan las conclusiones de las aportaciones al estado del arte del depósito MME.

2 ANTECEDENTES

2.1 Generalidades:

El manganeso (Mn) es un metal de transición con número atómico 25, ubicado en el grupo 7 de la tabla periódica. A menudo se encuentra en forma de mineral, en combinación con el hierro y otros metales. En su forma pura es un material color blanco grisáceo similar al hierro, refractario y de fácil oxidación presentando estados de oxidación 7+ por lo que puede ser un agente oxidante muy energético. Fue descubierto en el año 1774 por el químico sueco C. W. Scheele, a condiciones de presión y temperatura ambiente se encuentra en estado sólido es un material frágil, con elevada dureza y temperatura de fusión (Chang, 2007).



Figura 1 - Fragmentos de manganeso puro (99.99 %) refinado electrolíticamente, con superficies parcialmente oxidadas, junto a un cubo de 1 cm³ de manganeso de alta pureza (99.99 %). Fuente: Alchemist-hp, 2010, Wikimedia Commons.

2.2 Características químicas:

Elemento manganeso, identificado con el símbolo Mn, de número atómico 25 y peso atómico 54.938. Es uno de los metales de transición del primer periodo largo de la tabla periódica; se encuentra en medio del cromo y el hierro. Este tiene propiedades en común con ambos metales. Por su etimología se puede

confundir fácilmente con el magnesio y aunque en es poco conocido, es usado en su forma pura de manera amplia (Atkins & Jones, 2010).

El manganeso es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad y en algunos casos, muy enérgicamente. Cuando se calienta en presencia de oxígeno, el manganeso en polvo forma un óxido rojo, Mn_3O_4 . Con agua a temperatura ambiente se forman hidrógeno e hidróxido de manganeso, $\text{Mn}(\text{OH})_2$. En el caso de ácidos, y a causa de que el manganeso es un metal reactivo, se libera hidrógeno y se forma una sal de manganeso. El manganeso reacciona exotérmicamente a temperaturas elevadas con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, fósforo y boro (Greenwood & Earnshaw, 1997).

En sus muchos compuestos, presenta estados de oxidación de 1+ hasta de 7+. Los estados de oxidación más comunes son 2+, 4+ y 7+. Todos los compuestos, excepto los que contienen Mn II, son intensamente coloridos. Por ejemplo, el permanganato de potasio, KMnO_4 , produce soluciones acuosas que son de color rojo púrpura; el manganato de potasio, K_2MnO_4 , produce soluciones de color verde intenso (Muñoz, 2012).

Los compuestos de manganeso tienen muchas aplicaciones en la industria. El dióxido de manganeso se usa como un agente desecante o catalizador en pinturas y barnices y como decolorante en la fabricación de vidrio y en pilas secas. El permanganato de potasio se emplea como blanqueador para decoloración de aceites y como un agente oxidante en química analítica y preparativa (Kent, J. A. 2013).

2.3 Aplicaciones del Mn

El manganeso es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre (Rudnick & Gao, 2014). Debido a sus diversas aplicaciones, se encuentra en

productos industriales como alimentos, medicamentos, baterías, aditivos en motores de combustión, vidrio, pinturas, cerámica, en algunas partes del mundo incluso en monedas, así como en aluminio, acero y más (International Manganese Institute, n.d.).

En industria alimenticia el Manganese es un nutriente esencial, pero en mayores cantidades es un neurotóxico potencial; en Alemania en el año 2019 se realizó un estudio que reporta que la ingesta por un adulto de 70 Kg es de 2-5 mg. También se sabe que el manganeso es muy reactivo por lo que se puede acomplejar en agua potable o en los alimentos (Sachse et al., 2019).

En biomedicina, las nanoláminas de dióxido de manganeso (MnO_2) se han estudiado por su alta área superficial y su capacidad para imitar la actividad de la oxidasa. En particular, estas nanoláminas se han aplicado en métodos colorimétricos para el análisis de ADN (Xu et al., 2023). Para otras aplicaciones biomédicas, como imagen celular, imagen por resonancia magnética y detección de diversos analitos, se han explorado otros enfoques en la literatura.

Por otra parte, la fabricación de baterías recargables a base de manganeso son una solución económica debido a su bajo costo, son muy seguras y fáciles de fabricar. Estas baterías requieren de mecanismos de reacción de deposición y remoción del Mn, por lo que es un proceso reversible que es novedoso, reciente y potencialmente puede almacenar grandes cantidades de energía (Wang et al., 2021). Por otro lado, la demanda del Mn de alta pureza en la aplicación de baterías de ion litio ha ido creciendo, en la fabricación de sales y fases específicas de dióxido de manganeso para la fabricación de electrodos ya que se tienen un mayor control de la composición química (Wang et al., 2021).

Los principales productores mundiales de manganeso incluyen Sudáfrica, Gabón, Australia, Brasil, India y China, aunque la participación de cada país

puede variar de un año a otro según la producción minera reportada (U.S. Geological Survey [USGS], 2026). El manganeso es un recurso estratégico debido a su amplio uso industrial; la mayor parte de su consumo se concentra en la fabricación de hierro y acero, donde actúa como desoxidante, fijador de azufre y elemento de aleación. De acuerdo con el International Manganese Institute, la producción de acero representa aproximadamente el 97 % del consumo mundial de manganeso, mientras que aplicaciones emergentes, como las baterías recargables, incrementan su relevancia tecnológica (International Manganese Institute [IMnI], 2025).

Los aceros de medio manganeso han sido ampliamente investigados debido a su equilibrio entre costo y propiedades mecánicas. En estado laminado en caliente o en frío, estos materiales pueden presentar predominantemente una microestructura martensítica α' ; después del recocido intercrítico, pueden desarrollar una microestructura multifásica con austenita retenida. La composición química y las condiciones de recocido influyen en el tamaño de grano, la fracción y estabilidad de la austenita retenida, así como en propiedades como la resistencia a la tracción y la ductilidad (Lee, 2015). Por otra parte, el acero ASTM A128 corresponde a una familia de aceros fundidos austeníticos al manganeso, también conocidos como aceros Hadfield. Estos materiales se caracterizan por su elevada tenacidad y resistencia al desgaste, y requieren tratamiento térmico para alcanzar las propiedades mecánicas especificadas (ASTM International, 2019).

Las nuevas aleaciones de aluminio a base de manganeso contienen especialmente Las aleaciones de aluminio pueden contener elementos como Fe, Ni, Si y Cu, y se caracterizan por presentar propiedades mecánicas y resistencia al desgaste que dependen de su composición y microestructura. Las aleaciones

de aluminio con manganeso se comercializan principalmente dentro de la serie 3xxx; en estas, el contenido de Mn suele ser inferior a 2 % en masa. Asimismo, el manganeso es conocido como “corrector de hierro” en aleaciones de aluminio fundido, debido a que modifica la morfología de las fases intermetálicas ricas en Fe, reduciendo la formación de estructuras frágiles y de bordes agudos (Novák et al., 2023)

Debido a sus propiedades metalúrgicas, el manganeso se emplea principalmente en la producción de acero y fundiciones de hierro, donde se incorpora generalmente en forma de ferroaleaciones, como ferromanganeso y silicomanganeso. No obstante, la disponibilidad de minerales de manganeso de alta ley representa un reto para la industria, lo que ha impulsado el desarrollo de procesos para aprovechar minerales ferruginosos y de menor contenido de Mn mediante técnicas de concentración, reducción y lixiviación selectiva (Liu et al., 2019).

2.4 Procesos de obtención del Mn

2.4.1 Proceso pirometalúrgico:

El procesamiento pirometalúrgico del manganeso se realiza mediante la reducción carbotérmica de minerales que contienen óxidos de manganeso y hierro. En estos procesos, el coque actúa como agente reductor y favorece la eliminación del oxígeno de los óxidos, formando principalmente monóxido y dióxido de carbono. Como resultado se obtiene una aleación de manganeso y hierro, mientras que los componentes no metálicos se incorporan a una fase de escoria que, debido a su menor densidad, flota sobre el metal fundido y puede retirarse por una piqueta lateral. Para lograr una operación eficiente, estos procesos suelen requerir minerales de manganeso de alta ley y un control

adecuado de las impurezas presentes en la alimentación (Matricardi & Downing, 2000).

En la aluminotermia, los óxidos de manganeso reaccionan con aluminio metálico, el cual actúa como agente reductor. Durante la reacción, el aluminio se oxida para formar óxido de aluminio, mientras que los compuestos de manganeso se reducen a manganeso metálico o a una aleación rica en manganeso. Debido a su carácter altamente exotérmico, es necesario aportar una fuente inicial de calor para iniciar la reacción; posteriormente, el calor liberado permite que el proceso continúe de forma autosostenida. La reducción aluminotérmica puede emplearse para recuperar manganeso a partir de escorias o materiales que contienen óxidos de Mn (Kudyba et al., 2021).

2.4.2 Proceso hidrometalúrgico:

En el proceso hidrometalúrgico se remueve el metal directamente de diferentes minerales u óxidos pretratados, usando agentes químicos (Baba et al., 2014). En los procesos como el tostado o lixiviación, es necesario un tratamiento previo que asegure la liberación del contenido de manganeso. Parte del tratamiento también es la remoción de impurezas metálicas, separación y recuperación del manganeso refinado. El proceso hidrometalúrgico es el más complejo de los mencionados en este documento, sin embargo, se obtienen una mayor variedad de sales comerciales del manganeso (Baba et al., 2014). También se puede refinar manganeso por hidrometalurgia empleando arcillas de intercambio iónico o por técnicas electroquímicas. Siendo de gran interés para la obtención de manganeso metálico electrolítico (MME) (Elliott et al., 2018).

2.4.3 Proceso electroquímico

El proceso para la obtención de MME requiere de un grado alto de pureza que solo es posible alcanzar con el proceso electroquímico conocido como

Electrowinning o electro-recuperación. Electrowinning o electrorecuperación; es un proceso que consiste en la recuperación del Mn a partir de su forma iónica mediante una reducción electroquímica. Con una evolución del oxígeno como parte de una contrarreacción, entre las características que posee el proceso se encuentran los reactores electrolíticos de diafragma. Cuya principal característica es la separación de las especies que se forman en los electrodos por medio de una membrana, de manera que el manganeso se deposita de forma apropiada sin que interfieran condiciones químicas en la composición del depósito (Ayala & Fernández, 2015). En este reactor se requieren de dos cámaras para llevar a cabo la reacción en una cámara “la cámara catódica” se coloca la solución rica en manganeso donde el depósito se genera sobre el cátodo, mientras que en la otra cámara “la cámara anódica” es donde se lleva a cabo la reacción de evolución de oxígeno (Ilea et al., 1997).

En los procesos electroquímicos pueden emplearse diafragmas porosos elaborados con materiales fibrosos, cerámicos o telas especiales para separar físicamente los compartimentos de la celda. Sin embargo, estos materiales presentan una selectividad iónica limitada. Por esta razón, las membranas de intercambio iónico se utilizan para mejorar la separación entre anolito y catolito, controlar el transporte de especies y reducir la contaminación cruzada entre ambos compartimentos. En particular, las membranas aniónicas favorecen el transporte selectivo de aniones durante la electrodeposición de manganeso. Estas membranas iónicas son fabricadas de un material compuesto semipermeable, con una estructura reforzante polimérica, cubierta de una resina de intercambio iónico, permitiendo el paso de los iones en función de la carga y de los grupos funcionales de la resina (Morales, 2022).

El manganeso recuperado por el proceso electroquímico posee otras características distintas al manganeso recuperado por otros procesos, por ejemplo, se utiliza un medio químico considerablemente estable, es de bajo consumo energético y su recuperación es en forma de hojuelas metálicas, con una pureza del 99.5% debido a que el depósito pudiera contener impurezas volátiles que al fundirse el manganeso alcanza un 99.9% de pureza (Fernández-González et al., 2018). De esta forma el Mn se convierte en un excelente material de aleación para aceros avanzados y especializados. La practicidad del proceso es beneficiosa para el refinamiento de este material ya que disminuye el número de etapas necesarias para llevar a cabo este proceso y es relativamente menos complejo en comparación con otros procesos de obtención de Mn (Sulcius et al., 2013).

El método de recuperación por Electrowinning que se utiliza en la obtención de manganeso es potencialmente eficiente debido a que el manganeso se recupera en con una alta pureza (99.9%), siendo un proceso con pocas etapas y con un medio químico considerablemente estable (Baba et al., 2014).

2.5 Simulación de electrodepuestos

Para aumentar la eficiencia actual de los depósitos de Mn es necesario evaluar las variables que influyen en la electrodeposición del Mn como corriente, distancia entre electrodo, membranas aniónicas, número de compartimentos, pH y concentración de las especies del catolito y anolito.

Lo que hace necesario un análisis con la ingeniería asistida por computadora (CAE por sus siglas en inglés) del proceso de electrodeposición del Mn que reporte el comportamiento de estas variables en el proceso de electrodeposición de Mn (Lu et al., 2022).

Algunos autores que realizaron simulación del proceso de electrodeposición, introdujeron en su metodología el uso de Software de simulación termodinámica para trazar las zonas de predominio de las especies de interés, el uso de simulación termodinámica en software como: Hydra-Medusa. HSC son de los más empleados y permiten la construcción de diagramas de especiación o también diagramas de Pourbaix.

Mientras que otro del software empleado es conocido como COMSOL Multiphysics utilizado en el estudio de la cinética del electrodeposición, con el estudio de la distribución de la densidad de corriente en las celdas electrolíticas, siendo un estudio importante para comprobar el movimiento de los iones en la solución.

En la simulación de celdas electroquímicas pueden analizarse diferentes tipos de distribución de corriente: primaria, secundaria y terciaria. La distribución primaria considera principalmente la geometría del sistema y la conductividad del electrolito; la distribución secundaria incorpora el efecto de la cinética de transferencia de carga y del sobrepotencial de activación; mientras que la distribución terciaria incluye, adicionalmente, los efectos del transporte de masa y del sobrepotencial de concentración. Estos enfoques permiten evaluar la influencia de las condiciones de operación y la geometría de la celda sobre la distribución de corriente en los electrodos (Chávez Córdón & Pérez Segura, 2018).

2.6 Trabajos de investigación de obtención de Mn electrolítico

La recuperación electrolítica de manganeso ha sido objeto de estudio desde las primeras décadas del siglo XX y su aplicación industrial se consolidó posteriormente mediante el desarrollo de plantas de producción de manganeso metálico electrolítico. Desde entonces, se ha reconocido que variables como la

composición del electrolito, la presencia de impurezas, el diseño de la celda y las condiciones de operación influyen de manera importante en la eficiencia de corriente y en la calidad del depósito obtenido (Harris et al., 1977). En estudios recientes, también se ha evaluado el efecto de los materiales y configuraciones empleadas en la celda. Por ejemplo, Reyes-Morales et al. (2022) analizaron la influencia de dos membranas aniónicas sobre la electrodeposición de manganeso a partir de soluciones sulfatadas, observando cambios en la masa depositada, la eficiencia de corriente y las características del depósito metálico.

De Souza y Tenório (2004) estudiaron la recuperación simultánea de zinc y dióxido de manganeso a partir de pilas alcalinas domésticas usadas mediante un proceso hidrometalúrgico. Los autores caracterizaron el polvo recuperado de las pilas, identificando aproximadamente 21 % de Zn y 45 % de Mn. Posteriormente, evaluaron etapas de lixiviación y separación para determinar la viabilidad de recuperar ambos componentes, particularmente el zinc y el dióxido de manganeso, a partir de este tipo de residuo (De Souza & Tenório, 2004).

Lu et al. (2016) estudiaron la producción de manganeso metálico electrolítico a partir de un precipitado de carbonato de manganeso mediante una ruta de lixiviación, purificación y electrorecuperación. El carbonato de manganeso se lixivió en una solución ácida de sulfato de amonio, alcanzándose una extracción de Mn de 99.7 %. Posteriormente, el lixiviado se purificó mediante sulfuro de amonio para remover impurezas como Ni, Co, Cd y Cu. Durante la etapa de electrorecuperación, se evaluó la adición de poliacrilamida, la cual presentó un efecto nivelante significativo sobre el depósito de manganeso; sin embargo, a concentraciones elevadas incrementó el esfuerzo interno del depósito y favoreció la aparición de grietas (Lu et al., 2016).

En 2017, Rojas-Montes et al. estudiaron el papel del dióxido de selenio durante la electrodeposición de manganeso metálico electrolítico. Los autores propusieron que, al adicionar SeO_2 a soluciones de MnSO_4 , este compuesto se hidroliza en el medio acuoso y posteriormente se reduce sobre la superficie catódica. A un potencial cercano a -0.3 V se forma selenio elemental sobre el cátodo; mientras que, al aplicar potenciales más negativos, cercanos a -0.6 V, el selenio depositado puede reducirse a especies de selenio en estado reducido. Este comportamiento influye en la nucleación y en el desarrollo del depósito de manganeso (Rojas-Montes et al., 2017).

Padhy et al. (2018) estudiaron la electrodeposición de manganeso metálico a partir de soluciones de sulfato en presencia de metabisulfito de sodio y diferentes sulfatos de alquilo de sodio como aditivos orgánicos. Los autores evaluaron el efecto de estos compuestos sobre la eficiencia catódica, la morfología del depósito y la polarización del electrodo. En particular, la adición de sulfato de octilo de sodio mejoró la eficiencia de corriente y favoreció la formación de depósitos de manganeso más brillantes y homogéneos; no obstante, el aumento en la longitud de la cadena alquílica afectó negativamente la morfología y el rendimiento de corriente (Padhy et al., 2018).

Fernández-González et al. (2018) recuperaron manganeso a partir de lodos anódicos y raspados generados durante el proceso de electrólisis de zinc. El material fue sometido a una ruta hidrometalúrgica que incluyó lixiviación a baja temperatura, neutralización y purificación de la solución obtenida para producir sulfato de manganeso. Posteriormente, la solución purificada se sometió a electrólisis, obteniéndose manganeso metálico electrolítico con una pureza de 99.9 % (Fernández-González et al., 2018).

Liu, B et al. en 2019 revisaron los principios técnicos, parámetros y eficiencias en la recuperación de diversos procesos en el aspecto de extracción selectiva, al separar el Fe del Mn, los autores mencionan que esta revisión de los procesos de separación de los minerales, con pirometalurgia e hidrometalurgia, proporcionan una guía para seleccionar métodos y explotar los metales Fe y Mn Liu et al. (2019).

Shuliang Luo et al. en el año 2019 investigaron el rendimiento electroquímico de los ánodos de titanio revestidos, observaron que en el proceso de Electrowinning para la recuperación de Manganese, los contaminantes del anolito se pueden evitar con estos electrodos a diferencia del electrodo de Pb convencional además encontraron que el potencial de reducción usando electrodos de titanio revestido es 270 mV más bajo que el de Pb (Luo et al., 2019).

En 2021, Reyes-Morales et al. estudiaron la reducción electroquímica de especies iónicas durante la electrodeposición de manganeso en un reactor dividido mediante dos membranas de intercambio aniónico. Mediante análisis termodinámico, voltamperometrías y cronopotenciometrías, los autores propusieron un mecanismo para las reacciones de reducción involucradas en el sistema. Los resultados indicaron que el selenio elemental influye en la reacción de evolución de hidrógeno y favorece la reducción de especies sulfato, con la consecuente formación de azufre elemental. Asimismo, se observó que la electrodeposición de manganeso metálico inicia en un intervalo aproximado de -25 a -50 A/m², con una interferencia mínima de reacciones secundarias (Reyes-Morales et al., 2021).

En 2022, Reyes-Morales et al. evaluaron el efecto de dos membranas comerciales de intercambio aniónico, AMI 7001s y Neosepta AMX, durante la

electrodeposición de manganeso a partir de soluciones sulfatadas. Los resultados mostraron que, a densidades de corriente inferiores a -100 A/m^2 , la membrana AMI 7001s favoreció una mayor reducción y deposición de manganeso en comparación con la membrana Neosepta AMX. No obstante, bajo estas condiciones también se observó una mayor formación de compuestos manganesos de baja solubilidad. A densidades de corriente más negativas que -100 A/m^2 , ambas membranas presentaron un comportamiento similar, alcanzando una eficiencia de corriente máxima cercana al 63 % a -200 A/m^2 . Asimismo, se observó que la selección de la membrana influye en el consumo de iones sulfato, debido a su carácter de intercambio aniónico (Reyes-Morales et al., 2022).

En el año 2023 shuliang lu et al. menciona que el proceso electrowinning ha sufrido varios cambios debido a la generación de depósitos anódicos, una de las razones es la falta de claridad en el mecanismo de reacción. Menciona que a medida que avanza el proceso, las reacciones comitentes obstaculizan el proceso de reducción del Mn. la formación de hidrolizados podría provocar que la película del ánodo tienda a caerse con la evolución de oxígeno, siendo algunas reacciones perjudiciales para la recuperación, es necesario seguir estudiando los mecanismos de reacción del proceso de obtención de MME (Luo et al., 2023).

2.7 Trabajos de investigación con el software Hydra-Medusa

En 2013, Serrano López et al. utilizaron el software Hydra-Medusa para analizar las especies de iridio presentes en una ventana de pH de 0 a 2. El análisis termodinámico indicó dos posibles regiones de disolución en HCl 1 M: una asociada con especies solubles de Ir(III), entre 0.83 y 0.84 V vs. SHE, y otra relacionada con especies de Ir(IV), entre 0.84 y 1.50 V vs. SHE. A partir

de estos resultados, los autores establecieron condiciones experimentales para estudiar la disolución electroquímica del iridio. Mediante voltamperometría cíclica identificaron dos procesos de oxidación atribuibles a la disolución de especies de Ir(III) e Ir(IV), y señalaron la necesidad de complementar el estudio con técnicas electroquímicas adicionales para mejorar la comprensión y el rendimiento del proceso (Serrano López et al., 2013).

En 2020, Martins et al. estudiaron la separación hidrometalúrgica de zinc y cobre a partir de cenizas residuales de latón. El material fue sometido a lixiviación selectiva con ácido sulfúrico diluido y, posteriormente, la solución obtenida se trató mediante extracción por solventes utilizando ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA) como agente extractante. Los autores evaluaron variables como el pH, la concentración de extractante, el tiempo de contacto y la relación de fases, con el propósito de separar selectivamente el Zn y el Cu (Martins et al., 2020).

En 2021, Feijoo et al. evaluaron la recuperación de Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} a partir de una solución ácida multicomponente sintética basada en una ruta de procesamiento de lateritas de níquel. Los autores elaboraron diagramas de especiación mediante el software Hydra-Medusa, utilizando las concentraciones de la solución de trabajo para establecer un intervalo de pH adecuado y evitar la formación de especies precipitadas. A partir de este análisis, se mantuvo el pH de operación entre 1.5 y 2.5 durante el proceso de electrodiálisis. Bajo estas condiciones, se obtuvieron porcentajes de extracción superiores al 98 % para Co^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} , mientras que para Cr^{3+} se alcanzó un valor máximo cercano al 83 % (Feijoo et al., 2021).

En 2023, Calgaro et al. estudiaron la recuperación de cobre a partir de tarjetas de circuito impreso provenientes de residuos de equipos eléctricos y

electrónicos. Después de la lixiviación con CO₂ supercrítico y cosolventes, el pH de la solución se ajustó a 4 mediante la adición de NaOH, lo que provocó la formación de un precipitado. Este sólido fue analizado mediante difracción de rayos X y contrastado con diagramas de equilibrio químico elaborados con Hydra-Medusa para evaluar las especies de Cu, Al y Fe presentes en la solución. Los resultados indicaron que el precipitado se asociaba principalmente con especies de aluminio y hierro, sin una presencia significativa de cobre. Esta etapa permitió purificar parcialmente el lixiviado antes de la electrorecuperación, favoreciendo la obtención de un depósito metálico con aproximadamente 96 % de Cu y una eficiencia de corriente cercana al 100 % bajo condiciones de 250 A/m², pH 4 y 25 °C (Calgaro et al., 2023).

2.8 Trabajos de investigación con el software HSC Chemistry

En 2005, Casaroli et al. evaluaron el uso de herramientas de modelado termodinámico para analizar la cementación y remoción de especies metálicas, principalmente Ag y Zn, en circuitos de electrorecuperación de zinc. Los autores emplearon HSC Chemistry y el paquete de modelado termodinámico de CSIRO/Monash para construir diagramas de especiación y comparar la capacidad de ambas plataformas para predecir el comportamiento del sistema. Los resultados mostraron que estas herramientas facilitan el análisis de especies predominantes y condiciones de operación; no obstante, las predicciones dependen de la calidad de los datos termodinámicos ingresados, de la fuente bibliográfica utilizada y de la temperatura considerada. Asimismo, los autores señalaron que los modelos de equilibrio no incorporan directamente factores cinéticos, como la velocidad de reacción y la transferencia de masa, los cuales pueden modificar el comportamiento real del sistema (Casaroli et al., 2005).

En 2022, Jang et al. estudiaron la recuperación electroquímica de cesio y estroncio a partir de una sal eutéctica LiCl–KCl mediante electrólisis con cátodos líquidos. Los autores utilizaron HSC Chemistry versión 9.3 para calcular propiedades termodinámicas fundamentales y potenciales estándar de los metales involucrados. A partir de este análisis, evaluaron cátodos líquidos de Zn, Bi, Cd y Pb como posibles materiales para favorecer la deposición de Cs y Sr. Los resultados mostraron que el cátodo de Zn permitió recuperar Sr con una eficiencia máxima cercana al 55 %, mientras que la deposición de Cs fue mínima en los cátodos evaluados (Jang et al., 2022).

2.9 Trabajos de simulación de depósitos de metales con CAE

En 2016, Reyes-Morales et al. diseñaron y evaluaron termodinámicamente un reactor electroquímico para la recuperación de plata a partir de residuos líquidos del revelado de radiografías. Los autores emplearon COMSOL Multiphysics 5.0 y la interfaz de electrodeposición terciario de Nernst–Planck en una geometría bidimensional para analizar la distribución de corriente y las condiciones de operación del reactor. Los resultados indicaron que la mayor recuperación de plata se obtuvo al imponer un potencial de 0.5 V o una densidad de corriente de 16.66 A/m². Asimismo, señalaron que la distancia entre electrodos debe ajustarse de acuerdo con la conductividad de la solución, con el fin de mejorar la eficiencia energética y reducir fenómenos no deseados, como el calentamiento de la celda, la evolución de hidrógeno y la formación de sulfuro de plata (Reyes-Morales et al., 2016).

En 2018, Zhang et al. desarrollaron un modelo para predecir la eficiencia de corriente durante la electrorecuperación de zinc. El modelo integró la deposición de Zn²⁺ en el cátodo, la reacción de evolución de hidrógeno y la evolución de oxígeno en el ánodo, mediante el acoplamiento de las ecuaciones

de Nernst–Planck con expresiones cinéticas para las reacciones electroquímicas. Los autores consideraron fenómenos de transporte de masa y la variación de las concentraciones de especies en el electrolito, identificando que el consumo y la producción de especies durante las reacciones pueden modificar los gradientes de concentración y afectar la eficiencia de corriente del proceso (Zhang et al., 2018).

En 2020, Braun et al. analizaron la electrodeposición de cobre mediante un modelo físico bidimensional axisimétrico aplicado a vías de silicio de escala milimétrica. El modelo consideró el transporte de especies en el electrolito mediante las ecuaciones de Nernst–Planck, así como las reacciones electroquímicas y el avance de la superficie de depósito. La simulación permitió evaluar la distribución de concentración, potencial y densidad de corriente durante la electrodeposición de Cu, mostrando que las condiciones de transporte de masa y la geometría del sistema influyen de manera significativa en la uniformidad del depósito y en el comportamiento del proceso (Braun et al., 2020).

En 2022, Murali et al. analizaron la recuperación sustentable de cobre a partir de residuos electrónicos mediante una ruta integrada de biolixiviación, extracción por solventes y electrorecuperación. Los autores desarrollaron un modelo de electrowinning de cobre basado en ecuaciones empíricas y parámetros cinéticos fundamentales, con el propósito de identificar condiciones de operación que favorecieran la recuperación de Cu y minimizaran el consumo energético. El estudio destaca que la eficiencia energética del proceso depende de la cinética de las reacciones electroquímicas, de la composición de la solución y de las reacciones secundarias que pueden ocurrir durante la electrodeposición (Murali et al., 2022).

Los trabajos reportados en la literatura de la obtención de MME y de simulación indican que no se tienen estudios de CAE de simulación termodinámica y cinética de los procesos y parámetros electroquímicos para la obtención del manganeso metálico electrolítico. Por lo que es de importancia realizar diversos experimentos con el conocimiento previo de un análisis computacional de elementos finitos, estos estudios proporcionarían información aproximada de los efectos que causan un cambio en los parámetros de operación para optimizar el depósito de MME que es difícil de obtener por su alto potencial de reducción que fácilmente compite con la evolución de hidrógeno.

Este trabajo está enfocado a localizar y estudiar, las variables necesarias para llevar a cabo la optimización en el depósito de Mn electrolítico modificando los factores y condiciones mencionadas en los párrafos anteriores; por medio de la simulación y la validación experimental es posible llegar a la optimización de tiempos, ahorro de costos, escalamiento y descripción de fenómenos físicos.

Para ello se plantean los siguientes objetivos

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Evaluar la recuperación del manganeso metálico de alta pureza mediante estudios termodinámicos y simulación de las variables del proceso de transporte de masa de manganeso para optimizar el proceso de depósito.

3.2 Objetivos Específicos

1.- Establecer las condiciones termodinámicas, de potencial, pH y concentración que favorecen el depósito de MME a partir de datos experimentales.

- 2.- Simular la cinética del depósito de MME variando el número de compartimentos de la celda electroquímica mediante la utilización del método de elemento finito.
- 3.- Simular y validar la cinética del depósito de MME variando las distancias de los electrodos de las celdas de compartimentos separados mediante la utilización del método de elemento finito y resultados experimentales del prototipo físico.
- 4.- Evaluar la cinética del depósito de MME variando la concentración SO_4 del anolito utilizando del prototipo físico.
5. Simular y validar la cinética del depósito de MME variando las membranas aniónicas en las celdas de compartimentos separados mediante la utilización del método de elemento finito y resultados experimentales del prototipo físico.
6. Simular y validar la cinética del depósito de MME variando las concentraciones de las especies del catolito en las celdas de compartimentos separados mediante la utilización del método de elemento finito y resultados experimentales del prototipo físico.
7. Trasladar las condiciones de corriente, pH, concentraciones de los iones en el anolito y catolito, las características de la membrana y la distancia entre electrodos que permitan la optimización del proceso de depósito de Mn.

4 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

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

- 1.- Búsqueda de las condiciones termodinámicas, de potencial, pH y concentración que favorecen el depósito de MME a partir de referencias

bibliográficas y datos experimentales para establecer las condiciones de frontera de simulación.

2.- Estudio termodinámico para establecer las especies implicada en el depósito de MME.

3.- Estudio de la simulación de la cinética del depósito de MME variando el número de compartimentos para determinar la distribución de densidad de corriente y potencial en los electrodos de la celda de compartimentos separados.

4.- Estudio de la simulación de la cinética del depósito de MME variando las distancias entre los electrodos para evaluar la velocidad del transporte de masa de los iones Mn.

5.- Estudio de la simulación de la cinética del depósito de MME variando las membranas aniónicas con el propósito de establecer la estabilidad mecánica de las membranas en el proceso de depósito de MME.

6.- Estudio cinético variando la concentración de sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el anolito para comprobar el efecto de las reacciones anódicas en la formación del depósito de MME.

7.- Estudio de la cinética del depósito de MME variando la naturaleza de los anolitos para transporte de masa de las especies involucradas en el depósito de MME.

8.- Traslado de las condiciones óptimas de simulación del depósito de MME para validar este proceso con las condiciones experimentales.

En la **figura 2** se resumen la estrategia experimental planteado en los puntos anteriores del proceso de optimización del depósito de MME.

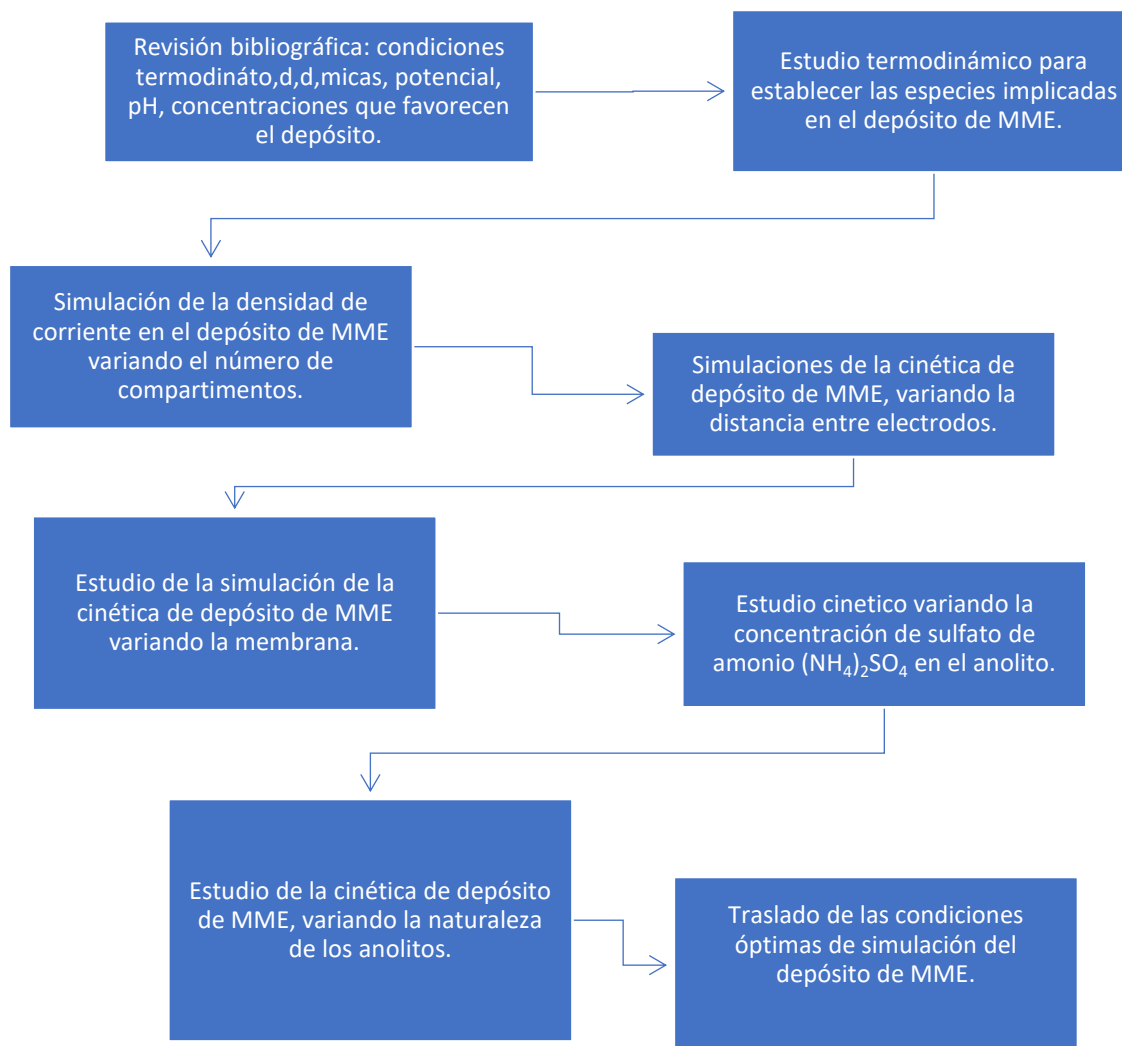


Figura 2 - Esquema de la estrategia experimental para la optimización del proceso de obtención de MME.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Concentraciones de los compartimentos de la celda electroquímica.

Los estudios para determinar que especies se forman en el electrolito se realizaron con los softwares Hydra-Medusa y HSC cabe mencionar que ambos softwares emplean potenciales respecto al electrodo de referencia de H^+ Standard Hydrogen Electrode (SHE, por sus siglas en ingles).

En el catolito se utilizaron las siguientes concentraciones según el trabajo de investigación de Reyes-Morales et al, quien a su vez propone las reacciones que se forman en el electrolito, cabe destacar que J.C. Rojas et al quien propone las mismas concentraciones hace observaciones puntuales a una mejora del depósito por la adición de los selenuros:

Condiciones para software Hydra-Medusa:

$Mn^{2+} = 0.270 \text{ M}$, $SO_4^{2-} = 1.18 \text{ M}$, $SeO_3^{2-} = 0.54 \text{ mM}$ y $NH_4^+ = 1.82 \text{ M}$

Universo de equilibrios químicos (The saturated calomel electrode **SCE** por sus siglas en inglés), es un electrodo basado en la reacción entre el mercurio elemental y el cloruro de mercurio (I):

5.2 Condiciones para HSC

Para explorar el universo de reacciones y las constantes de formación se empleó el software HSC, en la tabla 1 se muestran las K de formación y el potencial de las posibles reacciones en el catolito:

Tabla 1 – Parámetros del mecanismo de reacción para el Mn

Reacción	Temperatura °C	K	E vs SHE (V)
$Mn(+2a) + 2e- = Mn$	25	1.1258e-40	-1.182
$HSeO_3(-a) + 5H(+a) + 4e$ $= Se + 3H_2O(l)$	25	3.578e52	0.778
$Na(+a) + OH(-a) + Cl_2(g) =$ $Na(+a) + ClO(-a) + H(+a)$ $+ Cl(-a)$	20 30	8.412e-1 4.628e-1	
$SO(-2a) + 4H(+a) + 6e- =$ $S + 4OH(-a)$	25	6.495e-21	-0.199
$Mn(+2a) + SO_4(-2g) + 4e- =$ $MnS + 4O(-a)$	25	8.958e-181	-2.664

Los equilibrios químicos o electroquímicos se pueden expresar gráficamente en un diagrama de potencial pH, siendo estos diagramas conocidos como diagramas de Pourbaix muestran regiones de estabilidad termodinámica de las especies en un electrolito acuoso, sin embargo, el equilibrio químico implica energía, ya sea una reacción que se lleva a cabo de forma espontánea o imponiendo un potencial y se hace necesario un estudio más puntual de las energías involucradas.

El análisis de la energía puede relacionar la tendencia entre un sistema físico o químico a reaccionar ante cambios de entropía, entalpía y temperatura. Siendo la energía una capacidad de la materia para realizar un trabajo.

Matemáticamente la ecuación de la energía libre de Gibbs (G) se escribe de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Siendo ΔH la entalpia, ΔS la entropía y T la temperatura. Por esta razón

La construcción de estos diagramas E vs pH están basados en los cálculos de la ecuación de Nernst y en la constante de equilibrio (K); un primer paso es recopilar los valores de las energías libres de Gibbs (G), Escribir las reacciones que intervienen en la formación de las especies.

La energía libre de Gibbs de la formación estándar se determina directamente con el estado termodinámico del sistema: Presión, Temperatura, concentración de los constituyentes de la solución. Por otra parte, el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) está dada la ecuación 1.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (2)$$

El sistema empleado para la electrorecuperación del manganeso es una celda de diafragma, la cual consta de al menos dos compartimentos separados por una membrana la cual cuenta con características de permeabilidad aniónica; con el propósito de mantener una interacción electrónica entre el anolito y el catolito, asegurando que los iones de Mn^{+2} se depositen exclusivamente en el cátodo para el electrodeposición del Mn cristalino. Cada compartimento de la celda tiene dimensiones de 100 mm de ancho, 55 mm de profundidad y 92.5 mm de altura con una separación de 54.45 mm entre electrodos. Mientras que los electrodos (cátodos y anodos) tiene 87.0 mm de ancho 0.82 mm de espesor y 92.5 mm de altura y la membrana 0.45mm de espesor y cubre toda el área transversal de la celda, separando ambos electrolitos por un anolito y en un

catolito. En la figura 3 se muestra una representación gráfica de la celda de compartimentos separados para su mejor comprensión.

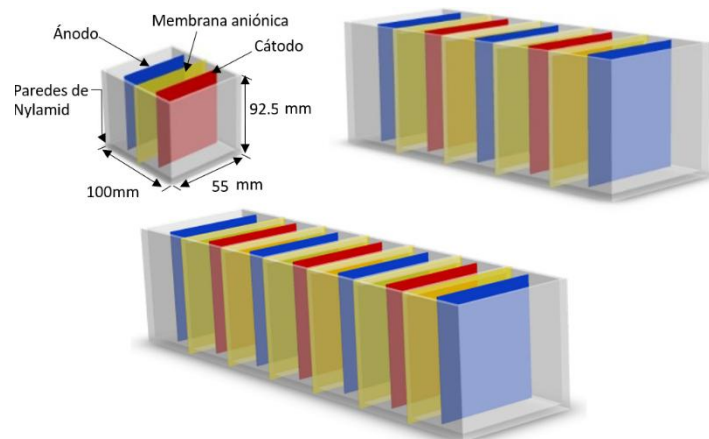


Figura 3 - Celdas tipo prensa con compartimentos separados por una membrana aniónica (amarilla), en su representación de 1, 2 y 3 cátodos (rojo) rodeados por los ánodos correspondientes (azul).

5.3 Modelo Matemático.

Las distribuciones de corriente primaria y secundaria en una celda de diafragma consideran la distribución del potencial y de la densidad de corriente a lo largo de los electrodos. Este tipo de análisis también permite predecir efectos de borde en las esquinas, asociados con la geometría del reactor y con el comportamiento conductor del electrolito Werner et al (2018). En este planteamiento, el electrolito se considera electroneutro, sin acumulación significativa de carga en el volumen de la solución, y con gradientes de concentración despreciables para simplificar el transporte de especies Lu et al (2022). Por esta razón, se asume una conductividad uniforme en el electrolito y en los electrodos. La distribución de corriente y potencial en las geometrías de los reactores de 2, 5, 7 y 9 compartimentos dependen directamente de la configuración del reactor. Este enfoque puede considerarse un análisis simplificado, ya que permite evaluar principalmente los efectos de la geometría y su impacto en el desempeño de la CE (corriente eléctrica).

La ecuación de flujo general (Laplace) se puede expresar como se indica en la Ecuación 3.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 \quad \text{Eq. 3}$$

Donde, φ representa el potencial eléctrico en el electrolito con respecto a las coordenadas geométricas.

De este modo, para el presente estudio, se asume que es factible establecer la distribución de corriente eléctrica del electrolito dentro del reactor considera que tanto la transferencia de carga como las condiciones de transporte de masa son despreciables, ya que la resistencia óhmica dentro de la celda determina la distribución de corriente eléctrica. Por lo tanto, es factible establecer los valores de corriente eléctrica en cualquier coordenada del reactor.

a simulación de la distribución de densidad de corriente primaria y secundaria se llevó a cabo considerando los parámetros presentados en la Tabla 2, bajo condiciones estacionarias. Estas condiciones fueron establecidas a partir de datos experimentales del proceso electroquímico de obtención de MME reportados por Reyes-Morales et al. (2022), quienes evaluaron el efecto de membranas aniónicas y electrodos DSA de rutenio bajo una densidad de corriente impuesta de $-300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ y un pH inicial de 3.6 en el catolito. Asimismo, el planteamiento del modelo se apoya en estudios de simulación aplicados a procesos de electroobtención, donde la distribución de corriente y potencial permite evaluar el efecto de la geometría, la conductividad del electrolito y las condiciones de frontera electroquímicas (Lu et al., 2022; Werner et al., 2018). Para la simulación se introdujeron valores de conductividad de $203 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ para el anolito y $125.7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ para el catolito. La

membrana se consideró como un dominio conductor intermedio entre el anolito y el catolito, con una conductividad de $0.0363 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Tabla 2. Parámetros usados en la simulación.

Parámetro	Valor
Conductividad del anolito $[\text{k}] / \text{Sm}^{-1}$	203
Conductividad del catolito $[\text{k}] / \text{Sm}^{-1}$	125.7
Conductividad de la membrana $[\text{k}] / \text{Sm}^{-1}$	0.0363
Densidad de corriente de intercambio $[\text{i}_0] / \text{Am}^{-2}$	300
Densidad de corriente limitante $[\text{i}_{\text{lim}}] / \text{Am}^{-2}$	300
Potencial eléctrico externo cátodo $[\phi_{\text{s,ext}}] / \text{V}$	-2.5
Potencial eléctrico externo ánodo $[\phi_{\text{s,ext}}] / \text{V}$	3.5
Coeficiente de transferencia catodico $[\alpha_{\text{c}}]$	0.5
Coeficiente de transferencia anodico $[\alpha_{\text{a}}]$	0.5
Temperatura $[\text{T}] / \text{K}$	293.15

Para fenómenos de transporte la ley de ohm (ecuación 4) se presenta de la siguiente manera:

$$j = -k\nabla\phi \quad \text{Eq. 4}$$

Donde, la densidad de corriente eléctrica (j) se determinó en cualquier punto del reactor de acuerdo con la ley de Ohm, que se calcula en toda la geometría utilizando el operador Laplaciano (∇) sobre la función que representa el potencial eléctrico (ϕ) como un campo escalar; k es la conductividad del electrolito que describe la distribución de la corriente eléctrica y el potencial en el electrolito.

Además, se consideró que las otras paredes que no eran electrodos son aislantes, y no existe flujo de corriente eléctrica y se calcula mediante la Ecuación 5. En el caso de la geometría estudiada, esto representa principalmente las paredes que contienen la disolución del catolito y el anolito, pero que no participan en el intercambio electrónico.

$$-k \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0 \quad \text{Eq. 5}$$

Donde, ξ denota la condición superficial típica.

Para determinar la densidad de corriente eléctrica promedio podría calcularse utilizando la Ecuación 6 con la corriente eléctrica impuesta entre el cátodo y el ánodo. Cabe mencionar que el propósito del presente estudio es mejorar el funcionamiento del reactor, optimizando la geometría y el número de compartimentos. Por lo que se considera que la concentración de las especies involucradas en la superficie del electrodo se mantuvo constante ya que se trata de un estudio estacionario.

$$j_{ave} = \frac{1}{A_c} \int_0^A j_{ave} j dA_c \quad \text{Eq. 6}$$

El estudio se realizó para las simulaciones en distribución de corrientes secundarias, ya que esta opción nos permitió limitar el sistema a -300 A/m^2 , lo que nos conduce a una aproximación a los experimentos galvanostáticos. La simulación se plantea como un sistema compuesto por un medio continuo (el electrolito), condiciones de frontera como aislamientos (paredes de la celda), así como valores iniciales del potencial eléctrico y del electrolito. Se agregó una física para simular la interfaz electrodo-electrolito, lo que implicó conocer las condiciones energéticas y las propiedades de los electrodos para todas las simulaciones. Por lo que, en este trabajo, relaciona la cantidad de masa transformada con las distribuciones de corriente y potencial en las superficies anódicas y catódicas. Para esto se resolvió el sistema con la ecuación de Butler-Volmer linealizada (Eq. 7) en la superficie de los electrodos, estableciendo valores de potencial eléctrico externo y corriente limitante, así como un

coeficiente de transferencia anódico y catódico de 0.5 y un régimen estacionario.

$$i_{loc} = i_o \left(\frac{C_R}{C_R^o} \frac{\alpha_a F \eta}{RT} + \frac{C_o}{C_o^o} \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Donde, i_{loc} es la densidad de corriente faradaica, i_o es la corriente de intercambio, C_R Concentración, C_R^o concentración aparente, α_a coeficiente de transferencia de electrones, F es la constante de Faraday, η es el sobrepotencial de electrodo, R la constante de gas ideal, T la temperatura, finalmente $\frac{C_o}{C_o^o}$ es la relación del transporte en el electrolito y la transferencia de electrones.

5.4 Consideraciones de la Simulación

El análisis teórico de la distribución de la corriente eléctrica y potencial para las geometrías esbozadas (figura 4) se llevó a cabo utilizando una aproximación de la ecuación de Laplace (Ecuación 3) en cualquier punto dentro del reactor. La aproximación se determinó a partir del gradiente del potencial eléctrico local mediante el software COMSOL Multiphysics® 6.0, en una estación de trabajo Dell® Inspiron 20 modelo 3048 series con un procesador AMD A9 de doble núcleo con capacidad de 3.10 GHz, tarjeta gráfica RADEON R5 con capacidad de 3 GB video, 250 GB de ROM y 8 GB de RAM. Para este análisis, se construyó una malla que consideraba la geometría de los electrodos y su cercanía, con un tamaño de elemento, con valores de 0.01491 para el tamaño máximo del elemento, 0.00109 para el tamaño mínimo del elemento, una tasa de crecimiento máxima del elemento de 1.4, un factor de curvatura de 0.4 y una resolución de regiones estrechas de 0.7. Además, fue calibrado por la física general, obteniendo la malla mostrada en la figura 4 para los arreglos de 2, 5, 7 y 9 compartimentos (figura 4a, figura 4b, figura 4c y figura 4d) respectivamente.

Dando como resultado los valores de refinamiento y tiempo de cálculo mostrados en la tabla 3.

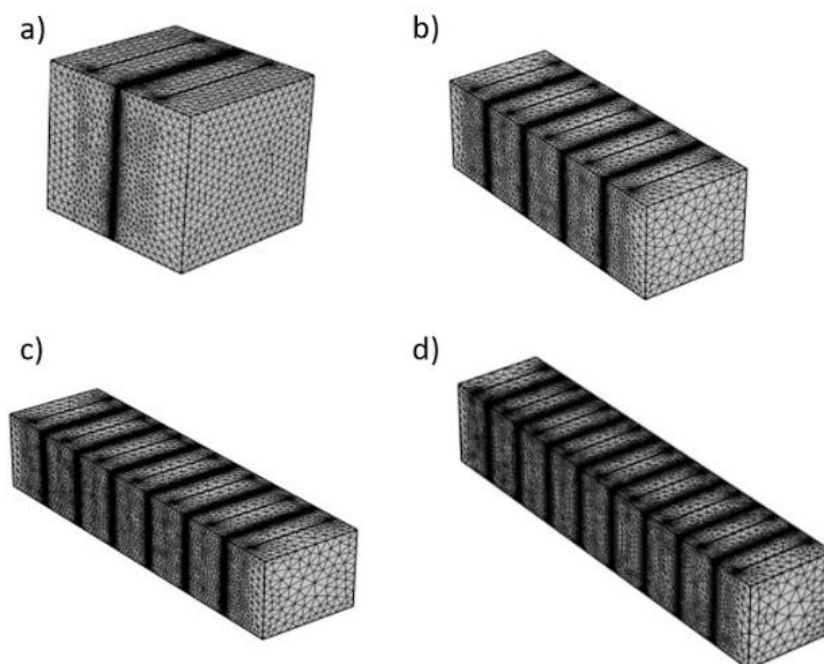


Figura 4 - Tipo de malla y cantidad de elementos. Celdas tipo prensa con compartimentos separados de a) 2 compartimentos, b) 5 compartimentos, c) 9 compartimentos y c) 13 compartimentos para el proceso de depósito de MME.

Tabla 3. Configuración y características de los elementos usados en la simulación.

Configuración de la celda	Calidad mínima del elemento	Número de elementos	Tiempo de refinamiento y solución.
2 compartimentos	0.2403	1146220	73 s
5 compartimentos	0.2287	1613451	356 s
7 compartimentos	0.1824	2401282	364 s

El análisis del estudio se llevó a cabo para determinar el efecto del acomodo de los electrodos laterales y sus dimensiones en el reactor. En primer lugar, se evalúa la operación de la celda de diafragma que solo contiene un par de electrodos (figura 4a), siguiendo el diseño clásico de celda. Luego, se analizó el

segundo diseño que considera un arreglo de diafragma con dos y tres cátodos rodeados de ánodos (figura 4b y 4c, respectivamente).

5.5 Estudio de la geometría

En este trabajo se llevó a cabo una investigación sobre el efecto del incremento de las distancias entre electrodos en una celda electroquímica. Para ello, se diseñó una geometría específica para la celda de compartimentos separados (figura 5) que permitiera la variación controlada de las distancias entre los electrodos, facilitando así la comparación de diferentes configuraciones. Cada incremento en la distancia fue fijado en 5 mm, lo que permitió un análisis sistemático de cómo estos cambios afectan al depósito de Mn.

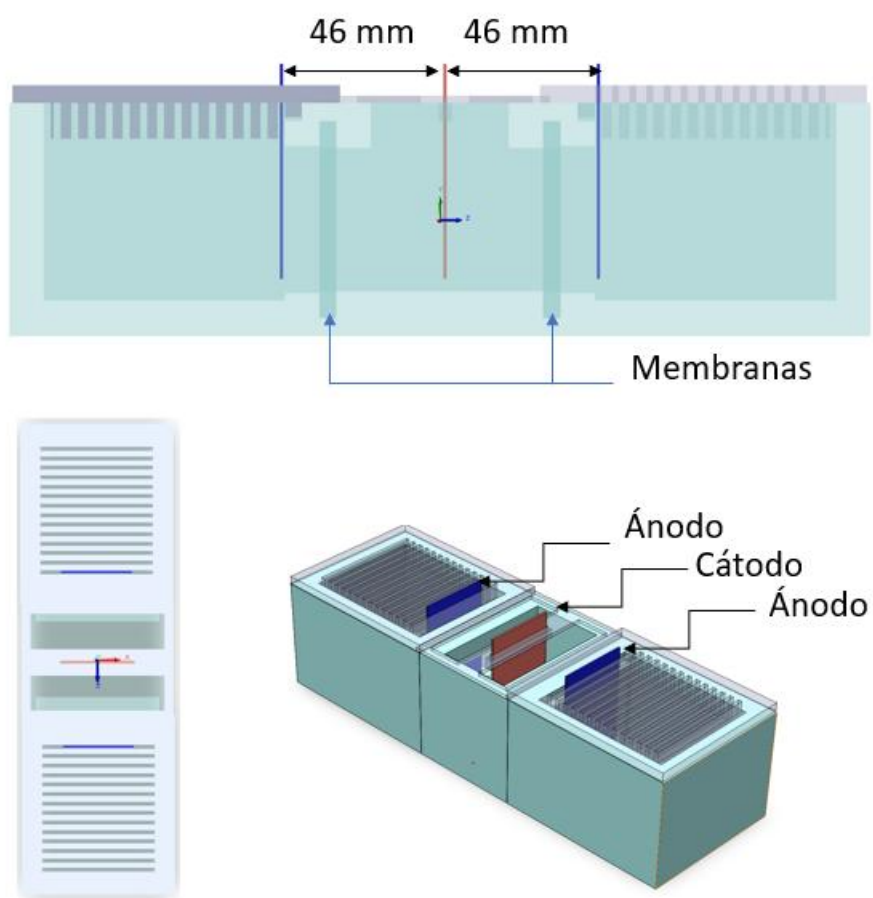


Figura 5 - Celdas tipo prensa con compartimentos separados para el análisis de distancia entre electrodos que van de 46 a 111 mm.

5.6 Preparación de la celda electroquímica

Para las pruebas electroquímicas se preparó un catolito con presencia de iones Mn^{2+} en una concentración de 0.27M, $(\text{NH}_4)_3\text{SO}_4$ en una concentración de 0.91 M y SeO_2 en una concentración de 0.54 mM. Además, se consideró la molécula del H_2O en los cálculos ya que el reactivo de sulfato de manganeso estaba hidratado.

El anolito se preparó principalmente de una solución de H_2SO_4 en una concentración de 0.5 M para proporcionar los aniones (SO_4) comunes con el catolito. En el estudio de la variación de distancia entre electrodos del proceso de depósito de MME.

Se emplearon electrodos modificados de Ti-RuO_2 como ánodos, esto con el fin de evitar la degradación y contaminación del electrolito. Igualmente se empleó un electrodo de Ti como cátodo para depositar el metal Mn^0 .

En este proceso se emplearon membranas aniónicas AMX en ambas separaciones de la celda, con la finalidad de mantener al Mn^{+2} en solución catódica, estas membranas se mantuvieron almacenadas durante un día en una solución de cloruro de sodio al 5% para su activación.

5.7 Condiciones experimentales

Todas las pruebas se realizaron a una densidad de corriente de 300 A/m^2 en una configuración de placas paralelas con un volumen controlado 170 ml para catódico y 190 ml para el anolito. El electrodo se sumergió para cubrir un área superficial igualmente controlada de 0.002738 m^2 con la finalidad de imponer una corriente de trabajo de 0.8214 A. En el compartimento catódico se empleó un electrodo de referencia calomel (SCE, $E=0.242 \text{ V}$ vs Standard Hydrogen Electrode SHE)

5.8 Análisis galvanostático

Para evaluar el efecto de la distancia entre electrodos se realizaron pruebas galvanostáticas es decir a corriente constante; para esto se impuso una corriente de 0.8214 A durante 120 min, en el proceso igualmente se registraron datos de la masa recuperada usando una balanza analítica para registrar la masa inicial del electrodo sin depósito y la masa total del electrodo después de la prueba. La geometría de la celda permitió evaluar 14 distancias entre los electrodos, por lo que se realizaron 14 experimentos bajo las mismas concentraciones y condiciones energéticas.

5.9 Análisis de Caracterización

Para evaluar la concentración de los iones Mn^{2+} y SO_4^{2-} presentes durante el proceso, se tomaron muestras alícuotas cada 20 min durante el proceso de 120 min por lo que se realizaron 6 mediciones de las concentraciones tanto en anolitos como en el catolito en total se obtuvieron 18 muestras que se caracterizaron por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Óptima 8300.

5.10 Validación.

En este apartado se calcula el error porcentual para las simulaciones de celdas de 2 y 5 compartimentos, para representar la aproximación a las condiciones reales expresado de la siguiente manera:

$$error\ porcentual = \left| \frac{V_{Experimental} - V_{Simulado}}{V_{Experimental}} \right| \times 100 \quad Eq. 8$$

Donde $V_{experimental}$ es el dato real del potencial obtenido en las pruebas cronopotenciométricas y $V_{simulado}$ es el potencial obtenido a partir de las simulaciones.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Búsqueda bibliográfica de las condiciones termodinámicas del depósito de MME.

En la bibliografía consultada se establece que las especies involucradas el depósito de MME son Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, $\text{MnS}(\text{s})$, MnSeO_3 , Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, Mn_2O_3 , MnO_2 y MnSO_4 .

6.2 Estudio termodinámico del depósito MME - Estudio termodinámico con Hydra-Medusa y HSC.

Los estudios termodinámicos generan diagramas de Pourbaix que son representaciones gráficas de pH vs E que identifica las especies de predominio oxidadas y reducidas de un sistema electrolíticos y permite predecir los mecanismos de reacción de reducción u oxidación que ocurren en determinada condición de pH y E.

6.2.1 Diagramas Pourbaix para el Mn^{2+} : Estudio termodinámico con Hydra-Medusa

En la figura 6 se muestra la variación del Mn en un intervalo de 0.005 a 0.470 M con concentraciones fijas de SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} y NH_4^+ .

En figura 6 se aprecia que permanecen las mismas especies de MnSO_4 , Mn^{2+} , Mn^0 , MnS , MnSeO_3 , Mn_3O_4 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en todas las concentraciones usadas de Mn figuras 6a, 6b, 6c y 6d. También se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, se observa que cuando cambia la concentración de 0.005 M a 0.270 M de Mn hay un desplazamiento del pH de 0.3 hacia valores más ácidos de la zona de predominio de las especies MnS y Mn^{2+} figuras 6a y 6b. Lo que da lugar a un crecimiento de la zona de predominio de la especie MnS y un decremento de la zona de predominio de la especie Mn^{2+} . Para las concentraciones de 0.37 M y

0.470 de Mn, hay un pequeño desplazamiento de pH de 0.03 hacia valores ácidos, respecto a la concentración de 0.270 de la zona de predominio de la especie MnS y Mn^{2+} figuras 6c y 6d.

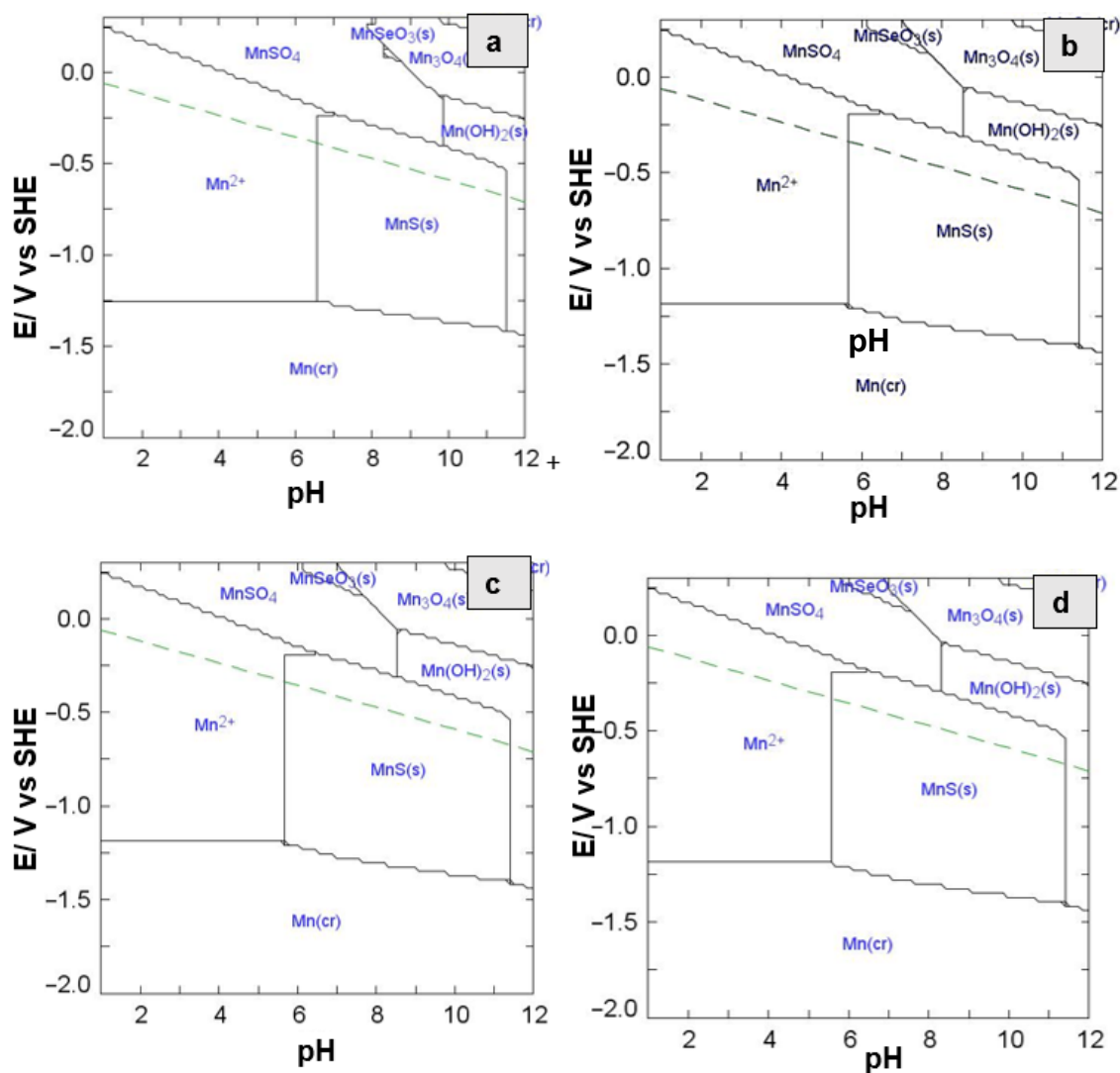


Figura 6 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.18 \text{ M}$, $[\text{NH}_4^+] = 1.82 \text{ M}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.54 \text{ mM}$, a) $[\text{Mn}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$, b) $[\text{Mn}^{2+}] = 0.270 \text{ M}$, c) $[\text{Mn}^{2+}] = 0.370 \text{ M}$, d) $[\text{Mn}^{2+}] = 0.470 \text{ M}$.

Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn^{2+} en el pH (3.6) de operación donde se lleva a cabo el depósito de Mn experimentalmente es más negativo -1.26 V vs SHE (figura 6a, 0.005 M de Mn) con respecto a la concentración de 0.27 M de Mn (-1.24 V vs SHE, figura 6b). Mientras que para las concentraciones de 0.370 y 0.470 de Mn en pH de operación de la recuperación de Mn, el valor E ya no cambia respecto a la concentración de 0.270 M de Mn figuras 6c y 6d.

6.2.2 Diagramas de Pourbaix para el $[\text{SeO}_3^{2-}]$: Estudio termodinámico con Hydra-Medusa

En la figura 7 se muestra la variación del SeO_3^{2-} en un intervalo de 0.1 mM a 2.0 mM con concentraciones fijas de Mn^{2+} , SO_4^{2-} y NH_4^+ .

En figura 7 se observa que en la concentración de 0.1 mM de $[\text{SeO}_3^{2-}]$ no está presente la especie MnSeO_3 figura 7a; a concentraciones mayores de $[\text{SeO}_3^{2-}]$: 0.45 mM, 1 mM y 2 mM (figuras 7b, 7c y 7d) se tiene las mismas especies que se aprecian de la figura 7a de MnSO_4 , Mn^{2+} , Mn^0 , MnS(s) , MnSeO_3 , Mn_3O_4 y Mn(OH)_2 del diagrama de Pourbaix. Nuevamente se tiene que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, se aprecia que cuando cambia la concentración de 0.1 mM a 0.45 mM de SeO_3^{2-} , no hay un desplazamiento del pH de la zona de predominio de las especies MnS y Mn^{2+} (figura 7a y 7b). Para las concentraciones de 1.0 mM y 2.0 mM figura 7c y 7d no hay cambios en las zonas de predominio de las especies que se mencionan en la figura 6a. Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn^{2+} en el pH de operación donde se lleva a cabo el

depósito de Mn experimentalmente, tampoco varia al cambiar la concentración de SeO_3^{2-} .

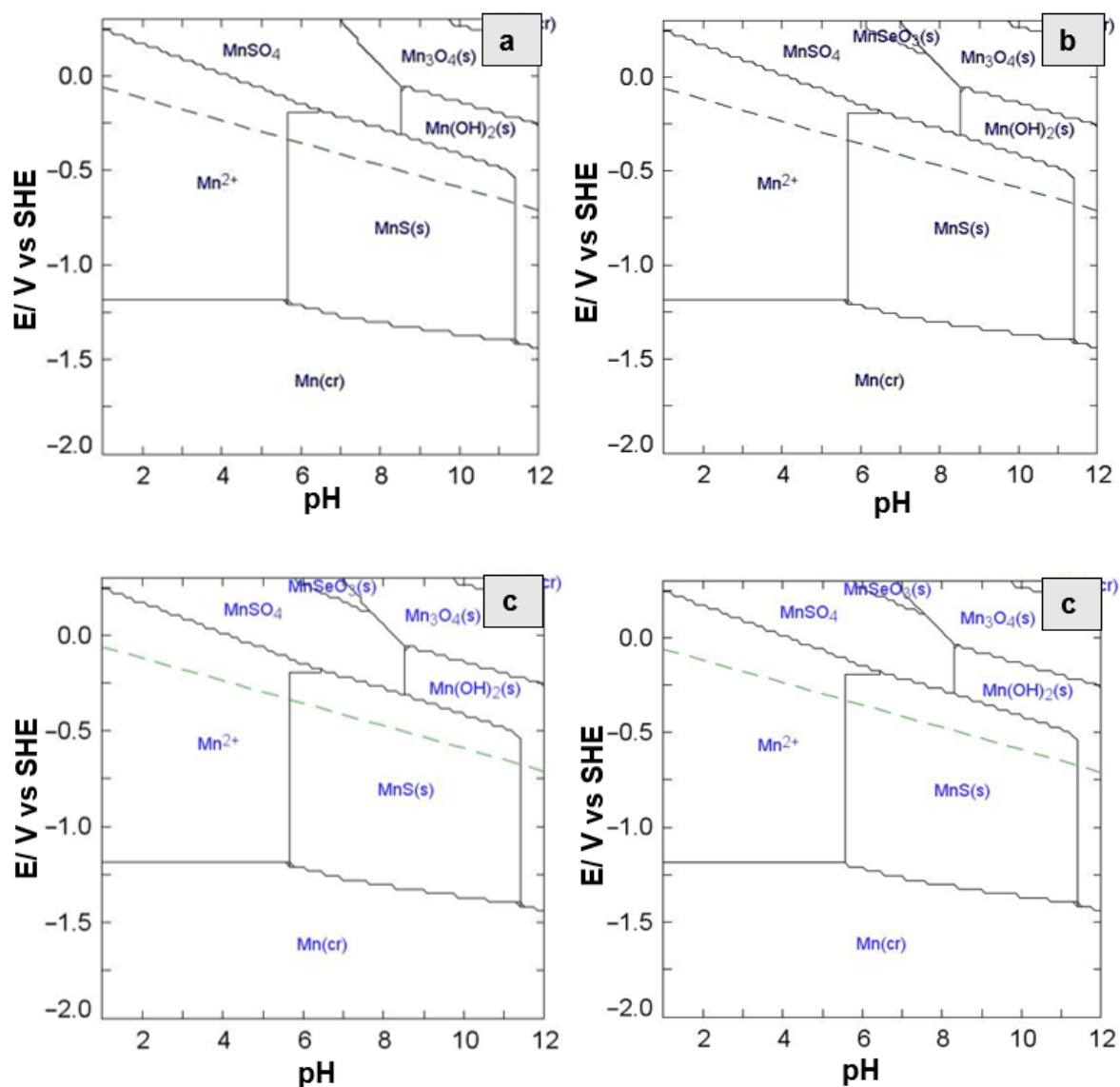


Figura 7 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.18 \text{ M}$, $[\text{NH}_4^+] = 1.82 \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.270 \text{ M}$, a) $[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.1 \text{ mM}$, b) $[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.45 \text{ mM}$, c) $[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0 \text{ mM}$, d) $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0 \text{ mM}$.

6.2.3 Diagramas de Pourbaix para el SO_4^{2-} : Estudio termodinámico con Hydra-Medusa

En la figura 8 se muestra la variación del SO_4^{2-} en un intervalo de 0.05 a 3.18 M con concentraciones fijas de Mn^{2+} , SeO_3^{2-} y NH_4^+ .

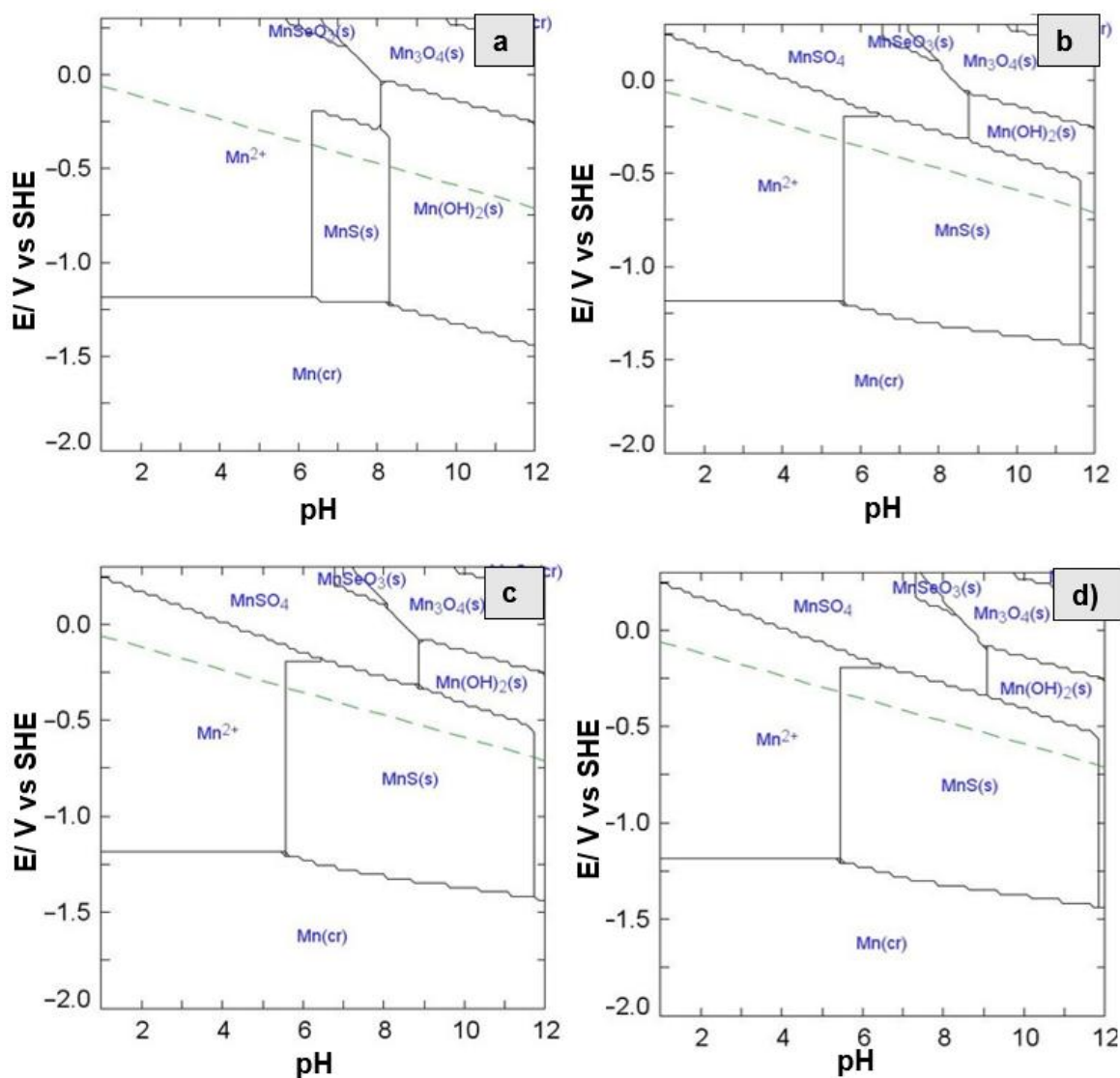


Figura 8 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[\text{NH}_4^+] = 1.82 \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.270 \text{ M}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.45 \text{ mM}$, a) $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.05 \text{ M}$, b) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.18 \text{ M}$ c) $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.18 \text{ M}$, d) $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.18 \text{ M}$.

En figura 8 se aprecia que a concentraciones mayores de SO_4^{2-} (1.8, 2.18 y 3.18 M) se tienen las especie de Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, $\text{MnS}(\text{s})$, MnSeO_3 , Mn_3O_4 y $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ (figura 8a, 8b, 8c y 8d). También se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, se observa que cuando cambia la concentración de 0.05 M a 1.18 M de SO_4^{2-} figura 8a y 8b hay un desplazamiento a valores más ácidos del pH de 0.8 de las zonas de predominio de las especies Mn^{2+} y $\text{MnS}(\text{s})$, así como de las especies $\text{MnS}(\text{s})$, y $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ hay un desplazamiento de pH de 3.5 hacia valores más básicos. Para las concentraciones de 2.18 M y 3.18 de SO_4^{2-} figuras 8c y 8d, hay un pequeño desplazamiento de pH de 0.1 hacia valores más ácidos de las zonas de predominio de las especies MnS^0 y Mn^{2+} , así como de las especies MnS^0 , y $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ hay un desplazamiento de pH de 0.5 hacia valores más básicos. Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn en el pH de operación donde se lleva a cabo el depósito de Mn experimentalmente, es menor (-1.17 V vs SHE) en la concentración de 0.05 M **1.17 M** de SO_4^{2-} respecto a la concentración de SO_4^{2-} 1.18 M (-1.18 V vs SHE) figuras 8a y 8b respectivamente. Mientras que para las concentraciones de 2.18 y 3.18 M de SO_4^{2-} figuras 8c y 8d, en pH de operación de la recuperación de Mn, el valor E cambia poco respecto a la concentración de 1.8 M de Mn figura 8b.

6.2.4 Diagramas de Pourbaix para el NH_4 . Estudio termodinámico con Hydra-Medusa

En la figura 9 se muestra una variación de la concentración del amonio de 0.05 a 3.82 M. en función de su concentración con concentraciones fijas de Mn^{2+} , SeO_3^{2-} y SO_4^{2-} .

En las figuras 9a, 9b, 9c y 9d se observan las mismas especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, $\text{MnS}(\text{s})$, MnSeO_3 , Mn_3O_4 y $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ y MnSO_4 , así como también se

observa que no hay especies resultantes de al aumentar la concentración del amonio.

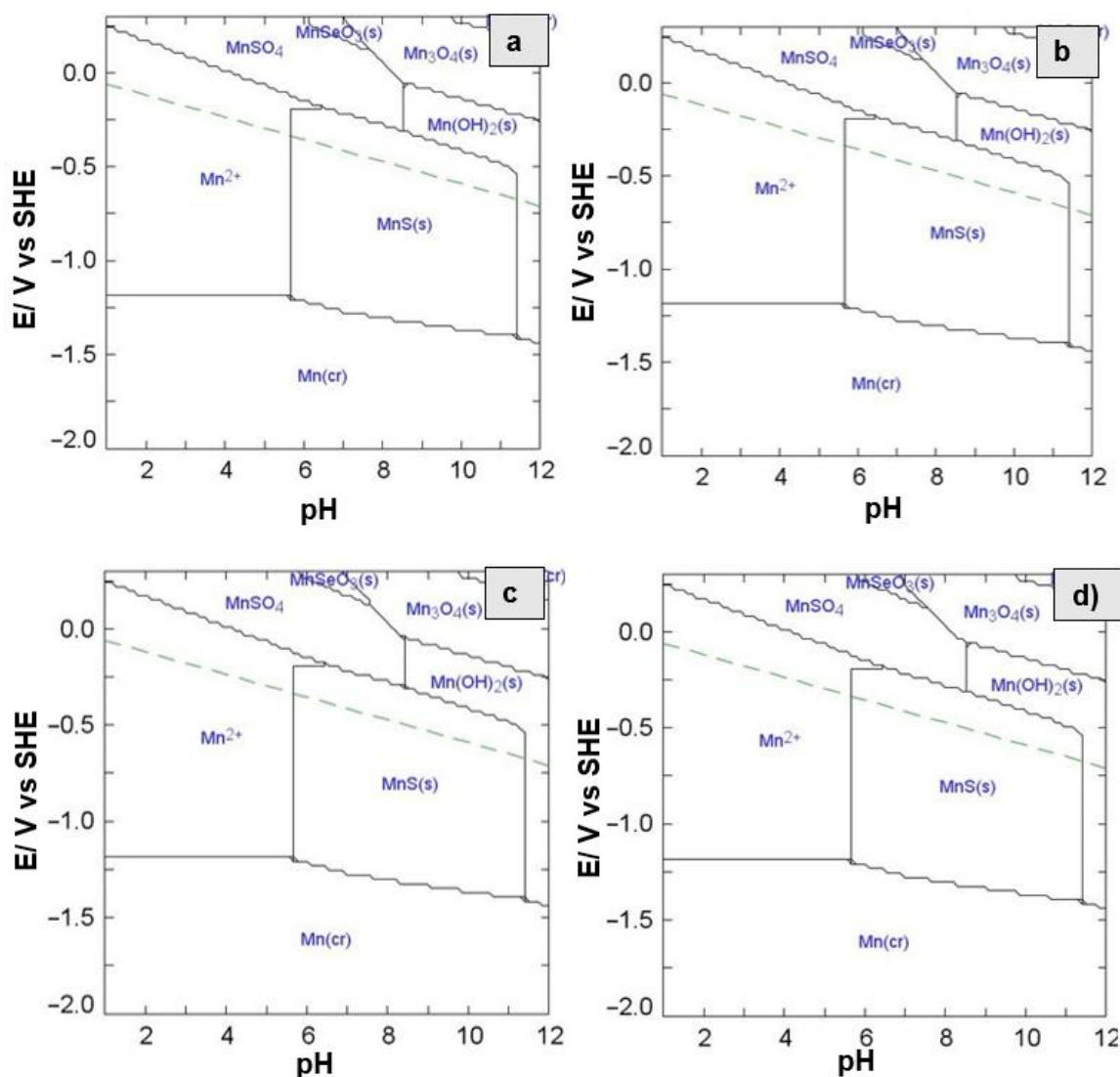


Figura 9 - Concentraciones de la solución electrolítica al, $[Mn^{2+}] = 0.270 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 1.18 \text{ M}$, $[SeO_3^{2-}] = 0.45 \text{ mM}$, a) $[NH_4^+] = 0.05 \text{ M}$, b) $[NH_4^+] = 1.82 \text{ M}$, c) $[NH_4^+] = 2.82 \text{ M}$, d) $[NH_4^+] = 3.82 \text{ M}$.

También se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, a concentraciones de 0.05, 1.82, 2.82 y 3.82 de NH_4^+ figura 9a, 9b, 9c y 9d no se observan cambios en las áreas de predominio de las especies Mn^{2+} , Mn^0 , MnS . Además, que para las concentraciones de 0.05, 1.82, 2.82 y 3.82 M de NH_4 en pH de operación

(3.6) de la recuperación de Mn, el valor E (1.18 V) no cambia respecto a los cambios de concentración del NH_4 .

Es importante mencionar que las áreas de predominio pueden cambiar al usar HSC respecto a Hydra-Medusa. Debido al método de solución y a la alimentación de la base de datos de cada programa. En cada software se consideran **K** de formación y ΔG parecidos, pero con algunas variaciones.

En HSC se pueden seleccionar todas las especies posibles y descartar las que no son de interés, el diagrama resultante es un diagrama con zonas de predominio de las especies del universo de reacciones que se reportaron en la literatura bajo condiciones estándar. Así que, para las concentraciones de Mn, Se, S y N mencionadas en la metodología se forman posibles especies para del electrolito y son las siguientes: $[\text{H}_2\text{S}(\text{g})]$, $[\text{NH}_3(\text{g})]$, $[\text{NO}_2(\text{g})]$, $[\text{NO}_3(\text{g})]$, $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$, $[\text{Mn}]$, $[\text{MnO}_2]$, $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$, $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, $[\text{MnS}]$, $[\text{S}]$, $[\text{Se}]$, $[\text{Mn}(-2\text{a})]$, $[\text{SO}_4(-2\text{a})]$, $[\text{Se}(-2\text{a})]$, $[\text{SeO}_3(-2\text{a})]$ y $[\text{SeO}_4(-2\text{a})]$. Cabe destacar que entre las especies mencionadas hay cuatro especies gaseosas que se pueden formar durante la reducción del Mn y es de interés para este trabajo identificarlas y medirlas.

6.2.5 Diagramas de Pourbaix para el Mn. Estudio termodinámico con HSC

En la figura 10 se muestra la variación del Mn de 0.005 a 0.470 M. en función de su concentración con concentraciones fijas de Se, S y N.

Se aprecian las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, MnS , Mn_2O_3 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y MnO_2 en los cuatro diagramas, figuras 10a, 10b, 10c y 10d. También se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, se observa que cuando cambia la concentración de 0.005 M a 0.270 M de Mn hay un desplazamiento del pH de 1 de la zona de predominio

de las especies MnS y Mn^{2+} Figura 10a y 10b. Lo que da lugar a un crecimiento de la zona de predominio de la especie MnS(s) y un decremento de la zona de predominio de la especie Mn^{2+} .

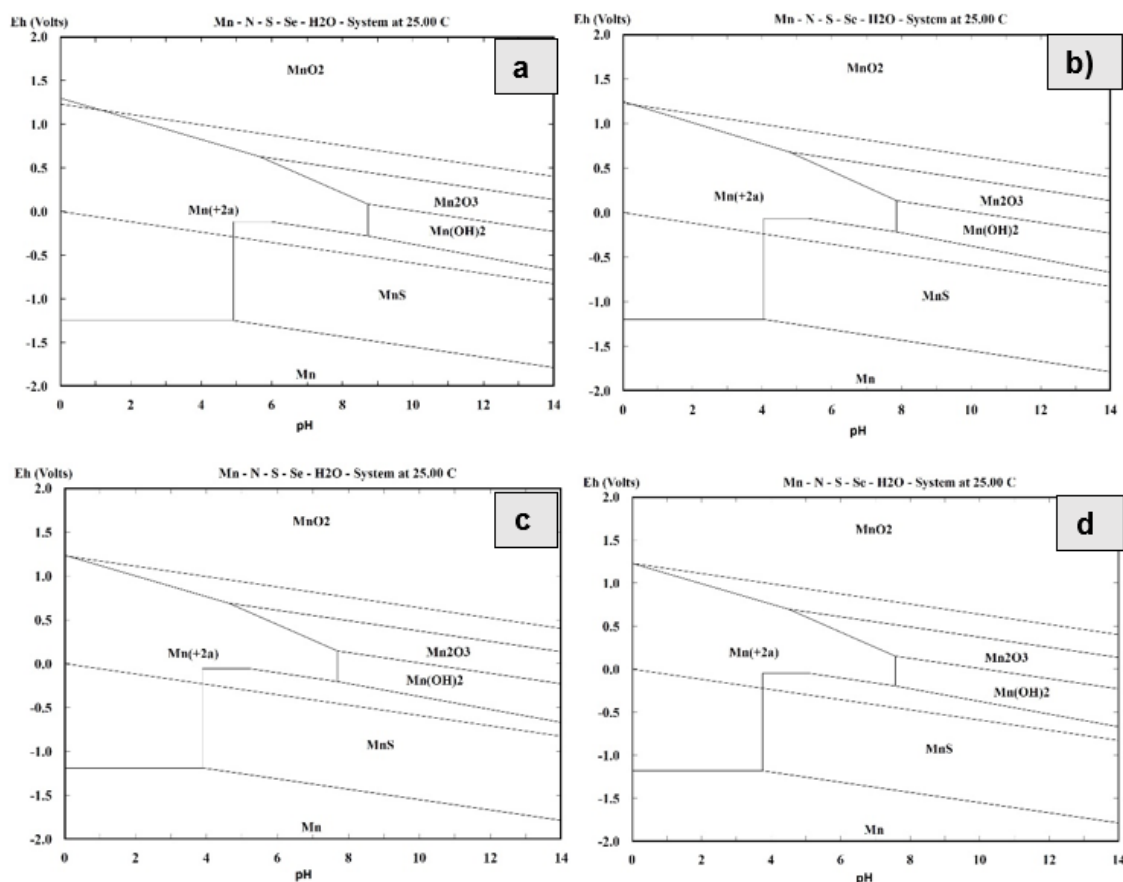


Figura 10 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[\text{S}] = 1.18 \text{ M}$, $[\text{N}] = 1.82 \text{ M}$, $[\text{Se}] = 0.54 \text{ mM}$, a) $[\text{Mn}] = 0.005 \text{ M}$, b) $[\text{Mn}] = 0.270 \text{ M}$, c) $[\text{Mn}] = 0.370 \text{ M}$, d) $[\text{Mn}] = 0.470 \text{ M}$.

Para las concentraciones de 0.37 M y 0.47 M de Mn, hay un pequeño desplazamiento de pH de 0.5, respecto a la concentración de 0.27 M figura 10c y 10d. Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn en el pH de operación donde se lleva a cabo el depósito de Mn experimentalmente, es mayor a -1.25 V vs SHE, figura 10a. En la concentración de 0.27 M de Mn figura 10b respecto a la concentración 0.005 M de Mn figura 10a hay un desplazamiento de 0.7 V; mientras que para las concentraciones de 0.370 y

0.470 de Mn en pH de operación (3.6) de la recuperación de Mn, el valor E ya no cambia respecto a la concentración de 0.270 M de Mn figuras 10c y 10d.

6.2.6 Diagramas de Pourbaix para Se:

En la figura 11 se muestra la variación del Se de 0.1 a 2.0 mM. en función de su concentración con concentraciones fijas de Mn, S y N.

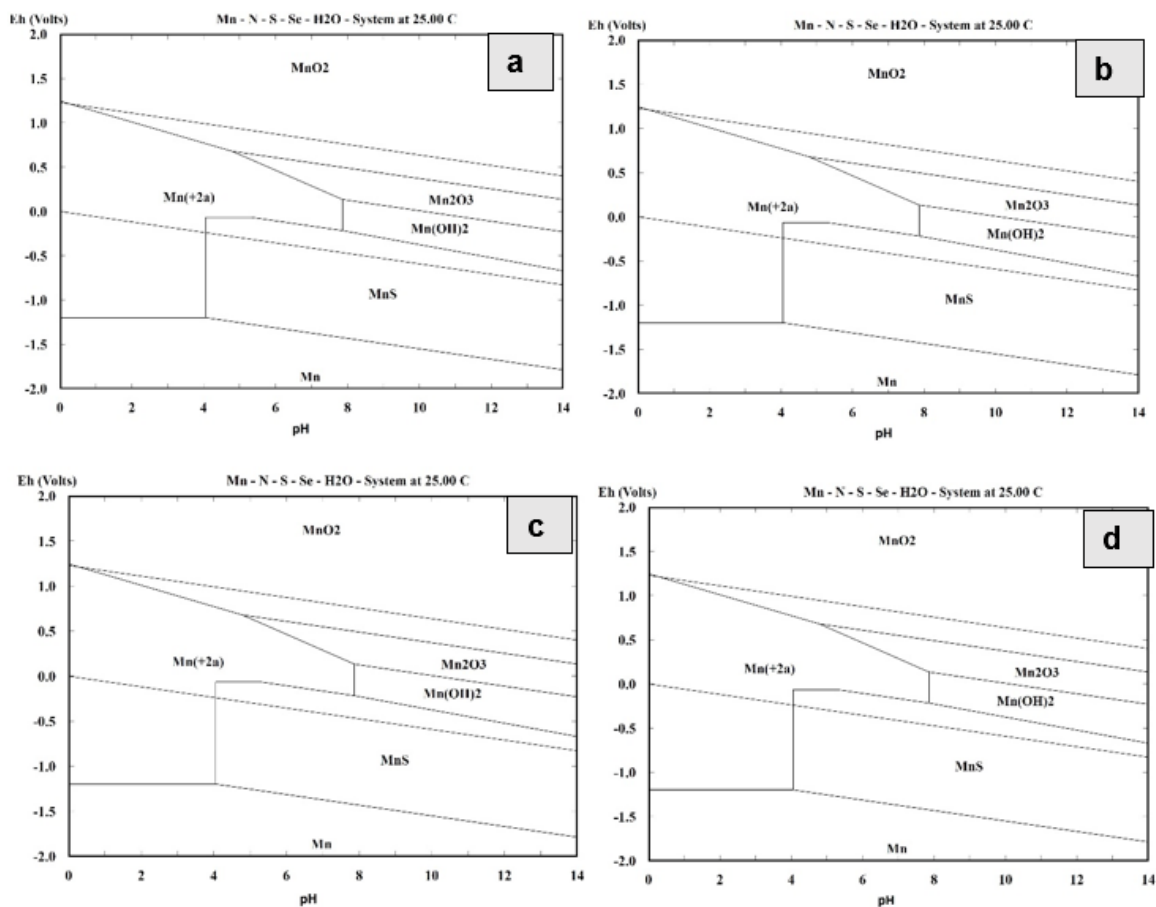


Figura 11 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[S]= 1.18 \text{ M}$, $[N]= 1.82 \text{ M}$, $[Mn]= 0.270 \text{ M}$, a) $[Se]= 0.1 \text{ mM}$, b) $[Se]= 0.45 \text{ mM}$, c) $[Se]= 1.0 \text{ mM}$, d) $[Se]= 2.0 \text{ mM}$.

Se aprecian las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, MnS , Mn_2O_3 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y MnO_2 en los cuatro diagramas, figuras 11a, 11b, 11c y 11d. Nuevamente se tiene que antes de llevar a cabo el depósito de Mn da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, se aprecia que cuando cambia la concentración de 0.1 a 2.0 mM de Se, no hay un desplazamiento del pH de la zona de predominio de las

especies MnS y Mn^{2+} , figuras 11a, 11b, 11c y 11d. Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn en el pH de operación donde se lleva a cabo el depósito de Mn experimentalmente, tampoco se desplaza al cambiar la concentración de Se.

6.2.7 Diagramas de Pourbaix para el S0:

En la figura 12 se muestra la variación del S^0 de 0.05 a 3.18 M. en función de su concentración con concentraciones fijas de Mn, Se y NH (N para Software).

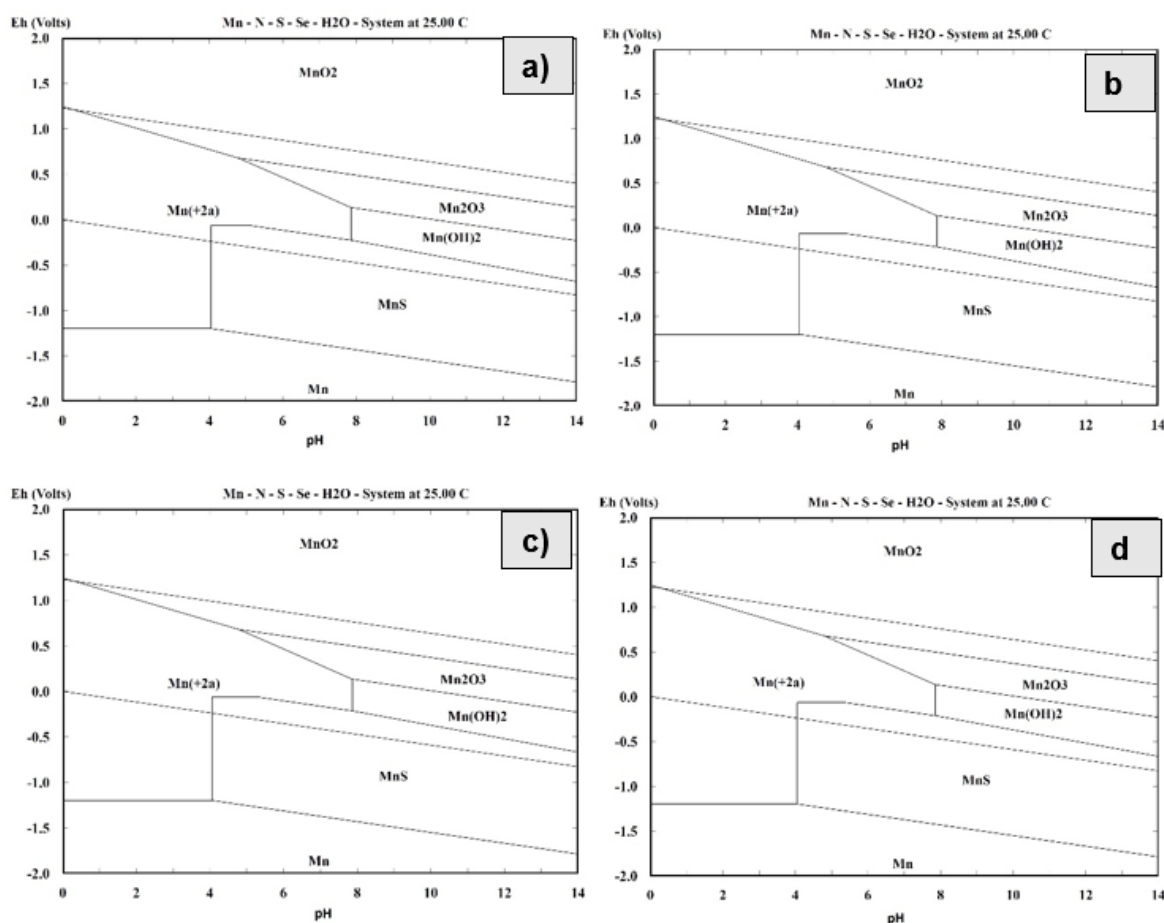


Figura 12 - Concentraciones de la solución electrolítica al $[\text{N}] = 1.82 \text{ M}$, $[\text{Mn}] = 0.270 \text{ M}$, $[\text{Se}] = 0.45 \text{ mM}$, a) $[\text{S}] = 0.05 \text{ M}$, b) $[\text{S}] = 1.18 \text{ M}$ c) $[\text{S}] = 2.18 \text{ M}$, d) $[\text{S}] = 3.18 \text{ M}$.

Se aprecian las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, MnS , MnO y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y MnO_2 en los cuatro diagramas, figura 12a, 12b, 12c y 12d. También se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn da la evolución de H^+ en toda la escala de

pH. Por otra parte, se observa que cuando cambia la concentración de 0.05 M a 3.18 M de S no hay un desplazamiento del pH de la zona de predominio de las especies MnS y Mn^{2+} figuras de 12a - 12d. Además, se distingue que el potencial (E) de reducción del Mn en el pH de operación donde se lleva a cabo el depósito de Mn experimentalmente, no cambia conforme cambia la concentración de S de 0.05 a 3.18 M, figuras 12a a 12d.

6.2.8 Diagramas de Pourbaix para el HN (N para el software):

En la figura 13 se muestra la variación del N de 0.05 a 3.82 M. en función de su concentración con concentraciones fijas de Mn, Se y S.

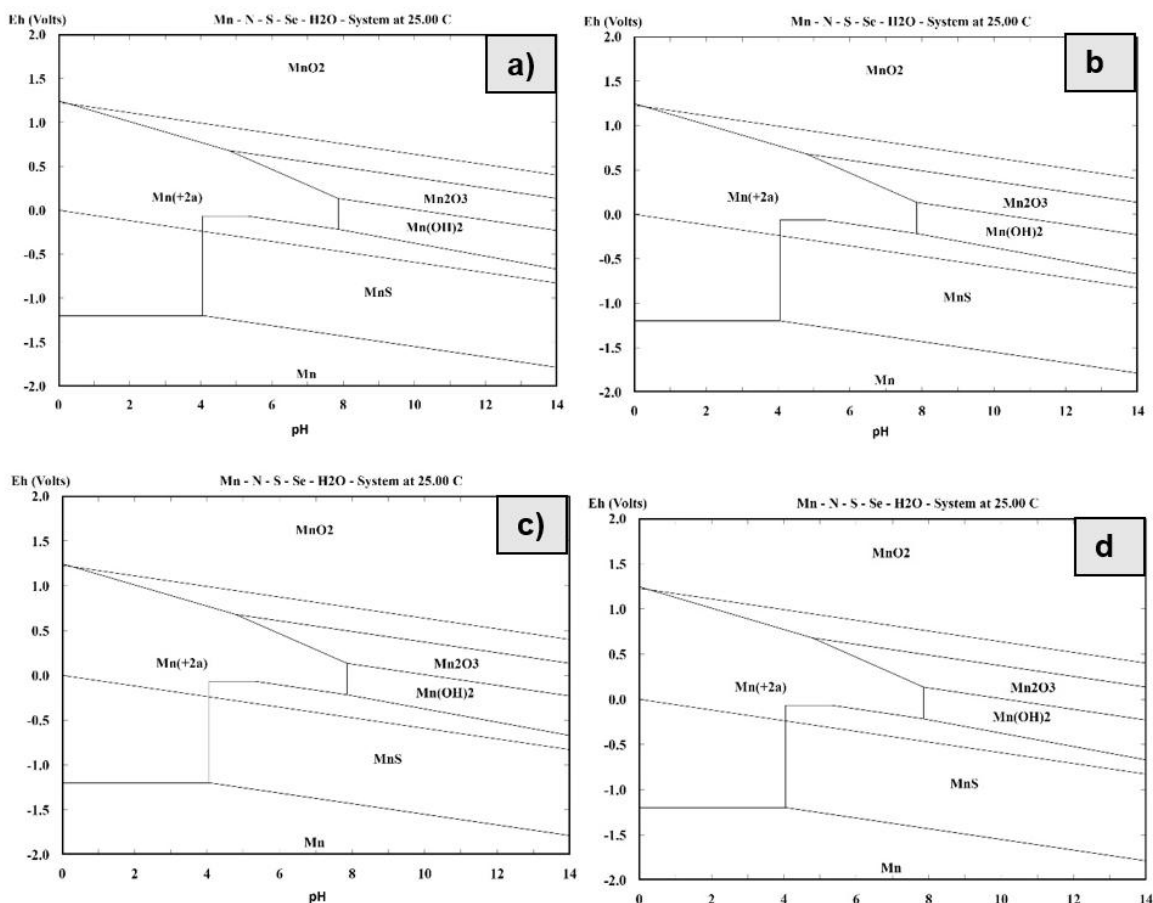


Figura 13 - Concentraciones de la solución electrolítica al, $[\text{Mn}] = 0.270 \text{ M}$, $[\text{S}] = 1.18 \text{ M}$, $[\text{Se}] = 0.45 \text{ mM}$, a) $[\text{N}] = 0.05 \text{ M}$, b) $[\text{N}] = 1.82 \text{ M}$, c) $[\text{N}] = 2.82 \text{ M}$, d) $[\text{N}] = 3.82 \text{ M}$.

Se aprecian las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, MnS , Mn_2O_3 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y MnO_2 en los cuatro diagramas, figura 13a, 13b, 13c y 13d, sin embargo, no se observan especies de amonio. En todas las concentraciones de N se distingue que antes de llevar a cabo el depósito de Mn se da la evolución de H^+ en toda la escala de pH. Por otra parte, el pH permanece fijo en las concentraciones de N de 0.05, 1.82, 2.82 y 3.82 M.

Además, en todas las concentraciones de N en pH de operación (3.6) de la recuperación de Mn, el valor E (-1,18 V vs SHE) no se desplaza respecto a los cambios de concentración de NH_4 .

Al comparar los resultados de los diagramas de Hydra-Medusa y HSC se aprecia que si hay cambios en las especies de estos diagramas. En medusa se tienen las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, $\text{MnS}(\text{s})$, MnSeO_3 , Mn_3O_4 y $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ y MnSO_4 ; mientras que en HSC se tienen las especies Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{cr})$, MnS , Mn_2O_3 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y MnO_2 . Observándose que Hydra-Medusa presenta más especies relacionadas con los mecanismos de reacción reportados en la literatura [34]. Este comportamiento es atribuido a que en Hydra-Medusa se seleccionaron como se mencionó en párrafos anteriores todas las posibles especies que se forman a partir de las concentraciones: $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.270 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 1.18 \text{ M}$, $[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.45 \text{ mM}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{TOT}} = 0.05 \text{ M}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{TOT}} = 1.82 \text{ M}$. Mientras que en HSC se construyen los diagramas a partir de los elementos principales al Mn, Se, S y N ya que su sistema de procesamiento selecciona las especies de mayor interés y descartar las especies que no se reportan en la literatura.

También se aprecia que en los diagramas obtenidos en ambos softwares está presente la evolución de H^+ antes de la zona de predominio del $\text{Mn}^{(+0)}$. Es importante resaltar que no se apreció una variación importante en el E donde se lleva a cabo el depósito de Mn (pH de 3.7) experimentalmente al variar la

concentración de la especie iónica de Mn en ambos softwares (-1.18 V vs SHE para Hydra-Medusa y -1.25 V vs SHE para HSC). Se esperaría que conforme aumente la concentración de la especie iónica de Mn el potencial de depósito de este tendería hacer menos catódico, pero no presenta esta tendencia en los diagramas realizados. Es por ello que se establece realizar los siguientes diagramas de Pourbaix con los softwares de Hydra-Medusa y HSC con la concentración fija de Mn en 0.27 M.

En la bibliografía consultada, el mecanismo de reacción de mayor interés es el del Mn^{+2} reduciéndose a $\text{Mn}^{(+0)}$ ya que se busca que esta sea la única reacción en la interfaz por lo que es importante establecer el intervalo de pH en que se lleva a cabo el depósito. En Hydra-Medusa el intervalo de pH de reducción para el Mn^{+2} es de 0 a 6.2. Mientras que en HSC la reducción se da a partir de un pH de 0 a 4.1. Experimentalmente el depósito de Mn se lleva a cabo en un pH de 3.6. Si se trabaja con el intervalo de Hydra-Medusa se tendría un margen de pH 3.5 antes de la especie de MnS mientras que en HSC estaríamos cercanos a esta frontera con un margen de 0.4. Los intervalos de pH son importantes debido a que predicen que el depósito de Mn, en Hydra-Medusa se lleva a cabo de la especie Mn^{2+} a partir de un potencial de -1.184 V. Mientras que en HSC se puede llevar a cabo de la especie Mn^{2+} a partir de un potencial de -1.216 y si el cambio de pH en la interfaz es significativo se lleva a cabo a partir de la especie de MnS. La cual es un precipitado que es difícil de reducir a Mn^0 .

Sin embargo, en la literatura se establece que la cinética del depósito de Mn no solo involucra la reducción de la especie Mn^{2+} . Con la finalidad de contar con una mayor claridad de las especies en electrolito que están involucradas en el depósito de Mn(cr) se realizan diagramas de Pourbaix por separado para las especies de Se, S, Mn con Hydra-Medusa.

6.3 Comparación de Diagramas de Pourbaix del Mn^{2+} , SeO_3^{2-} y SO_4^{2-} (Hydra-Medusa).

En la figura 14 se tiene el diagrama de Pourbaix para a) $\text{SeO}_3^{2-}=0.45 \text{ mM.}$, b) $\text{Mn}^{2+}=0.270 \text{ M}$ y c) $\text{SO}_4^{2-}=1.18$

Al compara las especies de predominio de Se presentes en el pH de 3.6 donde se lleva a cabo el depósito experimental de MME (figura 14a y 14b) se aprecia la reducción de la especie HSeO_3 a la especie Se^0 y de esta última especie a H_2Se . Esta última especie Se^0 se reduce muy cerca de la evolución de H^+ ; lo indica que hay una competencia entre estas 2 reacciones de reducción. Además, se aprecia que si hay una modificación importante en el pH a valores básicos es debido a las reacciones de reducción de H y Se.

Mientras que al comparar las especies de S presentes en el pH de 3.6 donde se lleva a cabo el depósito experimental de Mn (figuras 14b y 14c) se observa la reducción de la especie SO_4^{2-} a la especie S^0 y la reducción de esta última especie a H_2S . También se tiene que la reducción de S^0 a ácido sulfhídrico H_2S se lleva a cabo antes de la evolución de H^+ . Además, se aprecia que un cambio importante en la pH a valores básicos debido a las reacciones de reducción del S^0 y H^+ no cambia la especie de predominio de la especie reducida (H_2S)

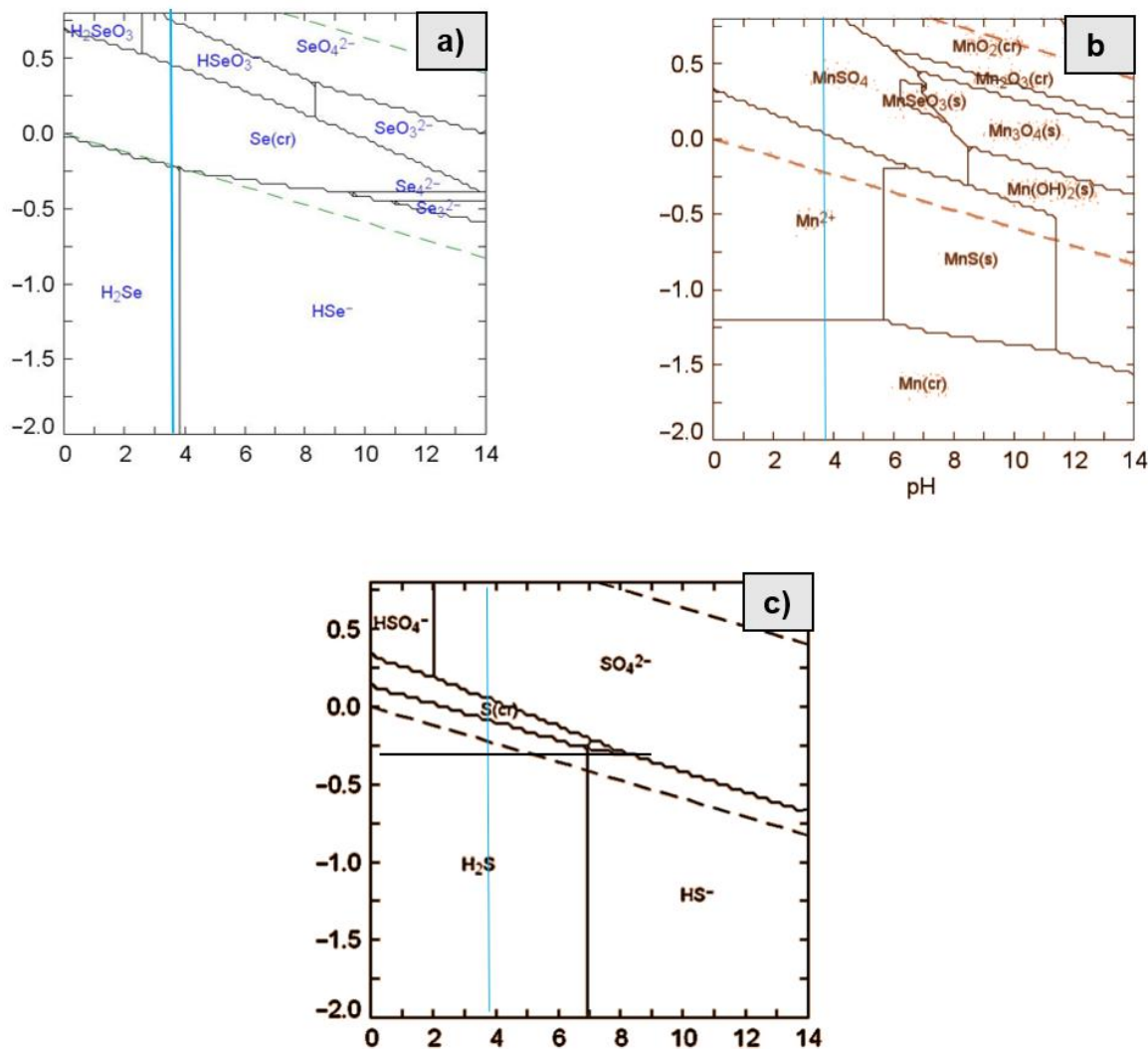


Figura 14 - Concentraciones de la solución electrolítica al, $[Mn^{2+}] = 0.270\text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 1.18\text{ M}$, $[SeO_3^{2-}] = 0.45\text{ mM}$.

Lo cual indica que las especies de H_2Se y H_2S (figura 14a y 14c) están involucradas en la cinética del depósito de Mn. Estas especies compite a su vez con la evolución de H^+ permitiendo una mayor reducción de Mn.

6.4 Comparación de Diagramas de Pourbaix para el Mn, Se y S (HSC).

En la figura 15 se tiene el diagrama de Pourbaix para a) $[Se] = 0.45\text{ mM}$, b) $[Mn] = 0.270\text{ M}$ y c) $[S] = 1.18\text{ M}$.

Al comparar los diagramas en un $\text{pH} < 3.6$ donde experimentalmente el depósito de Mn se lleva a cabo, se tiene la reducción de la especie HSeO_4 a HSO_3 , de HSO_3 a Se y esta última a de la especie de H_2Se (figura 15a y 15b). Esta última especie Se^0 se reduce después de la evolución de H^+ ; lo indica que no hay una competencia entre estas 2 reacciones de reducción. Además, se aprecia que si hay una modificación importante en el pH a valores básicos debido a la reacción de reducción del Se^0 estaría reduciéndose a H_2Se^- .

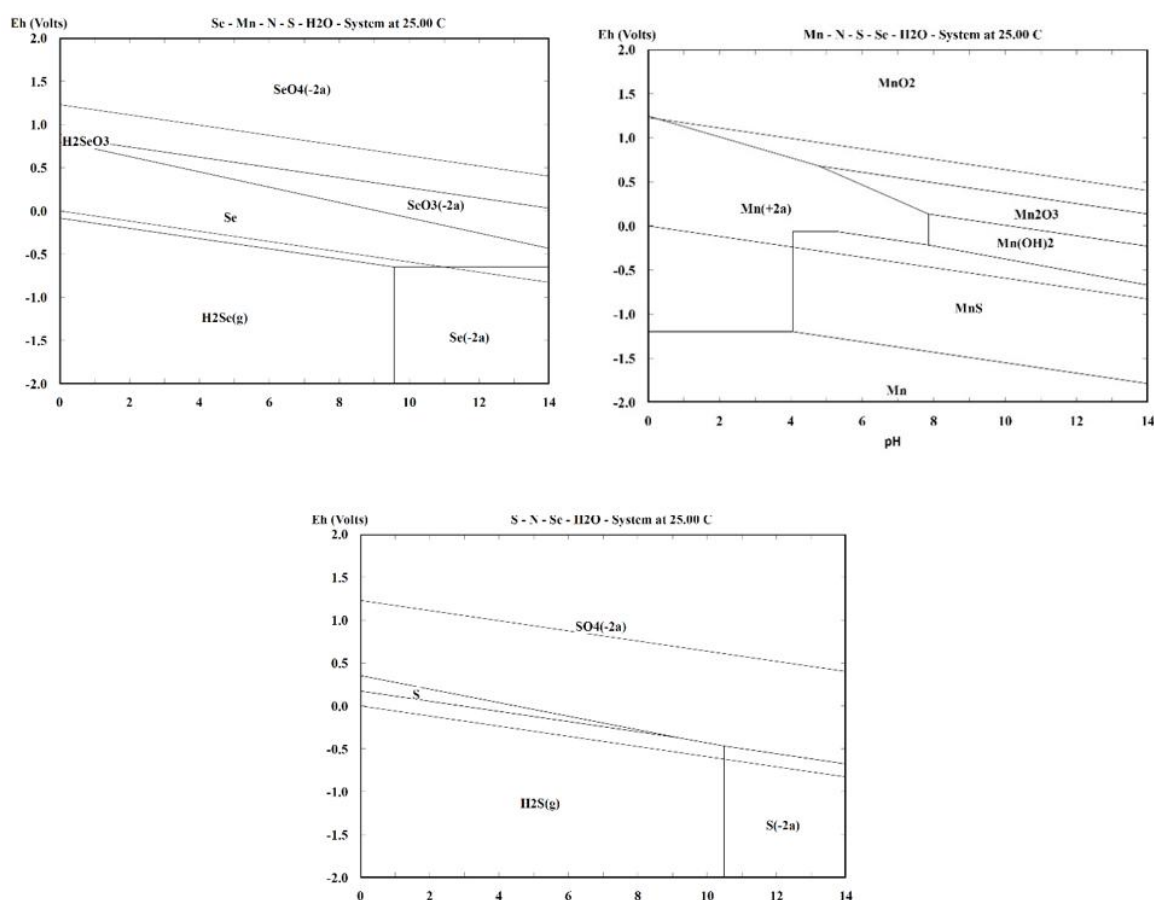


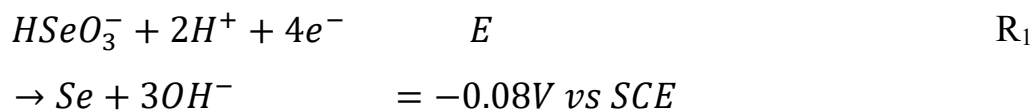
Figura 15 - Concentraciones de la solución electrolítica al, $[\text{Mn}] = 0.270 \text{ M}$, $[\text{S}] = 1.18 \text{ M}$, $[\text{Se}] = 0.45 \text{ mM}$.

Mientras que al comparar las especies de S presentes en el pH de 3.6 donde se lleva a cabo el depósito experimental de Mn (figuras 15b y 15c) se observa reducción de la especie SO_4 a la especie S y la reducción de esta última especie

a H₂S. También se tiene que como en Hydra-Medusa la reducción de S a ácido sulfhídrico H₂S se lleva a cabo antes de la evolución de H⁺. Además, se aprecia que un cambio importante en la pH debido a las reacciones de reducción del S y H⁺ cambia la especie de predominio (H₂S).

Al igual que en Hydra-Medusa el resultado de HSC indica que las especies de H₂Se y H₂S (figura 14a y 14c) están involucradas en la cinética del depósito de Mn; ya que estas últimas capturan cuatro protones del electrolito, el Se y S descomponen la molécula de agua en H₂S y H₂Se inhibiendo la evolución de hidrógeno. Estas especies compiten a su vez con la evolución de H⁺ permitiendo una mayor reducción de Mn.

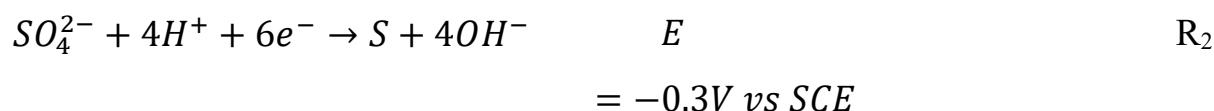
Los resultados del Hydra-Medusa son los que más concuerdan con el mecanismo de reacción validado y determinado en la literatura del depósito de MME, que indica que se lleva primero la reducción:



(-0.133 V vs SCE)

Como se aprecia en el pH de 3.6 del diagrama de Se de Hydra-Medusa en un intervalo de E de (0.12 a 0.49 V vs SHE) figura 11a. La reducción de $HSeO_3^-$ requiere H⁺ que inhibiendo la evolución de hidrógeno formando y da lugar a la formación de depósitos y precipitados de Se como lo reporta Rojas et al. y Reyes Morales et al.

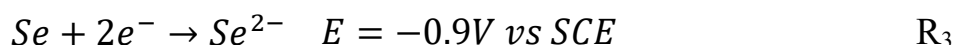
Seguida de una reacción de:



(-0.275 vs SCE)

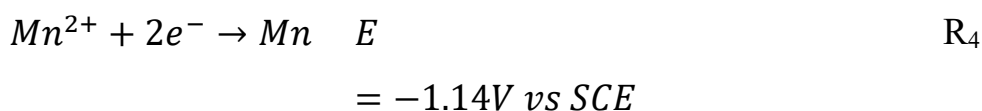
Como se aprecia en pH de 3.6 del diagrama de S de Hydra-Medusa figura 14c. La reducción de SO_4^{2-} requiere 4 H^+ que igualmente inhibe la evolución de hidrogeno formando y da lugar a la formación de depósitos y precipitados de S; debido a la que la reacción de reducción de SO_4^{2-} a S como lo reporta Reyes-Morales et al.

Después:



Como se aprecia en el pH de 3.6 del diagrama de Se de Hydra-Medusa a 0.463 V (E vs SHE). El Se(cr) como lo menciona Rojas et al en su trabajo, reacciona con la superficie del electrodo formando un depósito elemental, atrapando una fracción durante la reducción del Mn, sin embargo este depósito elemental a potenciales más altos, se vuelve a disolver en Se^{2-} , al tener una valencia de -2 se favorece la formación de ácido selenhídrico que reacciona con el H_2 de la solución cerca del electrodo lo que filtra la reacción principal inhibiendo la evolución de hidrogeno formando H_2Se , dando lugar a un bloqueo cinético en la interfaz.

Finalmente:



Como se aprecia en el diagrama de Hydra-Medusa a pH 3.6, mostrado en la Figura 11b, la condición energética de la Reacción 4, asociada con el depósito de Mn, permite el desarrollo de las Reacciones 1 a 3. Estas reacciones favorecen la formación de especies reducidas de selenio y azufre, las cuales participan en la inhibición de la evolución de H_2 y promueven el depósito de Mn, con bajas

concentraciones de Se y S incorporadas en el material electrodepositado (Reyes-Morales et al., 2021; Rojas-Montes et al., 2017).

Es importante mencionar que los potenciales del mecanismo de reacción experimental del depósito de Mn no concuerda con los potenciales diagramas de Hydra-Medusa (para la reducción de HSeO_3 es 0.5 V vs ECS de R1, para la reducción de SO_4 es 0.2 de R2, para la reducción de Se es -0.2 de R3y para la reducción de Mn es -1.18 de R4) debido a que el software no considera las condiciones interfaciales de electrodos utilizados en el arreglo electroquímica para determinar la a condición energética de E de las reacciones de reducción. Además, que los resultados de Pourbaix indican que se lleva a cabo la reacción 3 antes de la reducción del Mn.

Las soluciones sulfatas son utilizadas por que son más estable que las soluciones de Cl y porque son los precursores para todas las sales de Mn. la reacción 2 sería difícil de llevarse a cabo electroquímicamente, pero la presencia de Se al bloque la evolución de H propicia la reducción de los sulfatos.

Los resultados hasta este momento permiten validar teóricamente el mecanismo de reacción del depósito de Mn reportado en la literatura que fue comprobado mediante caracterización superficial, elemental y electroquímicamente. Lo cual permite visualizar la secuencia de las diferentes reacciones electroquímicas que se lleva a cabo en las soluciones sulfatadas para el depósito de Mn, que resulta difíciles de rastrear por implicar al mismo elemento con diferente número de oxidación; como lo es reducción de S(cr) a H_2S .

Además, estos resultados proporcionan la información suficiente de potencial (E), alcalinidad pH, energía libre de Gibbs ΔG , Constante de formación K, Conductividad (σ) y el efecto del cambio de concentraciones de los elementos del catolito. Que permiten establecer las condiciones iniciales y de frontera suficientes para realizar simulaciones, primarias, secundarias y terciarias de los procesos electroquímicos en el software de elementos finitos. Estos estudios de los diagramas de Pourbaix en Hydra-Medusa como se mencionó en párrafos anteriores nos permiten establecer una secuencia de reacciones o mecanismos de reacción que se llevaran a cabo en la simulación de [COMSOL Multiphysics] del depósito de Mn. Realizar menos pruebas físicas y de caracterización en ambientes controlado y seguros para optimizar el proceso de depósito de Mn.

6.5 Simulación de la cinética del depósito de MME variando en número de compartimentos.

COMSOL Multiphysics (antes conocido como FEMLAB) es un paquete de software de análisis y resolución por elementos finitos para varias aplicaciones físicas y de ingeniería, especialmente fenómenos acoplados, o multifásicos. COMSOL Multiphysics también ofrece una amplia y bien gestionada interfaz a MATLAB y sus toolboxes que proporcionan una amplia variedad de posibilidades de programación, preprocesado y post procesado. Las interfaces de usuario convencionales basadas en físicas, COMSOL Multiphysics también permiten entrar sistemas acoplados de ecuaciones en derivadas parciales (EDP). Las EDP se pueden entrar directamente o utilizando el método de los elementos finitos para una descripción de la formulación débil.

6.6 Distribución de densidad de corriente en celdas de compartimentos separados del depósito de MME.

La figura 16 muestra un corte paralelo al plano xy de una celda con compartimentos separados a una altura de 0.05m, permitiendo visualizar la mitad de la celda desde arriba. Los contornos representan el electrolito, lo que facilita el análisis del comportamiento de la distribución de densidad de corriente en diversas configuraciones que se detallan a continuación: 2 (figura 16a), 5 (figura 16b), 7 (figura 16c) y 9 (figura 16d) compartimentos.

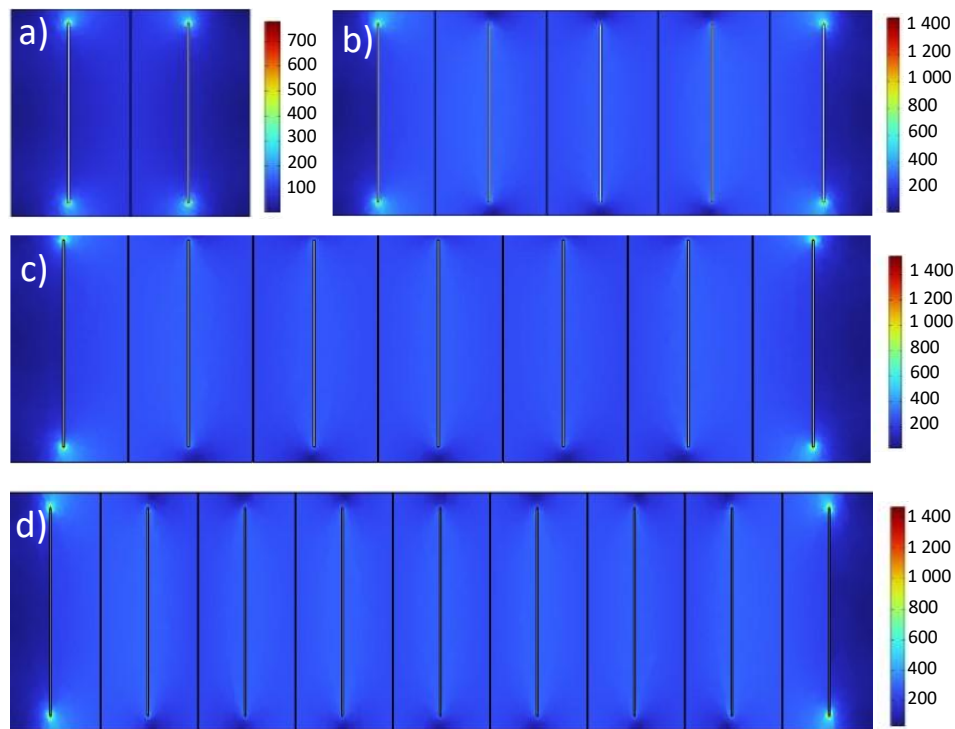


Figura 16 - Distribución de la densidad de corriente de la celda de compartimentos separados de a)2, b)5, c)7 y d)9 compartimentos.

En la celda con dos compartimentos (figura 16a), las superficies de ambos electrodos están orientadas hacia las paredes aislantes de Nylamid y al otro electrodo respectivamente. En la figura 16a se aprecia que la densidad de corriente del electrolito varía de -14.5 a -100 A/m² en toda la celda, también se

observa que ambos electrodos presentan una mayor distribución de corriente en sus orillas de -350 A/m^2 , debido a las líneas de fuga en las esquinas y las superficies frente al otro electrodo exhiben una corriente de aproximadamente -200 A/m^2 , mientras que las superficies dirigidas hacia las paredes aislantes muestran un valor menor, alrededor de -100 A/m^2 .

Sin embargo, esta distribución puede mejorarse utilizando un arreglo con un mayor número de electrodos, donde los cátodos están rodeados por dos ánodos. Esto mejora directamente la distribución frente a los cátodos, lo que resulta en un mejor rendimiento y operación del reactor.

En los arreglos con 5 (figura 16b), 7 (figura 16c) y 9 (figura 16d) compartimentos se observa una mejor distribución de densidad de corriente en el electrolito, tanto en los cátodos como en los ánodos ubicados entre dos cátodos. En estas configuraciones, los ánodos en los bordes pueden tener una densidad de corriente de electrolito aproximada de -100 A/m^2 , pero tanto las superficies enfrentadas a los cátodos como los ánodos rodeados por cátodos muestran una densidad de corriente del electrolito de aproximadamente -400 A/m^2 . Esta distribución se repite frente a todos los cátodos en cualquiera de los arreglos presentados, garantizando una distribución adecuada de la corriente sobre todos los cátodos y evitando la presencia de líneas de fuga en las esquinas, lo que resulta en una distribución más homogénea.

Dado que el propósito es mejorar la distribución de corriente en los cátodos, se analizan configuraciones donde los ánodos están en los bordes y todos los cátodos están rodeados por ánodos.

6.7 Distribución de potencial en electrodos en celdas de compartimentos separados del depósito de MME.

La figura 17 muestra las distribuciones de potencial de las celdas de dos compartimentos mostrando el cátodo (figura 17a) y en el ánodo (figura 17b), así como la celda de cinco compartimentos mostrando el cátodo (figura 17c) y en el ánodo (figura 17d) bajo los parámetros obtenidos de las condiciones de trabajo a -300 A/m^2 , membrana AMX y contraelectrodo de rutenio.

Se puede observar que la cara del cátodo paralela al ánodo (figura 17a) tiene una distribución del potencial electroquímico sobre la superficie del electrodo con valores entre -2.4 y -2.42 V vs ECS , que son mayores también que los valores de potencial que se presenta en la cara del cátodo dirigida hacia la pared aislante de Nylamid y que presenta valores de potencial electroquímico de -2.37 y -2.38 V vs ECS (No mostrado). Este comportamiento se debe a la mejor distribución de corriente en los electrolitos que representa entre estas caras una diferencia entre -100 a -50 A/m^2 . Por otro lado, se puede observar que la distribución del potencial electroquímico sobre la superficie del ánodo en el borde (figura 17b) tiene con valores entre 3.425 y 3.430 V vs ECS y que depende de igual manera de la distribución de corriente del anolito. Mientras que la cara del ánodo que ve al cátodo presenta valores de entre 3.1 a 3.49 V vs SCE .

Para demostrar la mejora en la distribución del potencial se analiza la geometría con cinco compartimentos. En la figura 17c se muestra las caras de los cátodos y es posible observar que hay una distribución de potencial de -2.625 a -2.650 V vs SCE , y cuyo mayor valor se presenta en las caras de los cátodos que ven a los ánodos que se encuentran en los bordes de la celda. Lo cual es atribuido que la distribución de potencial de la cara central del ánodo frente a los cátodos es menor 3.14 V vs SCE que la de los bordes de la celda 3.45 V vs SCE (figura 17d), debido a que la distribución densidad de corrientes

en el electrolito en el ánodo central en sus 2 caras es mayor (-300 A/m^2) a la que tiene los ánodos de los bordes que ven al Nylamid de -100 A/m^2 . Se tiene el mismo comportamiento de distribución de potencial de los cátodos y ánodos en el eje “y”. Por otra parte, se observa que los valores de distribución de potencial en ambas caras de los cátodos de la celda.

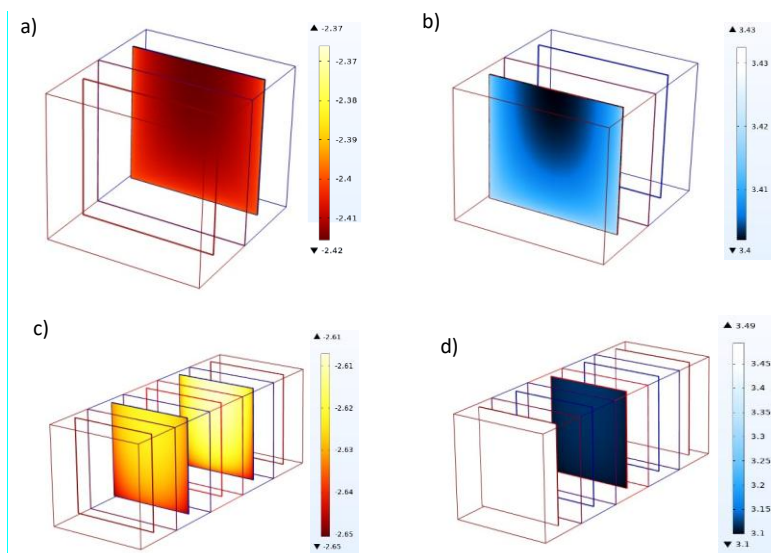


Figura 17 - Celda de dos compartimentos mostrado el a) cátodo y, b) ánodo, Así como la celda con cinco compartimentos mostrando c) el cátodo y el d) ánodo.

Validación experimental

Para validar los valores de potencia se realiza la comparación entre los resultados de la simulación con los resultados obtenidos experimentalmente. Se obtuvieron valores experimentales de los potenciales catódicos de -2.4 V vs ECS y potenciales electroquímicos anódicos de 3.1 V vs ECS (ver figura 18a), observando que los resultados obtenidos [Tesis Reyes-Morales et al] son similares al obtenido en la simulación con COMSOL Multiphysics para la celda de dos compartimentos de -2.4 V y 3.4 V vs ECS respectivamente (discusión de la figura 17a y 18b). Observando que no existe una diferencia en el valor de potencial catódico, pero si se observa una diferencia del 22.6% en el potencial electroquímico anódico.

Por otro lado, para evaluar la celda de cinco compartimentos es posible determinar el potencial de celda a partir de los resultados experimentales, que presenta con un valor de 5.808 V (figura 18b). Observando que se obtienen valores similares en la simulación con COMSOL Multiphysics con un valor de 5.79 V, obtenido a partir de los valores de potencial electroquímico catódico y anódico, de -2.65 y 3.14, respectivamente (discusión de las figuras 17c y 17d). Que representa un error de 0.31%.

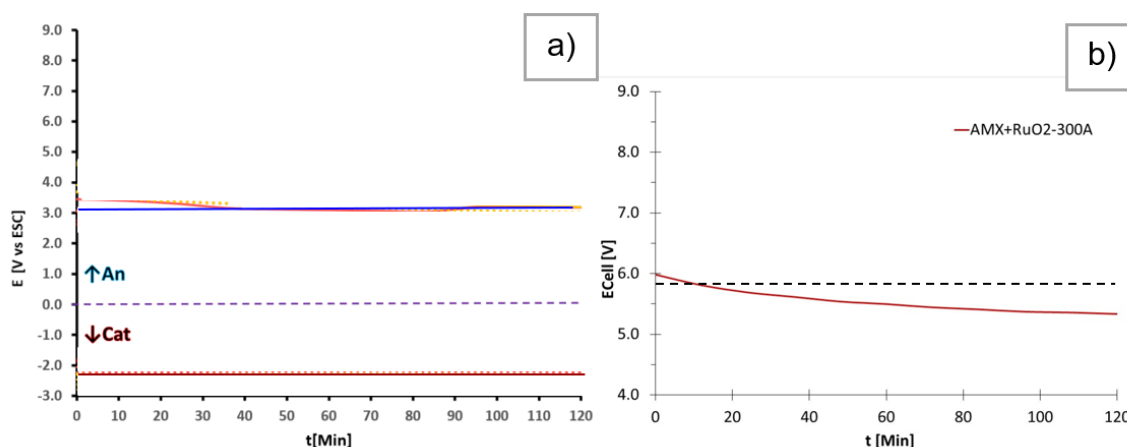


Figura 18 - Determinación experimental de los valores de potencial a) de electrodo en el arreglo de dos compartimentos y b) Potencial de celda en el arreglo de 5 compartimentos comparando los resultados experimentales con los simulados.

Los resultados aproximados de los potenciales de las celdas de 2 y 5 compartimentos obtenidos en la simulación con elemento finito con los potenciales experimentales de estas mismas celdas validan el cálculo de la simulación del proceso electroquímico de MME galvanostáticamente a -300 A/m². Lo que permite la proyección y análisis de la distribución de potencial en los electrodos de las celdas de 7 y 9 compartimentos.

En la figura 19 se presenta la distribución de potencial en las celdas de 7 y 9 compartimentos figura 19a, 19b, 19c y 19d (Cátodo y ánodo respectivamente); esta simulación representa un escalamiento de las condiciones mencionadas en la metodología y que se validaron en la sección anterior. Los datos obtenidos

en esta simulación son discutidos como proyecciones para mencionar tendencias al incrementar la cantidad de electrolito y el número de electrodos.

En las figuras 19a y 19c las caras de los cátodos que ven a los ánodos de los bordes de las celdas de 7 y 9 compartimento presentan el mismo comportamiento de mayor distribución de potencial, -2.55 V vs SCE y -2.34 V vs SCE respectivamente, que en los cátodos centrales de estas celdas (-2.31 V vs SCE y -2.17 V vs SCE respectivamente). Atribuido nuevamente a que la distribución de potencial de las caras centrales de los ánodos que ve a los cátodos es menor de 2.95 V vs SCE para la celda de 7 compartimentos (figura 19b) y para la celda de 9 compartimento es de 3.1 V vs SCE (ánodo central) y 3.2 V vs SCE (figura 19d), que la de los bordes de la celda (3,45 V vs SCE). Debido a que la distribución densidad de corrientes en el electrolito en los ánodos centrales en sus 2 caras es mayor (-300 A/m^2) a la que tiene los ánodos de los extremos que ven al Nynamid de 100 A/m^2 . Por otra parte, se observa que los valores de distribución de potencial en ambas caras de los cátodos es el mismo para celdas mayores a 5 compartimentos (figura 19a y 19c), dependiendo de la posición de los cátodos en las celdas. Mientras que para la celda de 9 compartimentos la distribución de potencial de los ánodos ya no es la mismo que la celda de 7 compartimentos, lo cual podría indicar que la velocidad de transformación de la especie oxidada es mayor y estaría interviniendo en la cinética del depósito de Mn, debido a que se presenta un potencial anódico mayor de 3.2 V vs SCE en la celda de 9 compartimentos respecto a la celda de 7 (2.95 V vs SCE).

Es importante resaltar que se tiene el mismo comportamiento de distribución de potencial de los cátodos y ánodos del eje X en el eje Y.

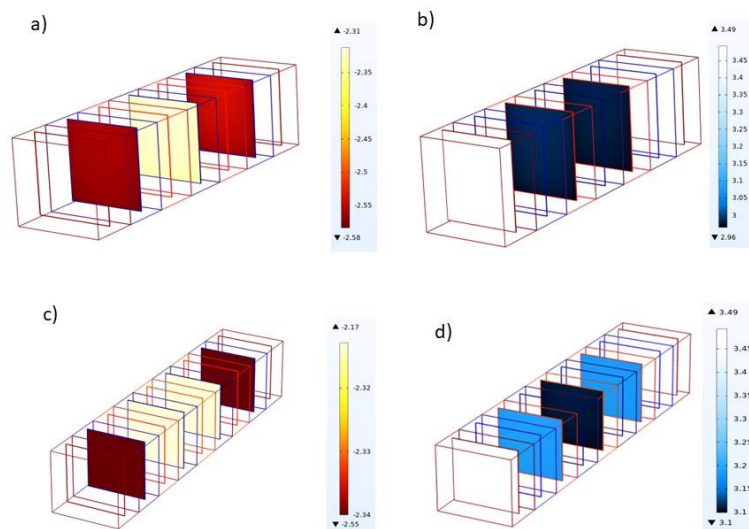


Figura 19 - Distribución de potencial en celdas de a) 7 compartimentos de cátodos b) 7 compartimentos de ánodos, c) 9 compartimentos de cátodos y d) 9 compartimentos de ánodos.

Con asistencia de software se dibujó una línea de puntos, para identificar un conjunto de datos (distribución de corriente y potencial) en el centro de los ánodos que ven a los cátodos y viceversa, para una mejor comprensión esta línea sobre el ánodo se situó a 28.32 mm paralelo al plano **zx** para todas las celdas(2, 5, 7 y 9 compartimentos), y para el cátodo 82.77 mm paralelo al plano **zx** para identificar al centro de las superficies de los cátodos la distribución de corriente y potencial, así como el % de transformación de las reacciones de oxidación y reducción.

En la figura 20 se muestra las curvas asociadas a la distribución de la densidad de corriente con la coordenada ubicada en el eje “x” de las superficies de los a) ánodos y b) cátodos. Mientras que en las figuras 20c y 20d muestra la densidad de corriente normalizada.

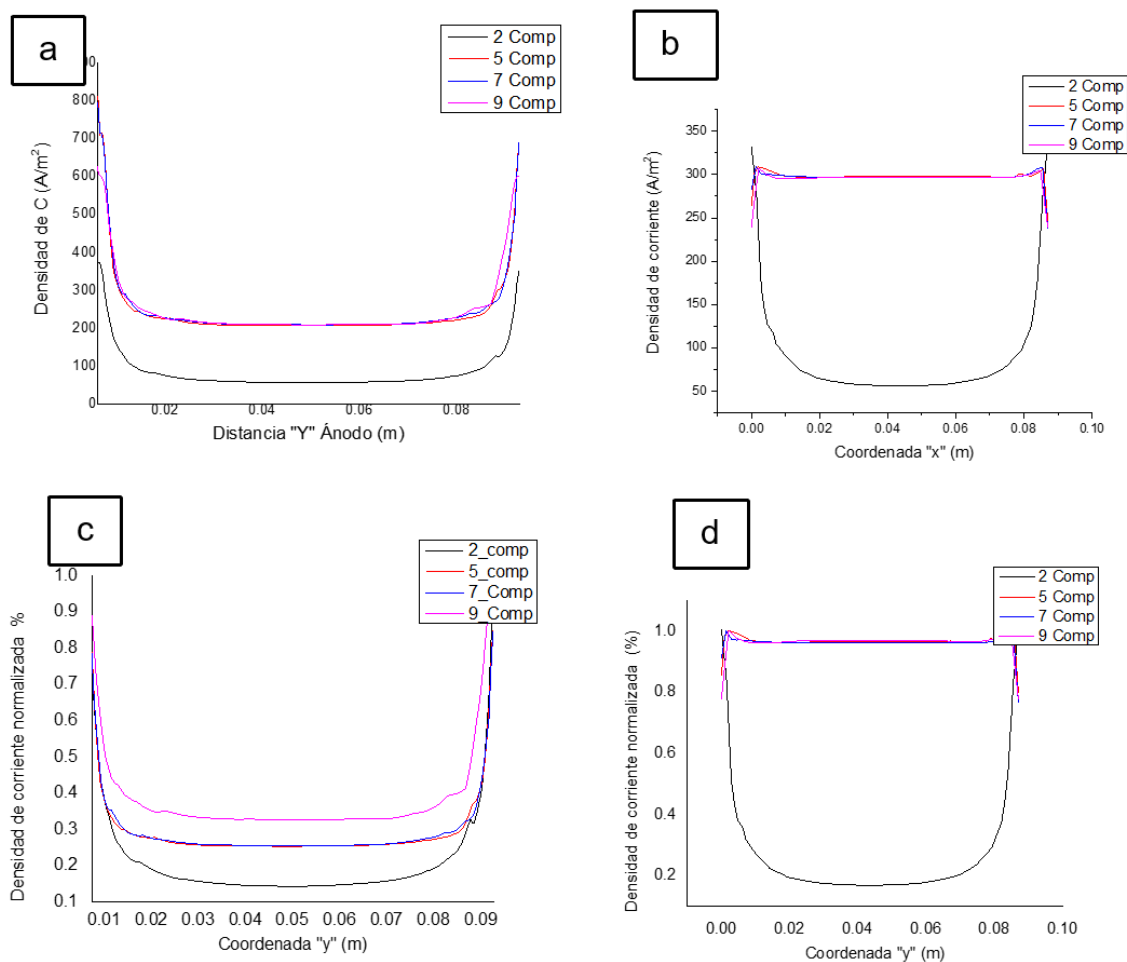


Figura 20 - Distribución de la densidad de corriente en la línea de corte sobre el a) Ánodo, b) Cátodo, c) Normalizada ánodo d) Normalizada Cátodo

Se observa en la figura 20a que, en todos los ánodos de las celdas en las orillas de su superficie, la densidad de corriente va tomando valores cada vez más anódicos para después disminuir y mantenerse constante en el centro de la superficie. La densidad de corriente constante en la celda de 2 compartimentos es menor 50 A/m^2 que las de los ánodos de las demás celdas (200 A/m^2). Mientras que en la figura 20b que la distribución de densidad de corriente en las orillas de las superficies de los cátodos de todas las celdas también va tomando valores cada vez más catódicos para después disminuir y mantenerse constante en el centro de la superficie. En la celda de 2 compartimentos se tiene un potencial constante menor que en las superficies de los cátodos de las demás

celdas, -60 y -300 A/m^2 respectivamente. Este comportamiento de menor densidad de corriente en el ánodo y cátodo de la celda de 2 compartimentos es atribuido a una menor densidad de corriente en el electrolito de la celda de 2 compartimentos (-50 A/m^2) con respecto a las otras celdas (-300 A/m^2).

En la figura 20c se aprecia que en la celda de 2 compartimentos la densidad de corriente normalizada del ánodo presenta una tendencia de disminución de la cantidad de especies oxidadas en las orillas de la superficie del ánodo que alcanza en la mayor parte de su superficie el 15%; mientras que para las celdas de más de 2 compartimentos la cantidad de especie oxidadas en los ánodos va de 28% a 35%.

En la figura 20d se aprecia una gran diferencia de la densidad de corriente normalizada de los cátodos entre la simulación con 2 compartimentos y de más de 2 compartimentos. En la celda de 2 compartimentos en la densidad de corriente normalizada presenta una tendencia de disminución de la cantidad de especies reducidas en las orillas de la superficie del cátodo que alcanza en la mayor parte de su superficie el 20%; mientras que para las celdas de más de 2 compartimentos la cantidad de especie reducidas en los cátodos es de 98%. Lo cual indica porque cuando se incrementa la cantidad de cátodos se obtiene un mayor depósito de MME en ambas caras de los cátodos.

La cantidad de especie oxida producidas en los ánodos puede interferir en la cinética del depósito de Mn al migra esta por la membrana aniónica el compartimento catódico de la celda.

En la figura 21 se muestra las curvas asociadas a la distribución de potencial con la coordenada ubicada en el eje “x” de las superficies de los a) ánodos y b) cátodos.

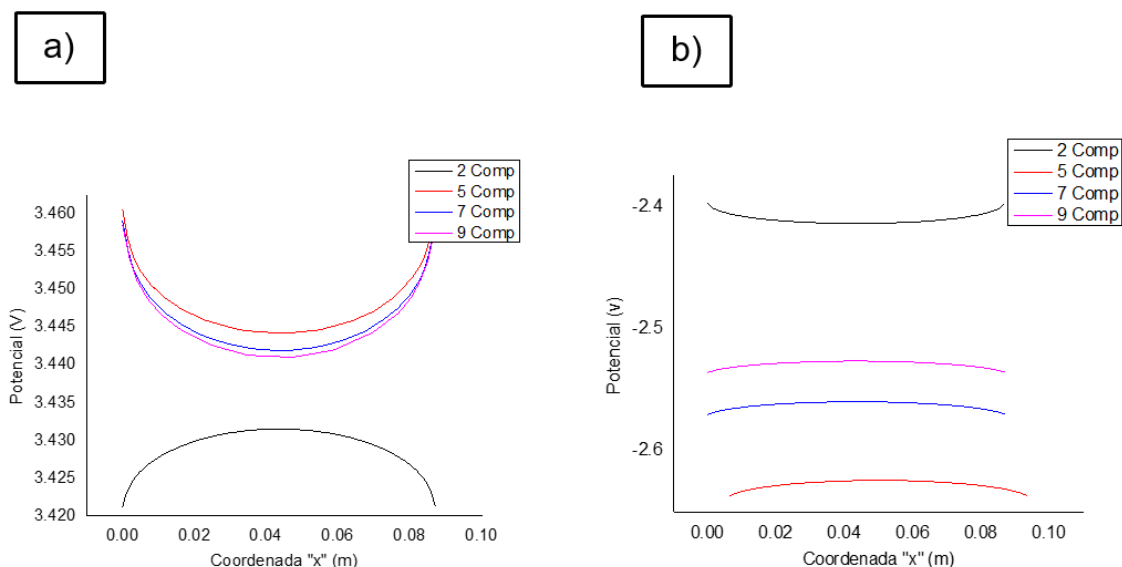


Figura 21 - Distribución de potencial sobre una línea de corte en el de a) Ánodo y b) Cátodo.

En la figura 21a se observa que en la celda de 2 compartimentos la distribución de potencial en las orillas del ánodo va tomando valores cada vez más anódicos hasta alcanzar un máximo de 3.430 V vs SCE (tiene un comportamiento parabólico). Mientras que en los ánodos de las demás celdas la distribución de potencial en las orillas va tomando valores cada vez menos anódicos hasta alcanzar un mínimo de 3.444 V vs SCE, 3.443 V vs SCE y 3.440 V vs SCE para la celda de 5, 7 y 9 compartimentos, respectivamente.

En la figura 21b se observa que la distribución de potencia en la superficie de los cátodos de las celdas prácticamente es en mismo en toda su superficie. Para la celda de 2 compartimentos se tiene un potencial de -2.4 V vs SCE. Mientras que para la celda de 5, 7 y 9 compartimentos, es de -2.65 V vs SCE, -2.56 V vs SCE y -2.52 V vs SCE respectivamente. El comportamiento de una distribución de potencial catódico menor en la celda de 2 compartimentos es atribuido a que se tiene una menor distribución de densidad de corriente del electrolito en esta celda de -50 A/m^2 con respecto a las otras celdas (-300 A/m^2). Mientras que el compartimento de un potencial menos catódico en la superficie de los cátodos

conforme se incrementa los compartimentos de las celadas es atribuidos que a los aniones que se están produciendo en el ánodo y migran al cátodo y desplazan la cinética del electrodeposición de Mn a potenciales más catódicos conforme el potencial del ánodo que ve al cátodo tiene una distribución de potencial más positiva.

Los resultados de la simulación indican que el mejor arreglo para llevar a cabo la cinética del depósito de Mn es la celda de 9 compartimentos debido a que la distribución de potencial de 2 de los ánodos de esta celda presenta menor potencial en sus dos caras (3 V vs SCE) que la celda de 7 compartimentos (3.49 V vs SCE). Por lo que, la producción de especies oxidadas es menor y por ello es menor su contribución en las modificaciones del potencial de los cátodos.

6.8 Simulación de la cinética del depósito de MME variando las distancias entre los electrodos en una celda de 3 compartimentos.

La Simulación de distribución de potencial en el cátodo y ánodo y distribución densidad de corriente en el electrolito variando las distancias entre electrodos se realiza un estudio de respuesta no dependiente del tiempo. Dado que el propósito es mejorar la distribución de corriente en los cátodos, se analizan configuraciones donde los ánodos están en los bordes y todos los cátodos están rodeados por ánodos.

En la figura 22 se presentan la variación de potencial del cátodo y de densidades de corriente del electrolito al cambiar las distancias entre el cátodo y ánodo en a) 111 mm, b) 91 mm y c) 49 mm, cuando establece una densidad de corriente limitante 300 A/m².

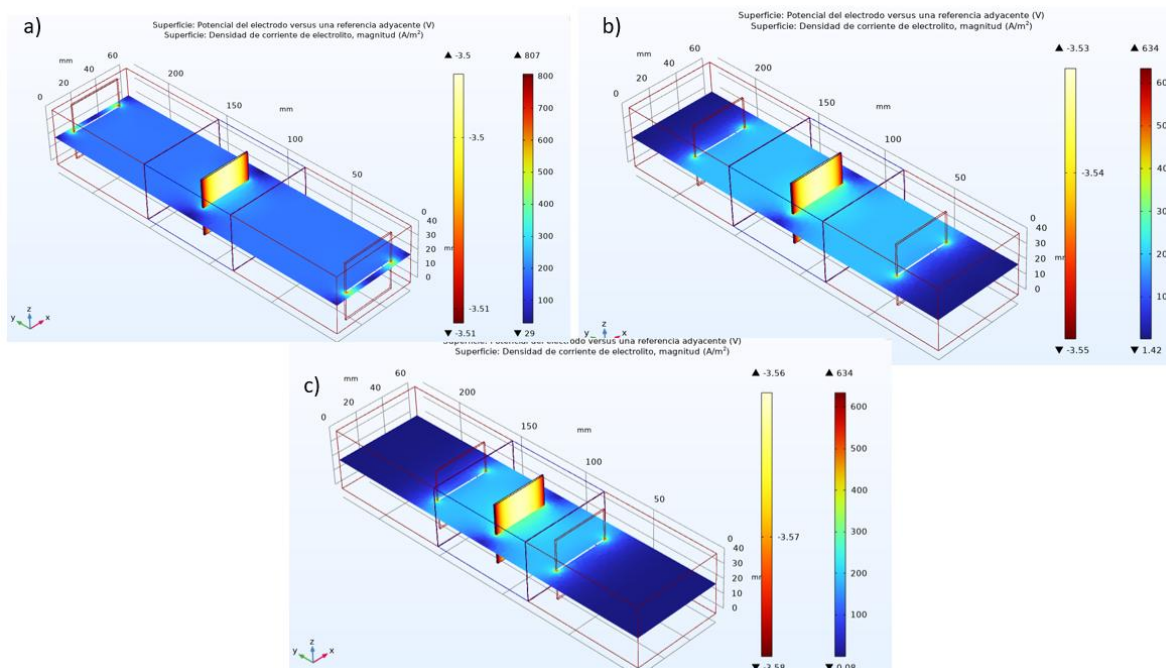


Figura 22 - Simulación de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial en el cátodo a distancias de a)111mm, b)91mm y c)49mm.

En la figura 22 se observa claramente que, a medida que la distancia entre el ánodo y el cátodo disminuye, el potencial del cátodo se vuelve más negativo. A una distancia de 111 mm, el potencial de cátodo registra un valor de -3.5 V (figura 22a), al reducir la distancia a 91 mm, el potencial de cátodo aumenta ligeramente a -3.54 V (figura 22b) y cuando la distancia se reduce aún más a 46 mm, el potencial del cátodo tiene un valor de -3.57 V (figura 22c). Esta tendencia sugiere una relación inversamente proporcional entre la distancia de ánodo con el cátodo y el potencial del cátodo, indicando que la cercanía entre los electrodos influye de manera significativa en la distribución del potencial del cátodo del sistema.

En la figura 23 se presentan la variación de potencial del ánodo y de densidades de corriente del electrolito al cambiar las distancias entre el cátodo y ánodo en a) 111 mm, b) 91 mm y c) 46 mm, cuando establece una densidad de corriente limitante **300 A/m²**.

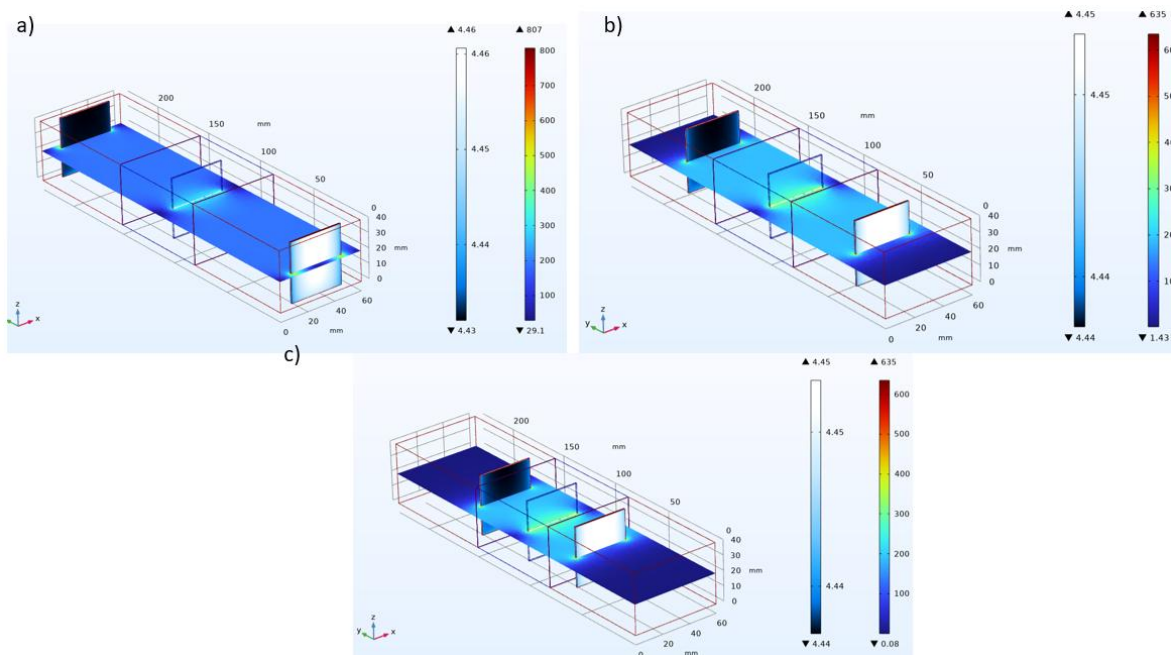


Figura 23 - Simulación de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial en el ánodo a distancias de a) 111 mm, b) 91 mm y c) 46 mm.

En la figura 23 se aprecia que en una distancia de 111 mm (figura 23a) entre el ánodo y cátodo se presenta un potencial anódico de 4.46 V, para la distancia de 91 mm (figura 23b) un potencial anódico de 4.45 V y para la distancia de 46 mm (figura 23c) un potencial de 4.43 V; de los ánodos que ven al cátodo. Lo cual indica que conforme disminuye la distancia del cátodo y ánodo el potencial anódico se hace menos positivo. Esta tendencia sugiere una relación directamente proporcional entre la distancia de ánodo con el cátodo y el potencial del ánodo, indicando que la cercanía entre los electrodos influye de manera significativa en la distribución del potencial de ánodo del sistema. Por otra parte, se aprecia que el potencial del ánodo que ven al Nylamid para las 3 posiciones de la figura 23 es muy cercano de 4.45 V.

Tanto en la figura 22 como en la figura 23 se puede apreciar que la densidad de corriente en el electrolito cuando se acercan los electrodos la densidad de corriente aumenta entre ellos. A una distancia de 111 mm se tiene un valor de

285 A/m² próximo a la superficie del cátodo, mientras que a una distancia de 91 mm la densidad de corriente aumenta a 287 A/m² y finalmente para una distancia de 46 mm la densidad de corriente aumenta a 290 A/m².

La distancia entre los electrodos en el comportamiento del potencial anódico y catódico son fundamentales para predecir tendencias en el proceso de depósito del MME, permitiendo una comparación efectiva con los datos recabados experimentalmente.

A su vez, al analizar las densidades de corriente del electrolito en diferentes distancias, se busca una relación entre las condiciones del entorno y cómo estas afectan a las reacciones, debidas a los cambios de potencial que se presentan en ánodo y cátodo del sistema simulado. Lo que podría estar relacionado con factores como la resistencia del medio o la dinámica de los procesos electroquímicos que se están llevando a cabo. Comprender estas dinámicas es fundamental para optimizar el diseño y la operación de dispositivos que dependen de interacciones electroquímicas, lo que podría conducir a diversas mejoras en el proceso de recuperación del Mn en su forma metálica.

6.9 Evaluación de la distribución de potenciales en las superficies de los electrodos a diferentes distancias:

Con asistencia de software se dibujó una línea de puntos, para identificar un conjunto de datos (distribución de corriente y potencial) en el centro de los ánodos que ven a los cátodos y viceversa, para una mejor comprensión esta línea sobre el ánodo se situó a 28.32 mm paralelo al plano zx para todas las celdas(2, 5, 7 y 9 compartimentos), y para el cátodo 82.77 mm paralelo al plano zx para identificar al centro de las superficies de los cátodos la distribución de corriente y potencial, así como el % de transformación de las reacciones de oxidación y reducción.

En el eje horizontal se expresan las distancias entre el cátodo y ánodo sobre el corte transversal del cátodo y ánodo, y en el eje vertical se expresan los valores de los potenciales correspondientes.

En la figura 24 y 25 se muestran las distribuciones de potencial de cátodo y ánodo, determinadas con una línea de corte sobre el cátodo y ánodo ubicada a la mitad de la geometría cuando varía la distancias entre electrodos de 46-111 mm en intervalos de 5 mm.

En la figura 24 se observa un comportamiento parabólico en los potenciales catódicos que no presenta cambios significativos en su pendiente y solamente se presenta pequeños incrementos en el potencial catódico aproximadamente de 4.4×10^{-3} V en las distancias de 46 a 101 mm, mientras que para los valores de 101 a 106 mm el corrimiento es de 7×10^{-3} V y de 106 a 111 mm es de 9×10^{-3} V.

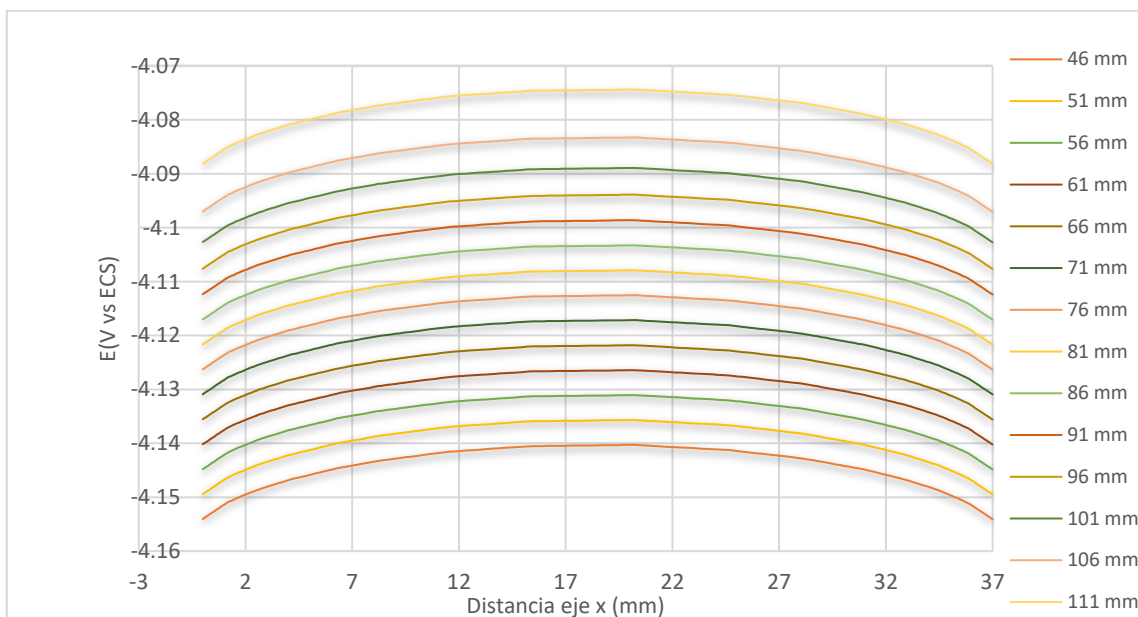


Figura 24 - Potenciales de catódicos en la superficie del electrodo variando la distancia entre ánodo vs cátodo.

Por otra parte, se aprecia que los potenciales máximos catódicos en las diferentes distancias en estudio de 46 a 111 mm van de -4.14 a -4.075 V. En las mismas distancias de los resultados de la figura 22 de los cátodos que ven al ánodo, se observa que en la distancia de **111 mm** presenta una distribución de potenciales catódico máximo de -4.0744 V, para **91 mm** un máximo de potencial catódico de -4.1079 V y finalmente a la distancia de **46 mm** se encontraron valores máximos de potencial catódico de -4.1403 V. Esto indica que al acercar los electrodos se sigue una tendencia a potenciales más catódicos al disminuir la distancia entre los electrodos.

En la figura 25 se observa una distribución de potencial anódico con valores sin mucha variación a lo largo de la línea de corte en las distancias de 46-81 mm. En donde no hay una diferencia significativa del potencial anódico, el cual es 4.446 V. Con, lo que sugiere que a menores distancias encontraremos potenciales anódicos más homogéneos y más predecibles. También se aprecia un comportamiento parabólico en la variación de potencial anódico a partir de la distancia de 86 a 111 mm. En las distancias de los resultados de la figura 23 de los ánodos que ven al cátodo, se observa que en **111 mm** la distribución de potenciales parabólico de ánodo alcanza un máximo de 4.458 V para **91 mm** presenta un máximo de potencial anódico de 4.447 V y finalmente a la distancia de **46 mm** se encontraron valores máximos de potencial anódico de 4.446 V.

Lo que indica que a menores distancias entre electrodos se tendrán potenciales anódicos más bajos y serán más homogéneos, sin embargo, la proximidad está limitada por la configuración de la celda y el volumen del electrolito.

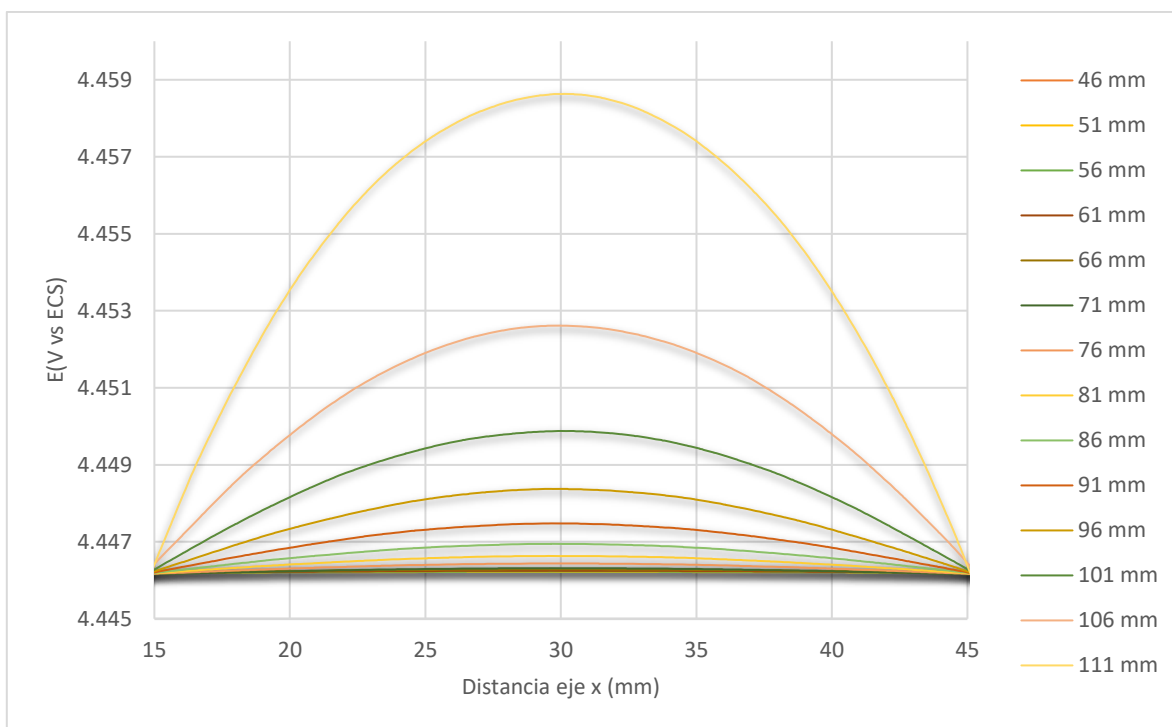


Figura 25 - Potenciales de ánodos en la superficie del electrodo variando la distancia entre ánodo vs cátodo.

Las diferencias en los valores de la figura 22 y 24 son debidas a que al graficar los valores son más precisos y se toman los valores a partir de una línea de corte, también se observa que la distribución de potencial al aumentar la distancia entre electrodos es similar, debido a que las reacciones de reducción requieren de mayores potenciales al alejar los electrodos debido al aumento de la resistividad entre los electrodos por la cantidad de electrolito entre ellos. De igual forma en la figura 23 y 25 las diferencias al graficar los valores son debido a que al graficar los valores son más precisos y se toman los valores a partir de una línea de corte. Además, se observan con más claridad, que la distribución de potencial catódico se comporta más parabólico conforme se aumenta la distancia entre electrodos, esto se debe al contar con un mayor potencial en la cara que ve al cátodo mostrado en la figura 25 y potenciales bajos en la cara que ve al ánodo mostrado en la figura 23.

6.10 Comparación con datos Experimentales con los Simulados de la variación las distancias entre los electrodos en una celda de 3 compartimentos. En la figura 26 se muestran los datos experimentales representados en forma de marcadores triangulares y los datos de la simulación correspondiente en línea continua. Experimentalmente, se impusieron 300 A/m^2 en una celda de 2 electrodo utilizando en el cátodo de Ti y un DSA de Ti/RuO_2 y se siguió la potenciales catódicos y anódicos con multímetro cuando se variar la distancia entre electrodos 14 distancias en un intervalo de 46-111 mm.

En la figura 26 se aprecia que en las simulaciones al aumentar la distancia entre electrodos (cátodo y ánodos) los potenciales catódicos se hacen menos negativos y los potenciales anódicos se mantiene en el mismo orden de magnitud. Los potenciales catódicos van de -4.14039 V a -4.07448 V para una distancia de 46 a 111 cm respectivamente (línea Negra); mientras que los potenciales anódicos van 4.44621 V a 4.44622 V de para una distancia de 46 a 111 cm (línea Roja).

Las respuestas de potencial catódico experimentales (Triángulos Azules) tiene el mismo comportamiento de decreciente a lo observados en la simulación; que van de -1.9922 V a -1.744 V para una distancia de 46 a 111 cm respectivamente. Mientras que las respuestas de potencial anódicos experimentales (Triángulos Naranja) en las 2 primeras distancias presentan menos potencial anódico, 1.97 en 46 y 2.93 V en 48; para después incrementarse a un potencial anódico de 3.87 V que se mantiene prácticamente constante en las todas las demás distancias de acuerdo a la regresión lineal (línea punteada naranja). Estos resultados de potencial anódico experimental indican que en las 2 primeras distancias más cercanas al cátodo se presentaron menos transformación de las reacciones de oxidación al tener menos potencial anódico.

Al compara los potenciales catódicos de la simulación con los experimentales se aprecia una diferencia de 2 V, el cual es más catódico para los resultados de la simulación. Mientras que para los potenciales anódicos a partir de la distancia de 56 mm no se tiene una diferencia significativa entre los resultados de simulación con los experimentales, ya que se presenta una diferencia de potencial anódico máxima de 0.2 V. Lo cual indica que los potenciales anódicos son congruentes con los potenciales anódicos experimentales.

Este comportamiento de un mayor potencial catódico esta atribuidos a que en la simulación no se están considerando las reacciones concomitantes de reducción del proceso de obtención del MME.

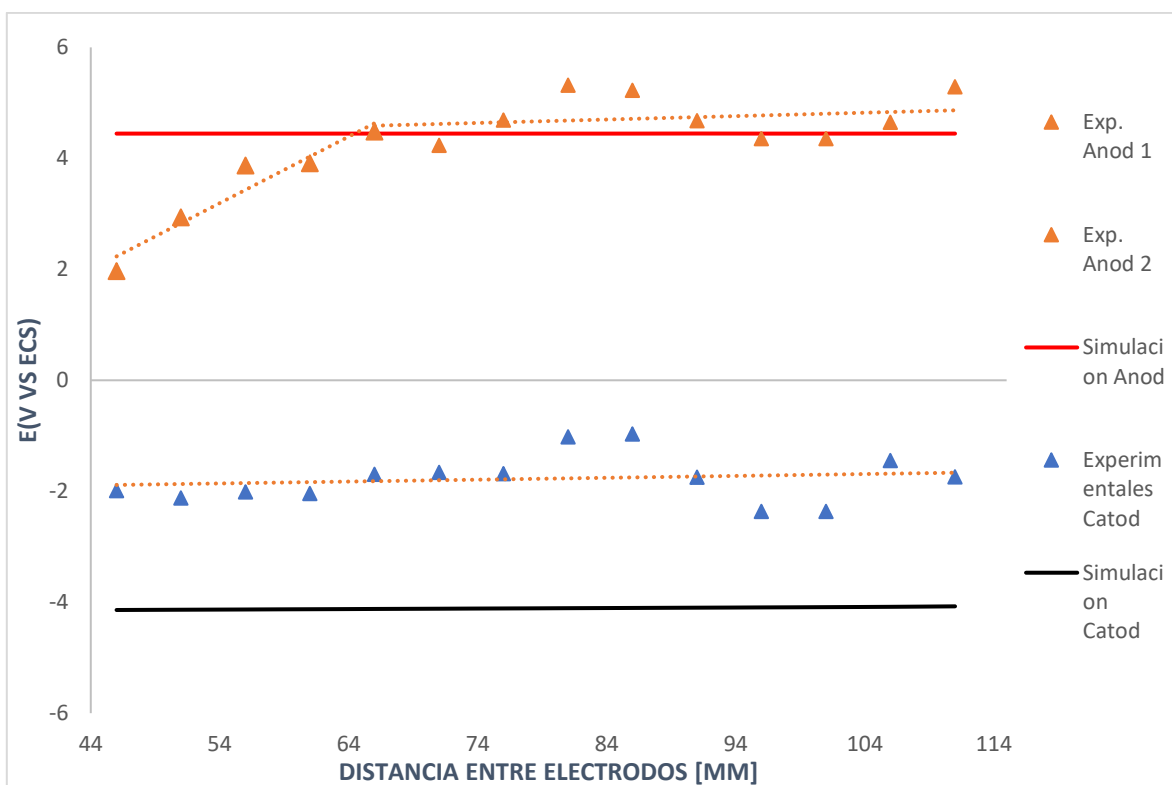


Figura 26 - Comparación de los resultados experimentales con las simulaciones, variando distancias en ambos casos de 46-111 mm.

6.11 Simulación variando la membrana en celda de 2 compartimentos

En la figura 27 se muestra la simulación de esfuerzo y deformación para las membranas AMI 7001S y Neosepta AMX. Cada membrana se sometió a una carga hidrostática ejercida por la columna de electrolito con un valor calculado de 0.142 psi (981 Pa). Además, se consideró la presión atmosférica en los compartimentos de la celda electroquímica.

En la figura 27 Se observa un comportamiento similar en el esfuerzo en ambas membranas, AMI 7001S y Neosepta AMX, con valores de esfuerzo mayores en las regiones centrales 400 psi (figura 27a) y 648 psi (figura 27b) respectivamente. En la figura 27b se observa una región en de contornos verdes en la parte superior cercana a las esquinas con mayores esfuerzos en un intervalo de 1008 y 1300 psi para la membrana Neosepta AMX, lo cual no ocurre en la figura 27a de la membrana AMI 7001S. Por otra parte, en las orillas se aprecia en ambas membranas menores esfuerzos con valores de 0.000004 y 0.0005 para la AMI 7001S y Neosepta AMX Respectivamente.

En la figura 27 se observa que los valores de deformación también tienen un comportamiento similar en ambas membranas, se localizan mayores deformaciones en las regiones centrales de la membrana con valores de 1.508 mm (figura 27c) y 2.287 mm (figura 27d) AMI 7001S y Neosepta AMX respectivamente. Además, se aprecia que conforme se aleja del centro se tienen deformaciones 0.7 y 1.1 mm para ambas membranas AMI 7001S y Neosepta AMX respectivamente. Finalmente, en las orillas de ambas membranas se tiene nula deformación (0.001 mm) debido a que las membranas están anclada a la estructura de la celda electroquímica

Los resultados de este apartado indican que en los esfuerzos y las deformaciones en la membrana AMI 7001S son menores respecto a Neosepta AMX. Con estos

resultados y considerando que ambas membranas tienen un comportamiento similar a altas corrientes y con coeficiente de transferencia iónica aproximado de 0.9 igual, la mejor membrana para llevar a cabo el depósito de MME es AMI 7001 ya que es estructuralmente mejor y soportara más carga hidrostática en una celda con columnas de electrolito mayores.

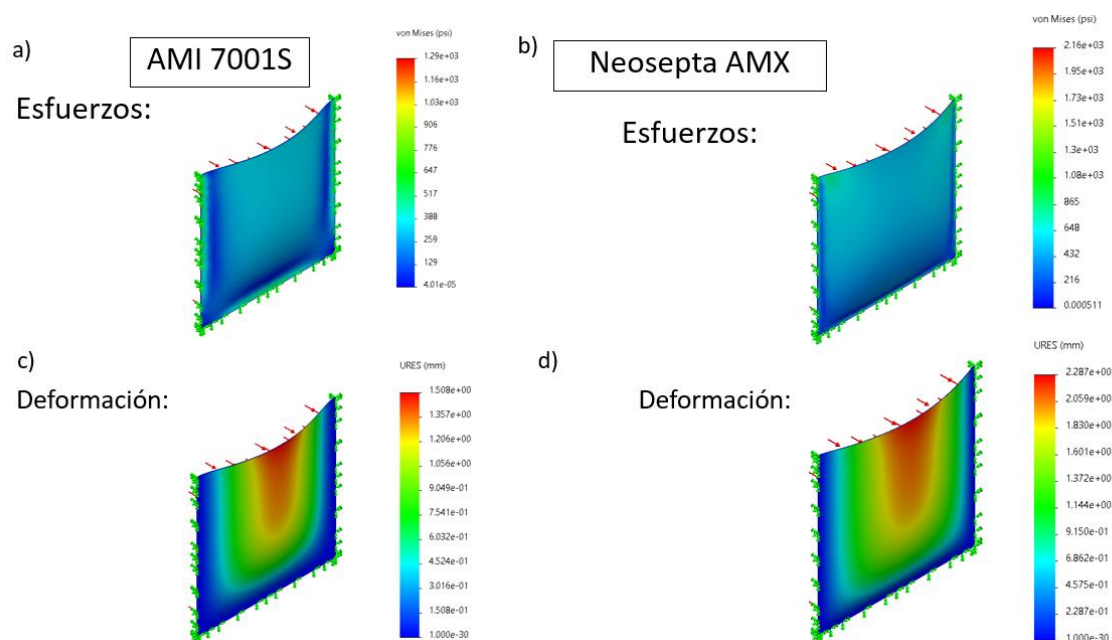


Figura 27 - Análisis de elemento finito de esfuerzo y deformación de las membranas aniónicas Neosepta AMX y AMI 7001s.

Antes de realizar la simulación variado transporte de masa de las especies involucradas en el depósito de MME se lleva a cabo la cinética del depósito de MME en una celda de 2 compartimento variando la concentración del anolito para establecer como afecta las reacciones anódicas en el depósito MME.

6.12 Estudio cinético variando la concentración de sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el anolito

En la figura 28 se muestran datos experimentales de una celda de 2 compartimentos de a) pH anolito, b) pH del catolito, c) potencial de celda y d) masa recuperada del proceso de depósito de MME, al utilizada diferentes concentraciones de sulfato de amonio (25, 50, 75 y 100 g/L) durante 100 min de electrolisis.

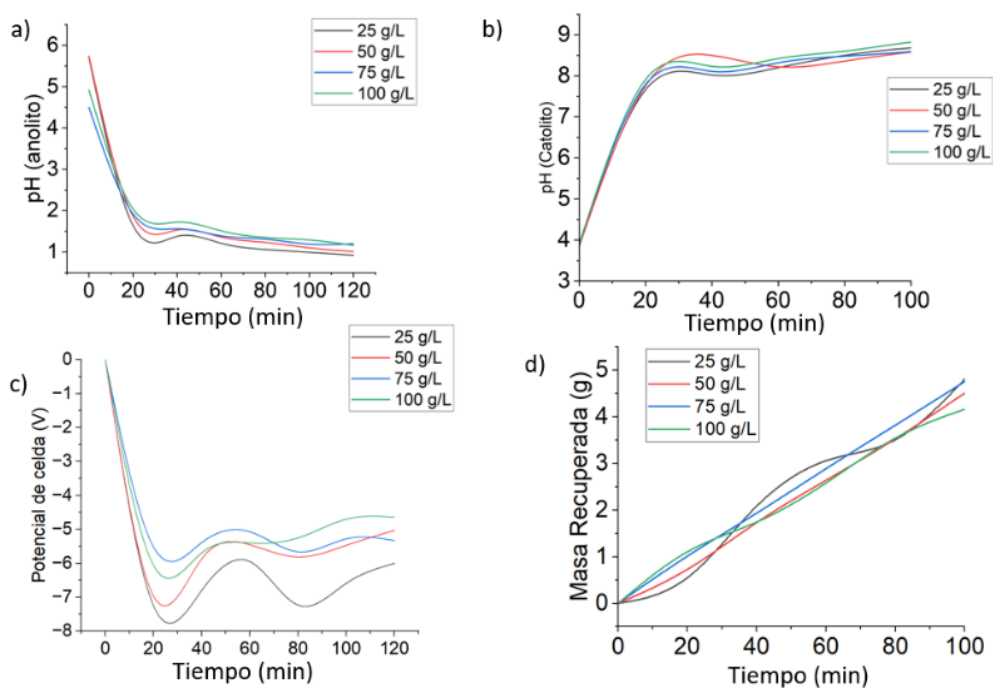


Figura 28 - Valores de; a) pH anolito, b) pH catolito, c) potenciales de fuente y d) masa recuperada

En la figura 28a se observa que la variación del pH del anolito durante la electrólisis tiene una tendencia común a todas las concentraciones $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de una disminución rápida del pH en los primeros 20 min, seguido de una estabilización. En los primeros 30 min el pH cambia en el intervalo de 5.74 a 1.25 en todas las concentraciones del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en estudio. De 30 a 45 min el pH aumenta lentamente conforme se incrementa la concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

con valores de pH en el intervalo de 1.25 a 1.4. Después de los 45 min el pH nuevamente disminuye en todo el tiempo de electrolisis a 0.9, y aumentando el pH conforme aumenta la concentración del $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ en los 110 min del proceso de depósito de MME. A tiempos mayores de 110 min para las concentraciones de 75 y 100 el pH se mantiene constante en pH de 1.24. La disminución del pH es atribuida la evolución de oxígeno de que liberan H^+ y al movimiento de las especies aniónicas a través de la membrana producidas por la reacción de oxidación.

En la figura 28b se observa que la variación del pH del catolito durante la electrólisis tiene una tendencia común a todas las concentraciones $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ de un aumento rápido del pH en los primeros 20 min del proceso de depósito de MME, seguido de una estabilización. En los primeros 20 min el pH cambia en el intervalo de $4 \approx 8$ en todas las concentraciones del $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ en estudio. De 20 a 45 min el pH disminuye lentamente y aumenta lentamente de 45 min a 65min conforme se incrementa la concentración de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ de 25, 75 y 100 gr/lit con valores de pH de 8.25, 8.35 y 8.5 respectivamente. A tiempos mayores de 65 min del proceso de depósito de MME para las concertaciones de 50 a 100 de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ el pH sigue aumentando con valores de 8.35 a 8.5 respectivamente. El aumento del pH es atribuido a las especies aniónicas provenientes del compartimento anódico y la reacción de reducción de evolución de hidrógeno que liberan OH^- .

En la figura 28c se aprecia que al cambiar la concentración de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ el potencial de celda catódico del proceso de depósito de MME se incrementa rápidamente en los primeros 25 minutos, para después disminuir en de 25 a 60 min y volver a aumentar de 60 a 80 min (solo para las concentraciones de 25 a 75 g/lit). Después de los 80 min en las concentraciones de 25 y 50 gr/tl el

potencial de celda catódico disminuye; mientras que para las concentraciones de 75 y 100 gr/lit disminuye en 100 min para después aumenta hasta el tiempo de 120 min.

El potencial catódico en todo el tiempo de electrolisis se hace menos negativos conforme se incrementa la concentración de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$; En los primeros 25 min con valores de 7.75, 7.35, 5.9 y 6.49 V, en los 60 min con valores de 5.9, 5.5, 5.2 y 5.4 V, a 80 min con valores de 7.25, 5.8, 5.6 y 5.25 V; a 120 min con valores de 6, 5.05, 5.4 y 4.56 V para la concentración de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ de 25, 50, 75 y 100 g/lit respectivamente. Este comportamiento de disminución de los potenciales de celda catódicos conforme se incrementa la concentración de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ (en 25, 50 y 100 g/lit) es atribuido al aumento de pH causado por el movimiento de los iones SO_4 que se producen en el compartimento anódico.

En la figura 28d se aprecia que la masa del depósito de MME aumenta en todo durante todo el tiempo de electrolisis para todas las concentraciones de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ en estudio. También se observa que para las concentraciones de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ de 25 y 100 g/lit tiene un comportamiento sinusoidal de la cantidad de masa depositada de MME en todo el tiempo de electrolisis. Mientras que para las concentraciones de 50 y 75 presenta un comportamiento lineal de incremento de masa de Mn conforme aumenta el tiempo de electrolisis. Además, se aprecia que en la concentración de 75 gr/lit se tiene mayor masa recuperada respecto a las concentraciones de 50 y 100 en un tiempo de 120 minutos, se tiene 4.4 g y 4.65 g respectivamente. Es importante resaltar que la concentración de 25 g/L la masa de Mn es mayor respecto a las demás concentraciones en el intervalo de 37 a 65 minutos y que en las concentraciones de 50 y 100 g/L son prácticamente la misma en el intervalo de tiempo de 40 a 86 minutos. El comportamiento de tener un mayor depósito de MME al utilizar una

concentración de 75 g/L sulfato de amonio, es atribuido a un aumento de transporte de masa de los iones de manganeso a electrodepositar, debido a una mayor cantidad de los iones SO_4 que contribuyen a un mejor amortiguamiento de la conductividad eléctrica y una disminución del potencial catódico; que indica que se requiere menos energía para obtener MME.

6.13 Simulación del depósito de MME usando anolito ácido de (H_2SO_4).

En la figura 29 se muestran datos de simulación de las celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos del cambio de concentración del a) Mn^{+2} , b) Se, c) Amonio y d) SO_4 , del proceso de depósito de MME, al utilizar un medio ácido H_2SO_4 como anolito.

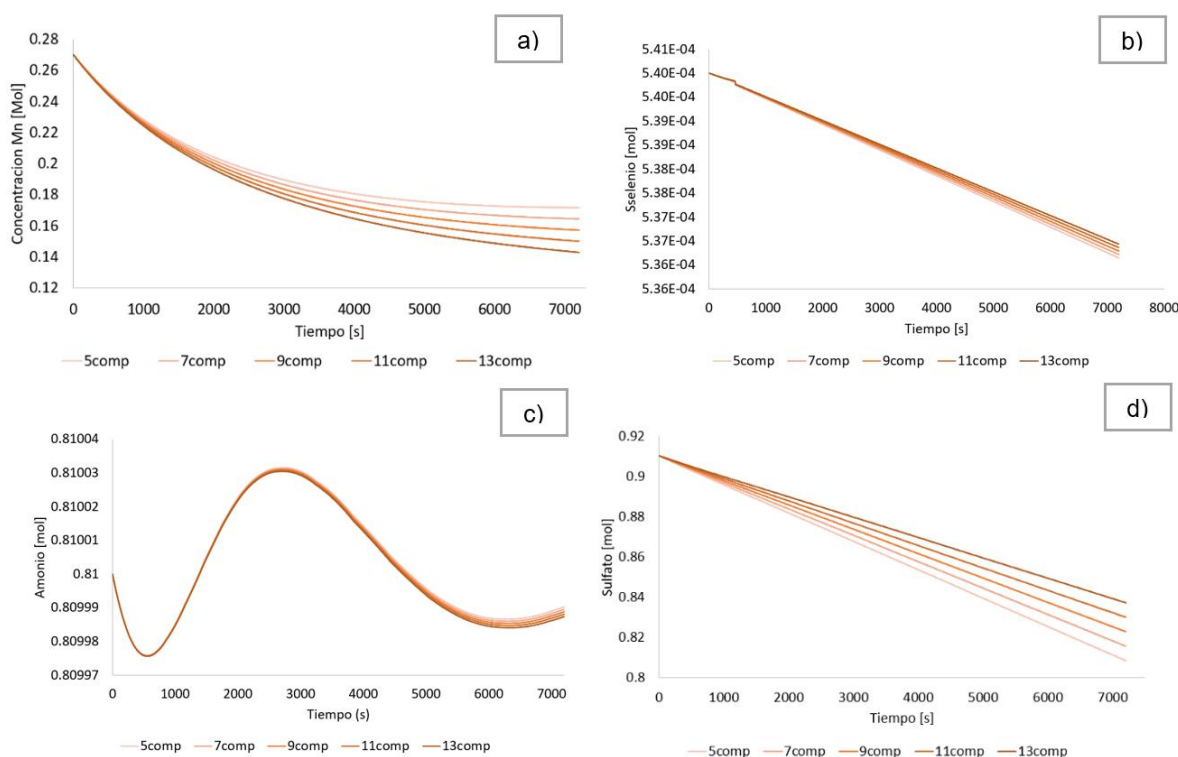


Figura 29 - Simulación de las condiciones de depósito para celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos, cambio de concentración del a) Mn, b) Se, c) Amonio y d) Sulfato.

En la figura 29a se observa que la variación de la concentración de Mn^{+2} del catolito se mantiene constante en los primeros 1000 s para las diferentes configuraciones de las celdas de compartimentos separados. Después de los 1000 s la concentración de Mn^{+2} presenta una menor disminución de conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, lo cual es atribuido a la obtención del MME. Por otro lado, se observa que la concentración Mn^{+2} del disminuye conforme se incrementa el número de compartimento; para un tiempo de 7000 s cambia de 0.178 a 0.148 M para la celda de 5 y 13 respectivamente. Este comportamiento en la disminución del Mn^{2+} es atribuido a que conforme se incrementa el número de compartimentos se tiene más cátodos donde se obtiene el MME.

En la figura 29b se aprecia una disminución lineal de la concentración de Se^0 conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, en los 1000s la disminución de la concentración de Se^0 se mantiene constante para las diferentes configuraciones de las celdas de compartimentos separados. Después de los 1000 s la concentración de Se sigue disminuyendo en forma lineal de conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, debido a que este se está llevando a cabo la reducción de este en la superficie de los cátodos de las diferentes configuraciones de las celdas en estudio. Por otra parte, se aprecia que conforme se incrementa el número de compartimentos la concentración de Se es mayor; para el tiempo de 7000 s en la celda de 5 compartimentos se presenta una concentración de Se de 5.365 E-04 M , mientras que en la celda de 13 compartimentos se tiene un valor de 5.375 E-04 M . Este comportamiento de tener una mayor concentración de Se^0 al tener mayores compartimentos se atribuye a que se está llevando a cabo una menor reducción de Se^0 .

En la figura 29c se observa que la concentración de amonio tiene un comportamiento sinusoidal en todo el tiempo de electrolisis. La concentración del amonio se mantiene constante hasta los 3000 s en todas las configuraciones de las celdas de compartimentos en estudio. Después de los 3000 s la concentración del amonio disminuye poco conforme se incrementa el número de compartimentos, para el tiempo de 7000 s la celda de 5 compartimentos tiene un valor de 0.80999 M mientras que para la de 13 compartimento se presenta un valor de 0.80998 M. Este comportamiento de la poca disminución de la concentración de amonio al incrementar el número de compartimentos se atribuye a que esta especie no se reduce en la cinética de la obtención del MME.

En la figura 29d se aprecia una disminución lineal de la concentración de SO_4 conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, en los 800 s la disminución de la concentración de SO_4 se mantiene constante para las diferentes configuraciones de las celdas de compartimentos separados. Después de los 800 s la concentración de SO_4 sigue disminuyendo en forma lineal de conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, debido a que el SO_4 se está reducción de este en la superficie de los cátodos de las diferentes configuraciones de las celdas en estudio. Por otra parte, se aprecia que conforme se incrementa el número de compartimentos la concentración de SO_4 es mayor; para el tiempo de 7000 s en la celda de 5 compartimentos se presenta una concentración de Se de 0.815 M, mientras que en la celda de 13 compartimentos se tiene un valor de 0.840 M. Este comportamiento de tener de tener una mayor concentración de SO_4 al tener mayores compartimentos se atribuye a que se está llevando a cabo una menor reducción de SO_4 .

6.14 Simulación del depósito de MME usando anolito básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$

En la figura 30 se muestran datos de simulación de las celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos del cambio de concentración del a) Mn^{+2} , b) Se, c) Amonio y d) SO_4 , del proceso de depósito de MME, al utilizar un medio basico $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ como anolito.

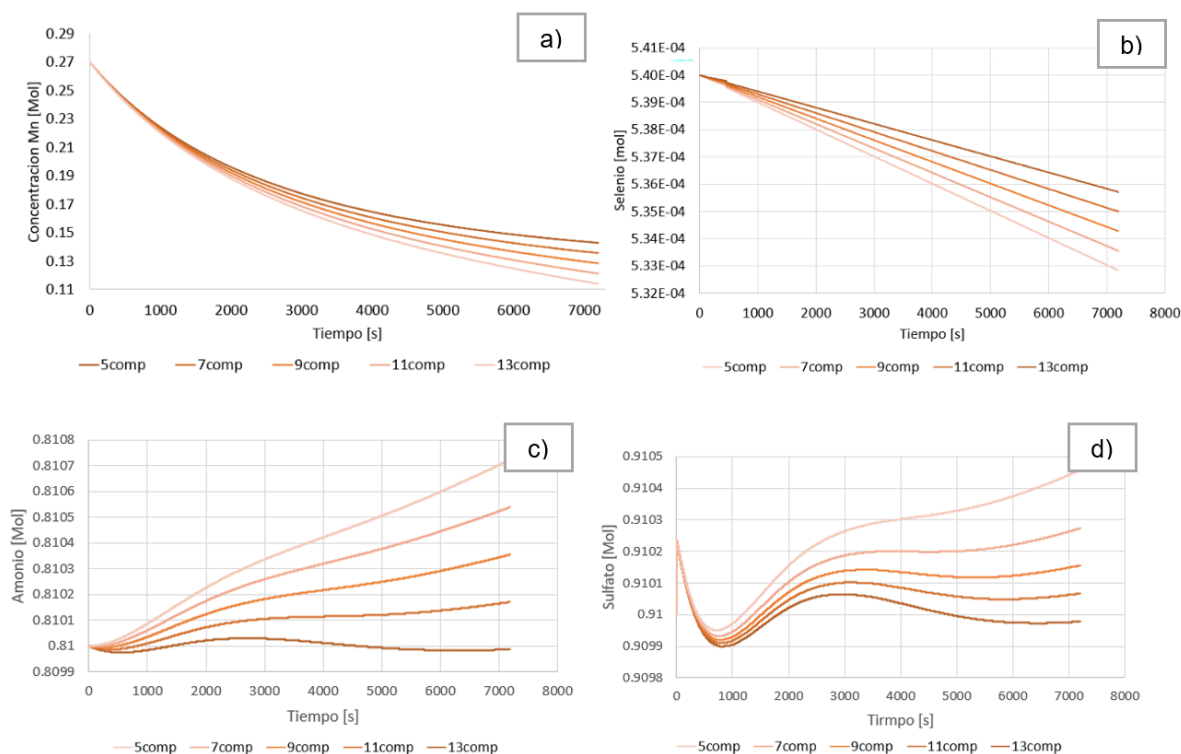


Figura 30 - Simulación de las condiciones de depósito para celdas de 5, 7, 9, 11 y 13 compartimentos, cambio de concentración del a) Mn, b) Se, c) Amonio y d) Sulfato.

En la figura 30a se observa que la variación de la concentración de Mn^{+2} del catolito se mantiene constante en los primeros 1000 s para las diferentes configuraciones de las celdas de compartimentos separados. Después de los 1000 s la concentración de Mn^{+2} presenta una menor disminución de conforme

se incrementa el tiempo de electrolisis, lo cual es atribuido a la obtención del MME. Además, se observa que la concentración Mn^{+2} disminuye conforme se incrementa el número de compartimento; para un tiempo de 7000 s cambia de 0.145 a 0.112 M para la celda de 5 y 13 respectivamente. Este comportamiento en la disminución del Mn^{2+} es atribuido nuevamente a que conforme se incrementa el número de compartimentos se tiene más cátodos donde se obtiene el MME.

En la figura 30b se aprecia una disminución lineal de la concentración de Se^0 conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, en los 500s la disminución de la concentración de Se^0 se mantiene constante para las diferentes configuraciones de las celdas de compartimentos separados. Después de los 5000 s la concentración de Se^0 sigue disminuyendo en forma lineal de conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, debido a que este se está llevando a cabo la reducción de este en la superficie de los cátodos de las diferentes configuraciones de las celdas en estudio. Por otra parte, se aprecia que conforme se incrementa el número de compartimentos la concentración de Se^0 es mayor; para el tiempo de 7000 s en la celda de 5 compartimentos se presenta una concentración de Se de 5.329×10^{-4} , mientras que en la celda de 13 compartimentos se tiene un valor de 5.358×10^{-4} . Este comportamiento de tener una mayor concentración de Se^0 al tener mayores compartimentos se atribuye a que se está llevando a cabo una menor reducción de Se^0 .

En la figura 30c se aprecia que conforme se incrementa el tiempo de electrolisis la concentración de amonio se incrementa en las celdas de 5 a 11 compartimentos, debido a que los aniones de amonio que migran del anolito al catolito. Además, se en la celda de 13 compartimentos se aprecia que la concentración de amonio permanece constante a lo largo de todo el tiempo de

electrolisis, lo cual es atribuido a un menor transporte de aniones de amonio del anolito. Por otra parte, se observa que conforme se incrementa el número de compartimento la concentración de amonio disminuye. En el tiempo de 7000 s para la celda de 5 compartimento se tiene un valor de 0.8107 y en la de 13 compartimento se presenta un valor de 0.81. Este comportamiento de la disminución de la concentración amonio al incrementar el número de compartimentos es debido a un menor transporte de aniones de amonio del anolito.

En la figura 30d se observa en los 500 s una disminución de la concentración de SO_4 constante en todas las configuraciones de las celdas de compartimentos. Después de los 500 s la concentración de SO_4 aumenta conforme se incrementa el tiempo de electrolisis, lo cual es atribuido a la migración del SO_4 del anolito. Por otra parte, se aprecia que como se incrementa el número de compartimentos la concentración de SO_4 disminuye, atribuido a una menor migración del SO_4 del anolito.

Al compara la variación de la concentración de Mn^{2+} , Se^0 , NH_4 y SO_4 del catolito de la celda de 13 compartimento de las figuras 29 y 30 que es la que contiene una mayor cantidad de cátodos; se aprecian que se tiene una mayor disminución de Mn^{2+} de 0.11 cuando se utiliza en el anolito el medio básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ con respecto al medio ácido de H_2SO_4 que tiene un valor de 0.15. Lo cual indica que se está llevando a cabo un mayor depósito de MME en el medio de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$. Respecto a la concentración de Se^0 se observa una menor concentración de este cuando se utiliza en el anolito el medio básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, con un valor de $5.36\text{E}-04$ respecto a $5.375\text{E}-04$ del medio ácido de H_2SO_4 . Lo cual indica una mayor reducción de la especie electroactiva de Se que da lugar a una mayor inhibición de la evolución de hidrogeno y una mayor

obtención de MME. Mientras que la concentración de amonio cuando se utiliza en el anolito el medio básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ es prácticamente la misma que en la del medio ácido de H_2SO_4 , con un valor de 0.81 y 0.809985 respectivamente. Lo cual indica que el amonio en la cinética del mecanismo de reacción del MME solo está participando como electrolito soporte. Finalmente se observa en el medio básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ la concentración de SO_4 es de un orden de magnitud mayor que la concentración del SO_4 en el anolito del medio ácido de H_2SO_4 , con un valor de 0.9 y 0.84 respectivamente. Lo cual indica que hay un mayor transporte de la especie de SO_4 provenientes del anolito en el medio de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ que da lugar a una mayor participación del SO_4 en la cinética del mecanismo de reacción del MME al aumentar conductividad de un valor de 70% (en el medio ácido) a un valor 83.18; que permite una mayor difusión de la especie electrolítica de Mn^{2+} .

Los resultados de este apartado indican que el que el mejor anolito para llevar a cabo el depósito de MME es el medio de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ debido a que presenta una mayor disminución de las concentraciones de Mn^{2+} , Se y un aumento de la concentración de SO_4 .

6.15 Traslado las condicione óptimas de operación del depósito de MME, Experimentación y simulación en celda de 13 compartimentos.

En la figura 31 se muestran datos de: a) pH del anolito experimentales, b) pH del anolito simulado, de c) pH catolito, d) pH del catolito simulado, e) masa de MME experimental y f) masa de MME simulada durante una electrolisis de 120 minutos, cuando se utilizando una celda de 13 compartimentos, una membrana aniónica AMI 7001S, una distancia entre electrodos de **46 mm** y una concentración en el anolito de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ de 75g/L.

En la figura 31a, se observa que el pH experimental del anolito disminuye rápidamente en los primeros 35 min de electrolisis pasando de 5.5 a 1.5 de pH. Después de los 35 min el pH se mantiene constante en 1.5 para después aumentar a partir de los 80 min hasta un valor de pH de 2. Este comportamiento de la disminución del pH es atribuido a la evolución de oxígeno de que liberan H^+ y al movimiento de las especies aniónicas a través de la membrana producidas por la reacción de oxidación.

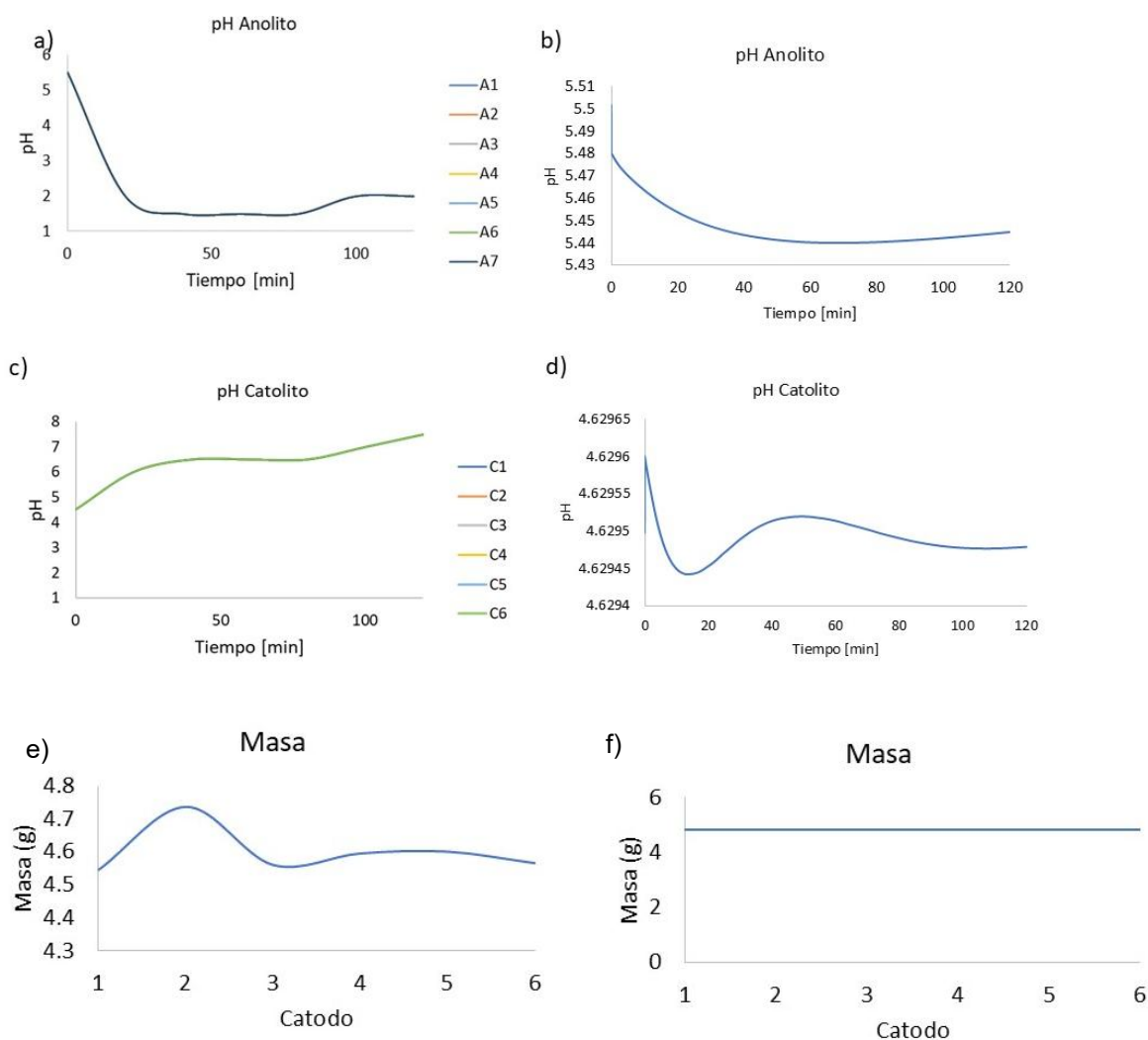


Figura 31 - Comparación de los datos simulados con los datos reales del depósito de MME a) pH del anolito real b) pH del anolito simulado, c) pH del catolito real d) pH del catolito simulado, e) masa recuperada real. f) masa recuperada simulada.

En la figura 31b se aprecia que el pH simulado del anolito disminuye paulatinamente en los primeros 40 min de electrolisis pasando de 5.48 a 5.445 de pH, después de los 40 min se mantiene constante en 5.445 de pH hasta los 80 min y después de este tiempo aumenta hasta 5.45 de pH en 120 min. Este comportamiento de los valores de pH del anolito simulado de no presentar una variación significativa en sus valores y de no correspondencia con los valores experimentales del anolito es atribuido a que en el modelo simulado utilizado no se están considerando: el movimiento hidrodinámico, los productos de las reacciones secundarias y el cambio de temperatura del anolito.

En la figura 31c se aprecia que el pH experimental del catolito aumenta rápidamente en los primeros 15 min de electrolisis pasando de 4.5 a 6.5 de pH. Después de los 15 min el pH se mantiene constante en 6.5 para después aumentar a partir de los 80 min hasta un valor de 7.3 de pH. El aumento del pH es atribuido a las especies aniónicas provenientes del compartimento anódico y la reacción de reducción de evolución de hidrógeno que liberan OH^- .

En la figura 31d se observa que el pH simulado del catolito disminuye rápidamente en los primeros 17 min de electrolisis pasando de 4.6296 a 4.62945 de pH, después de los 17 min se incrementa a 4.6295 de pH en los 40 min de electrolisis para después disminuir hasta 4.62947 de pH en 120 min. Este comportamiento de los valores de pH del catolito simulado de no presentar una variación significativa en sus valores es atribuido a que la transformación de especies como el amonio en una fase gaseosa NH_3 y la formación de partículas sólidas coloidales que contienen azufre y selenio no se consideran en el modelo simulado.

En la figura 31e, se observa que la masa depositada experimentalmente no es uniforme en todos los cátodos, mostrando una variación ligera con un

comportamiento ondulatorio. El valor máximo de masa se registra en el cátodo 2, con aproximadamente 4.75 g, seguido de una disminución gradual hasta el cátodo 6, donde la masa se mantiene cercana a 4.5 g.

En la figura 31f se observa un comportamiento prácticamente constante de la masa depositada de MME en la simulación, con un valor promedio cercano a 4.6 g. Esta respuesta sugiere que, el sistema alcanzó un régimen electroquímico estable y homogéneo, en el cual la distribución de corriente y la concentración de iones metálicos son uniformes en toda la superficie catódica.

La similitud de los valores de la masa depositada de MME experimental con la masa simulada validan las condiciones óptimas de operación obtenidas en este trabajo del depósito de MME.

Los resultados de esta investigación establecen las bases para determinar la evaluación geométrica de arreglos electroquímicos mediante ecuaciones de densidad de corriente primarias (ley de ohm para la transferencia de masa) y secundarias (Buttler-boolmer linealizada), así como la evaluación de los cambios de concentración de los electrolitos de celdas electroquímicas mediante las ecuaciones de densidad de corriente ternarias (nerst-palk y Buttler-boolmer) fijando la corriente que no está como un módulo establecido en COMSOL Multiphysics.

7 CONCLUSIONES

Los diagramas de Pourbaix indicaron que el software Hydra-Medusa es el que más concuerdan con el mecanismo de reacción validado y determinado en la literatura del depósito de MME, determinando en este trabajo de investigación las especies de H_2Se y H_2S están involucradas en la cinética del depósito de Mn; ya que estas últimas capturan cuatro protones del electrolito, el Se y S descomponen la molécula de agua en H_2S y H_2Se inhibiendo la evolución de hidrógeno. Estas especies compiten a su vez con la evolución de H^+ permitiendo una mayor reducción de Mn. Además, el estudio permitió recabar información de K de formación, ΔG y concentraciones de las especies electroactivas para plantear las condiciones en COMSOL Multiphysics que permita la optimización del proceso de depósito de MME.

Los resultados del estudio de distribución de densidad de corriente en celdas de compartimentos la variación de compartimentos determinó una mejor distribución de densidad de corriente en el electrolito, tanto en los cátodos como en los ánodos ubicados entre dos cátodos. Los ánodos en los bordes pueden tener una densidad de corriente de electrolito aproximada de -100 A/m^2 , pero tanto las superficies enfrentadas a los cátodos como los ánodos rodeados por cátodos muestran una densidad de corriente del electrolito de aproximadamente -400 A/m^2 . Además, la distribución de potenciales de los electrodos de las celdas de 2 y 5 compartimentos obtenidos en la simulación con elemento finito, con los potenciales experimentales de estas mismas celdas validaron el cálculo de la simulación del proceso electroquímico de MME galvanostáticamente a -300 A/m^2 . Lo que permite la proyección y análisis de la distribución de potencial en los electrodos de las celdas de 7 y 9 compartimentos. Finalmente,

los resultados de la simulación de este apartado indican que el mejor arreglo para llevar a cabo la cinética del depósito de Mn es la celda de más compartimentos (en este caso 9 compartimentos) debido a que la distribución de potencial de 2 de los ánodos de esta celda presenta menor potencial en sus dos caras (3 V vs SCE) que la celda de 7 compartimentos (3.49 V vs SCE). Por lo que, la producción de especies oxidadas es menor y por ello es menor su contribución en las modificaciones del potencial de los cátodos.

Los resultados de la variación de la distancia entre los electrodos indicaron que cuando se acercan los electrodos la densidad de corriente en el electrolito aumenta entre ello, también determinaron que en las 2 primeras distancias más cercanas al cátodo se presentaran menos transformación de las reacciones de oxidación al tener menos potencial anódico. Además, determinaron que los potenciales catódicos de la simulación con los experimentales presentan una diferencia de 2 V, debido a que en la simulación no se están considerando las reacciones concomitantes de reducción del proceso de obtención del MME. Mientras que para los potenciales anódicos a partir de la distancia de 56 mm no se tiene una diferencia significativa entre los resultados de simulación con los experimentales, ya que se presenta una diferencia de potencial anódico máxima de 0.2 V. Lo cual indica que los potenciales anódicos son congruentes con los potenciales anódicos experimentales.

Los resultados de la variación de las membranas en una celda de dos compartimentos indican que la membrana AMI 7001S es más adecuada para llevar a cabo el depósito de MME debido a que los esfuerzos y las deformaciones en son menores respecto a Neosepta AMX.

Los resultados de la variación de concentración experimental de sulfato de amonio indicaron un mayor depósito de MME al utilizar una concentración de

75 g/L sulfato de amonio, debido a una mayor cantidad de los iones SO_4 que contribuyen a un mejor amortiguamiento de la conductividad eléctrica y una disminución del potencial catódico; que indica que se requiere menos energía para obtener MME.

Los resultados de la simulación del anolito en medio básico de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ y ácido H_2SO_4 indican que el mejor analito para llevar a cabo el depósito de MME es el medio de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ debido a que este presenta una mayor disminución de las concentraciones de Mn^{2+} , Se y un aumento de la concentración de SO_4 .

Los resultados del traslado de condiciones de operación del depósito de MME validan las condiciones óptimas de operación del depósito de MME, al tener valores similares de la masa depositada de MME experimental con la masa simulada.

Esta investigación establece las bases para determinar la evaluación geométrica de arreglos electroquímicos mediante ecuaciones de densidad de corriente primarias (ley de ohm para la transferencia de masa) y secundarias (Buttler-boolmer linealizada), así como la evaluación de los cambios de concentración de los electrolitos de celdas electroquímicas mediante las ecuaciones de densidad de corriente ternarias (nerst-palk y Buttler-boolmer) fijando la corriente que no está como un módulo establecido en COMSOL Multiphysics para simular procesos de electrodeposición.

8 REFERENCIAS

- Aguirre, J. D., & Culotta, V. C. (2012). Battles with iron: Manganese in oxidative stress protection. *Journal of Biological Chemistry*, 287(17), 13541–13548. <https://doi.org/10.1074/jbc.R111.312140>
- Alchemist-hp. (2010). Manganese electrolytic and 1 cm³ cube [Photograph]. Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Manganese_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg
- ASTM International. (2019). ASTM A128/A128M-19: Standard specification for steel castings, austenitic manganese. https://doi.org/10.1520/A0128_A0128M-19
- Atkins & Jones, 2010. *Principles of chemistry: The molecular science* (5th ed.). W. H. Freeman.
- Ayala, J., & Fernández, B. (2015). Recovery of manganese from silicomanganese slag by means of a hydrometallurgical process. *Hydrometallurgy*, 158, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.007>
- Baba, A. A., Ibrahim, L., Adekola, F. A., Bale, R. B., Ghosh, M. K., Sheik, A. R., Pradhan, S. R., Ayanda, O. S., & Folorunsho, I. O. (2014). Hydrometallurgical processing of manganese ores: A review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2(3), 230–247. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.23028>
- Braun, T. M., Josell, D., Deshpande, S., John, J., & Moffat, T. P. (2020). Simulation of copper electrodeposition in millimeter size through-silicon vias. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(16), Article 162508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd112>
- Calgaro, C. O., da Silva, M. D. C. R., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2023). Copper electrowinning from supercritical leachate of printed circuit boards. *Metals*, 13(2), Article 395. <https://doi.org/10.3390/met13020395>
- Casaroli, S. J. G., Cohen, B., Tong, A. R., Linkson, P., & Petrie, J. G. (2005). Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals*

Engineering, 18(13–14), 1282–1288.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.02.015>

Chang, R. (2007). *Química* (9.^a ed.). McGraw-Hill.

Chávez Cordón, M. F., & Pérez Segura, T. (2018). Estudio de la hidrodinámica y distribución de corriente de una celda electroquímica tipo filtro-prensa de oxidación avanzada mediante simulación computacional. *Jóvenes en la Ciencia*, 4(1), 3154–3159.

Cobos-Murcia, J. A., Hernández-Aguilar, E., Trujillo-Estrada, A., Gallegos-Ortega, G., & Reyes-Cruz, V. E. (2023). Geometry optimization of an electrochemical reactor for bleaching kaolin. *Clay Minerals*, 57(3–4), 183–191. <https://doi.org/10.1180/clm.2022.36>

Crossgrove, J., & Zheng, W. (2004). Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine*, 17(8), 544–553. <https://doi.org/10.1002/nbm.931>

De Souza, C. C. B. M., & Tenório, J. A. S. (2004). Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources*, 136(1), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.04.013>

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*, 70, 159–170.

Feijoo, G. C., Barros, K. S., Scarazzato, T., & Espinosa, D. C. R. (2021). Electrodialysis for concentrating cobalt, chromium, manganese, and magnesium from a synthetic solution based on a nickel laterite processing route. *Separation and Purification Technology*, 275, Article 119192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119192>

Fernández-González, D., Sancho-Gorostiaga, J., Piñuela-Noval, J., & Verdeja González, L. F. (2018). Anodic lodes and scrapings as a source of electrolytic manganese. *Metals*, 8(3), Article 162. <https://doi.org/10.3390/met8030162>

Flores Santillán, C. G., Rojas Montes, J. C., Martínez Gómez, V. J., Martínez Casillas, D. C., Lucho Chigo, R., & Alcázar Medina, F. A. (2022). Evaluación de aditivos alternativos al SeO₂ en la electrodeposición de

- manganeso metálico. *Epistemos*, 15(31), 49–55.
<https://doi.org/10.36790/epistemos.v15i31.198>
- Greenwood & Earnshaw, 1997. *Chemistry of the elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- Gutiérrez Muñoz, M. (2012). *Lixiviación y recuperación de manganeso a partir de minerales de baja ley* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa]. Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma Metropolitana.
- Harris, M., Meyer, D. M., & Auerswald, K. (1977). The production of electrolytic manganese in South Africa. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 77(7), 137–142.
- Hund, K., La Porta, D., Fabregas, T. P., Laing, T., & Drexhage, J. (2020). Minerals for climate action: The mineral intensity of the clean energy transition. World Bank Group.
- Ilea, P., Popescu, I. C., Urdă, M., & Oniciu, L. (1997). The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO_4 . IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis. *Hydrometallurgy*, 46(1–2), 149–156.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00008-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00008-X)
- International Manganese Institute. (2025). Manganese in steel.
<https://www.manganese.org/en/manganese-steel>
- International Manganese Institute. (n.d.). About manganese.
<https://www.manganese.org/about-mn>
- Jang, J., Lee, M., Kim, G.-Y., & Jeon, S.-C. (2022). Cesium and strontium recovery from LiCl-KCl eutectic salt using electrolysis with liquid cathode. *Nuclear Engineering and Technology*, 54(10), 3957–3961.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2022.05.017>
- Karakurkchi, A. V., Sakhnenko, N. D., Ved, M. V., Luhovskyi, I. S., Drobakha, H. A., & Mayba, M. V. (2019). Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, Article 6381291.
<https://doi.org/10.1155/2019/6381291>

- Kent, J. A. (Ed.). (2013). Riegel's handbook of industrial chemistry (11th ed.). Springer.
- Kudyba, A., Johansen, I., Tangstad, M., & Safarian, J. (2021). Aluminothermic reduction of manganese oxide from selected MnO-containing slags. *Materials*, 14(2), Article 356. <https://doi.org/10.3390/ma14020356>
- Lee, Y.-K. (2015). Current opinion in medium manganese steel. *Materials Science and Technology*, 31(7), 843–856. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.00000000722>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.016>
- Lu, J., An, A., Qin, Y., & Wang, Q. (2022). Modeling of electrowinning process in zinc hydrometallurgy based on COMSOL. In 2022 8th International Conference on Control Science and Systems Engineering (ICCSSE) (pp. 79–84). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICCSSE55346.2022.10079791>
- Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T. (2016). Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate. *Hydrometallurgy*, 161, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.010>
- Luo, S., Guo, H., Lu, H., Wang, Z., Li, X., Peng, W., Yan, G., & Wang, J. (2023). Revealing the reaction mechanism of lead anodes in the manganese electrowinning process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(8), 3517–3528. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07572>
- Luo, S., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Wang, J., & Yan, G. (2019). The electrochemical performance and reaction mechanism of coated titanium anodes for manganese electrowinning. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(14), E502–E511. <https://doi.org/10.1149/2.1071914jes>
- Martins, J. M. A., Guimarães, A. S., Dutra, A. J. B., & Mansur, M. B. (2020). Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA. *Journal of Materials Research*

- and Technology, 9(2), 2319–2330.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.063>
- Matricardi, L. R., & Downing, J. (2000). Manganese and manganese alloys. In Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.1301140713012018.a01>
- Molina, D. E., Medina, A. S., Beyenal, H., & Ivory, C. F. (2019). Design and finite element model of a microfluidic platform with removable electrodes for electrochemical analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(2), B125–B132. <https://doi.org/10.1149/2.0251902jes>
- Murali, A., Zhang, Z., Shine, A. E., Free, M. L., & Sarswat, P. K. (2022). E-wastes derived sustainable Cu recovery using solvent extraction and electrowinning followed by thiosulfate-based gold and silver extraction. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, Article 100196. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100196>
- Novák, P., Benediktová, D., Mestek, S., Tsepeleva, A., & Kopeček, J. (2023). Aluminum alloys with natural ratio of alloying elements manufactured by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 931, Article 167440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167440>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.015>
- Rada Vilela, E. (2022). Desarrollo de materiales avanzados con morfología controlada para electrodos de baterías de ion de litio [Tesis doctoral, Universidad Nacional de Cuyo]. Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de Cuyo. <https://bdigital.uncu.edu.ar/tesis/0000000002>
- Reyes-Morales, Q. L., Cobos-Murcia, J. A., Reyes-Cruz, V. E., & Veloz-Rodríguez, M. A. (2016). Diseño y evaluación termodinámica de un reactor electroquímico para la recuperación de plata de los residuos líquidos del revelado de radiografías. *Tópicos de Investigación en*

- Ciencias de la Tierra y Materiales, 3, 216–222.
<https://doi.org/10.29057/aactm.v3i3.9802>
- Reyes-Morales, Q. L., Reyes-Cruz, V. E., Trujillo-Estrada, A., Cobos-Murcia, J. A., Urbano-Reyes, G., & Pérez-Labra, M. (2020). Efecto de las alteraciones en las membranas aniónicas sobre la reducción de Mn^{2+} a partir de soluciones sulfatadas. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 7(7), 45–49.
<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6193>
- Reyes-Morales, Q. L., Reyes-Cruz, V. E., Trujillo-Estrada, A., Cobos-Murcia, J. A., Urbano-Reyes, G., & Pérez-Labra, M. (2021). Selenium and sulphur reactions involved in manganese reduction from sulphate solutions. *RSC Advances*, 11(41), 25542–25550.
<https://doi.org/10.1039/D1RA03679C>
- Reyes-Morales, Q. L., Reyes-Cruz, V. E., Trujillo-Estrada, A., Cobos-Murcia, J. A., Urbano-Reyes, G., Pérez-Labra, M., Manzo-Robledo, A., Vázquez-Bautista, S., & Ramírez-Meneses, E. (2022). The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solutions. *RSC Advances*, 12(28), 17661–17674. <https://doi.org/10.1039/D2RA02737B>
- Reyes-Morales, Q. L. (2022). Evaluación electroquímica del proceso de depósito de Mn utilizando membranas y electrodos modificados [Tesis]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Repositorio Institucional UAEH.
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.012>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the continental crust. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on geochemistry* (2nd ed., Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>

- Sachse, B., Kolbaum, A. E., Ziegenhagen, R., Andres, S., Berg, K., Dusemund, B., et al. (2019). Dietary exposure to manganese in the adult population of Germany: What does it mean in terms of health risks? *Molecular Nutrition & Food Research*, 63(16), Article 1900065. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201900065>
- Salgueiro, M. C. (2019). Z = 25, manganese, Mn. El metal del centro generador de O₂ en la fotosíntesis. *Anales de Química de la RSEQ*, 115(2), 87.
- Serrano López, S. S., Reyes Cruz, V. E., & Veloz Rodríguez, M. A. (2013). Estudio preliminar de la disolución electroquímica de iridio proveniente de desechos industriales. In VI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (pp. 185–190). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Soundharrajan, V., Nithiananth, S., Muthukrishnan, A. P., Singh, G., Arifiadi, A. A., Tung, D. P., Kim, J. H., & Kim, J. (2024). Mn deposition/dissolution chemistry and its contemporary application in R&D of aqueous batteries. *Frontiers in Batteries and Electrochemistry*, 3, Article 1353886. <https://doi.org/10.3389/fbael.2024.1353886>
- Sulcius, A., Griskonis, E., Kantminiene, K., & Zmuidzinaviciene, N. (2013). Influence of different electrolysis parameters on electrodeposition of γ - and α -Mn from pure electrolytes: A review with special reference to Russian language literature. *Hydrometallurgy*, 137, 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.002>
- Takeda, A. (2003). Manganese action in brain function. *Brain Research Reviews*, 41(1), 79–87. [https://doi.org/10.1016/S0165-0173\(02\)00234-5](https://doi.org/10.1016/S0165-0173(02)00234-5)
- U.S. Geological Survey. (2026). Manganese. In Mineral commodity summaries 2026. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2026/mcs2026-manganese.pdf>
- Wang, M., Zheng, X., Zhang, X., Chao, D., Qiao, S. Z., Alshareef, H. N., Cui, Y., & Chen, W. (2021). Opportunities of aqueous manganese-based batteries with deposition and stripping chemistry. *Advanced Energy Materials*, 11(5), Article 2002904. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002904>

- Werner, J. M., Zeng, W., Free, M. L., Zhang, Z., & Cho, J. (2018). Modeling and validation of local electrowinning electrode current density using two phase flow and Nernst–Planck equations. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5), E190–E207. <https://doi.org/10.1149/2.1081805jes>
- Xu, J., Yang, Y., Du, J., Lu, H., Gao, W., Gong, H., & Xiao, H. (2023). Deep eutectic solvent-based manganese dioxide nanosheets composites for determination of DNA by a colorimetric method. *BMC Chemistry*, 17(1), Article 15. <https://doi.org/10.1186/s13065-023-00922-5>
- Zhang, Z., Werner, J. M., & Free, M. L. (2018). Modeling zinc electrowinning for current efficiency prediction based on Nernst–Planck equation and electrode gas evolution reaction kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(15), J3246–J3253. <https://doi.org/10.1149/2.0321815jes>

PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTA INVESTIGACIÓN.

Publicación indexada: Geometric Analysis of the Scaling of the Manganese Recovery Process Using Current Distribution and Potential Simulation Techniques

Article

Geometric Analysis of the Scaling of the Manganese Recovery Process Using Current Distribution and Potential Simulation Techniques

Esai M. Rodríguez Viguera¹, Víctor E. Reyes Cruz^{1,2}, Felipe M. Galleguillos Madrid^{2,3}, José A. Cobos Murcia^{4,5}, Quinik I. Reyes Morales³, Gustavo Urbano Reyes^{1,6}, Marissa Vargas Ramírez^{1,6}, Felipe Legorreta García¹ and Marinka Varas^{2,6}

¹ Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), Mineral de la Reforma 22164, Hidalgo, México; esai@uiah.edu.mx (E.M.R.V.); victor_e.reyes@uiah.edu.mx (V.E.R.C.); felipe_m.galleguillos@uiah.edu.mx (F.M.G.M.); jose_a.cobos@uiah.edu.mx (J.A.C.M.); quinic_i.reyes@uiah.edu.mx (Q.I.R.M.); gustavo_u.urbano@uiah.edu.mx (G.U.R.); marissa_vargas@uiah.edu.mx (M.V.R.); flegorreta@uiah.edu.mx (F.L.G.); marinka.varas@uiah.edu.mx (M.V.R.)
² Centro de Desarrollo Energético de Antofagasta, Universidad de Antofagasta, Av. Universidad Antofagasta 02000, Antofagasta 1271135, Chile; felipe.galleguillos@uantof.cl (F.M.G.M.); mvaras@uantof.cl (M.V.)
³ Instituto Politécnico de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), San Luis Potosí 78216, San Luis Potosí, México; quinik_i.reyes@ipicyt.edu.mx
⁴ Correspondence: reyesesai20@yahoo.com or profec_4948@uiah.edu.mx

Abstract: Electrolytic metallic manganese (EMM) is used as an alloying metal to provide resistance to abrasion and corrosion. Highly pure EMM is obtained through electrorecovery or electrowinning. Efforts are ongoing to improve the efficiency and profitability of this process, as 85 to 90% of manganese is produced by the mining industry. This study applied computer-aided engineering (CAE) to provide information on the behavior of the potential distribution at the electrodes in cells separated by membranes, which allows for the optimization of the EMM production process. The experimental results obtained galvanostatically for EMM allowed for validation of the simulation parameters. It was determined that the cell with 11 compartments is more suitable compared to cells with fewer compartments, since it has lower oxidation-normalized current density and oxidation potential, which affect the distribution of cathodic potential in the process of obtaining EMM. The simulation highlighted a better distribution of the cathodic and anodic potentials due to the increase in the number of electrodes. This saves time and resources in the design of electrochemical cells with a greater number of compartments.

Keywords: manganese; simulation; electrowinning; galvanostatic



Academic Editor: Petrus E. Tsalikis
 Received: 7 February 2023
 Revised: 28 February 2023
 Accepted: 4 March 2023
 Published: 20 May 2023

Citation: Rodríguez Viguera, E.M.; Reyes-Cruz, V.E.; Galleguillos Madrid, F.M.; Cobos Murcia, J.A.; Reyes Morales, Q.I.; Urbano Reyes, G.; Vargas Ramírez, M.; Legorreta García, F.; Varas, M. Geometric Analysis of the Scaling of the Manganese Recovery Process Using Current Distribution and Potential Simulation Techniques. *Metals* **2023**, *13*, 562. <https://doi.org/10.3390/met13050562>
 Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Metals 2023, 13, 562

<https://doi.org/10.3390/met13050562>

Metals 2023, 13, 562

3 of 15

Metals 2023, 13, 562

4 of 15

MnSO₄·H₂O and employed ammonium sulfate and sodium oleates to enhance process efficiency [14].

In 2021, Rojas-Montes et al. indicated that TeO₂ is the most suitable additive to replace SeO₂ in Mn recovery [17]. However, Reyes-Morales et al. (2021, 2022) investigated the electrochemical reduction in ionic species during manganese deposition using anion exchange membranes, highlighting the crucial influence of elemental selenium and membrane selection on the efficiency and solubility of manganese products [18,19]. In 2023, Haidong-Zhong et al. analyzed the energy consumption of a galvanostatic electrolysis process, reducing energy consumption by 7.82% and increasing electrical efficiency by 3.33%. The authors characterized the process using electrochemical techniques, finding good oxygen evolution activity and low charge transfer resistance, providing a new approach to electrolytic manganese production [20]. These studies reveal the complexity of the electrochemical process and the importance of considering multiple variables to optimize EMM recovery. As of 2024, Kexuan-Lyu et al. achieved current efficiencies of approximately 85.1% and an energy consumption of 4189 kWh/t. The authors attribute this efficiency to the reduction in sludge and side reactions, as well as the use of a reactor with compartments separated by an anion-exchange membrane and an acidification chamber [21].

Studies on the production of EMM are diverse and emphasize the importance of understanding the reactions, counter-reactions, and the electrical efficiency involved in the process. However, no studies have been conducted on scaling this process through simulations to provide important information on the potential distribution, particularly for cells with more than three compartments.

The use of software such as COMSOL allows for exploring the variables involved in the electrochemical process, as finite element analysis has identified conditions to shorten the time required to achieve optimal conditions in an electrolyte system. These include electrode distances, geometries, and current distributions in the electrodes. This has resulted in time optimization, cost savings, and an evaluation of the scaling process [22]. On the other hand, simulation has facilitated both the analysis of current distribution in different reactors and the geometric analysis and performance parameters of these systems [23–25]. Finite element analysis has determined the conditions necessary to shorten the time to reach optimal electrolytic system conditions, such as electrode distances and the dynamics of the electrolytic solution [26]. Therefore, EMM production can be optimized by considering conditions previously studied in the literature and based on experimental results of parameters such as potential and electric current, types of membranes, and electrolyte composition. Using computer-aided engineering (CAE) [27], this approach provides information on potential distribution in the electrodes during the scaling of membrane cells in the EMM process.

The effects of geometry, activation overpotential, and the cumulative impact of these factors, as well as the effect of concentration overpotential [28], can be observed in simulations of primary, secondary, and tertiary current distributions. To date, no kinetic simulation studies have been performed regarding EMM. Therefore, this research used simulations of secondary current distribution to evaluate EMM recovery under optimal conditions, validating the simulation parameters with cells containing two and five compartments before projecting the scale up to cells with 7 to 13 compartments.

2. Materials and Methods

2.1. Studied Geometry

The membrane cell consists of at least two compartments separated by a membrane with anionic permeability characteristics. This design maintains electronic interaction between the anolyte and the catholyte, ensuring that Mn²⁺ ions are deposited exclusively on

neutralizing waste gases from internal combustion engines [5]. The main manganese producers and marketers include the United States, Japan, Germany, Australia, Gabon, Brazil, China, and India [6]. However, manganese reserves are decreasing due to increased demand, with 85–90% of the manganese produced by the mining industry being used in the steel and aluminum industries [7]. It is essential to continue researching and optimizing metal recovery processes, as electrochemical methods play an active role in recovering raw materials from waste materials, especially through scalable solutions. Some authors emphasize the study of electric current, electric fields, and potential control for the electro-recovery of valuable materials in complex electrolytes [8].

Therefore, efficient manganese recovery is crucial, especially when a high degree of purity is required. Electrorecovery or electrowinning uses electrochemical reduction to recover the metal in the form of flakes with a purity of 99.99%, making it an ideal alloy material for advanced and specialized steels [9].

Various strategies have been developed to improve the efficiency and characteristics of the manganese deposit. For example, in 2004, Song et al. investigated the electrowinning of Mn²⁺ and MnO₂ from sulfated solutions in a two-compartment reactor separated by an anionic membrane. The metallic Mn deposit presented a smooth, dense, and uniform appearance in each phase [10].

Anionic membrane electrolytic reactors separate the species formed on the electrodes by using an anolyte and a catholyte, enabling the controlled deposition of manganese without significant chemical interference in the deposit's composition [11]. However, because sulfate migration causes pH changes, it can reduce the efficiency of manganese reduction and promote undesirable side reactions, such as hydrogen evolution. These reactions may compromise deposit quality and even lead to its detachment from the electrode during recovery.

In 2010, Qiteng et al. reported a current efficiency of 85% under optimal conditions. Using manganese sulfate and ammonium sulfate as the catholyte and sulfuric acid as the anolyte in a cell separated by an anion exchange membrane, they identified selenium dioxide as the most effective additive for deposition during extended electrolysis periods [11]. Turtusima et al. investigated how different factors affect the efficiency of metallic manganese production. They analyzed manganese (Mn) and ammonium sulfate concentrations, temperature, additives, and cathode current density using a laboratory cell with compartments separated by a membrane. They found that at 90 °C, the formation of manganese oxide is favored, and that although additives can be beneficial, under certain conditions they can contaminate the manganese deposited on the cathode [12].

In 2016, Jianming-Lu et al. explored the recovery of metallic manganese from manganese carbonate using a three-compartment diaphragm cell designed to enhance manganese deposition. However, the use of a polyacrylamide polymer affected the internal stress of the deposit and its structure at high doses. They achieved an electrorecovery purity of 99.7% [13]. In addition, in 2013, Rojas-Montes et al. reported current efficiencies ranging from 65.56% to 78.07% and specific energy consumptions between 9985 and 8523 kWh/t [14]. Furthermore, subsequent research has examined the influence of additives and specific process conditions. For example, Rojas et al. (2017) investigated the production of electrolytic metallic manganese (EMM) by adding selenium dioxide (SeO₂) as an additive to MnSO₄ solutions in a two-compartment cell separated by a commercial membrane (CMI 7001) [15]. Their experimental findings revealed selenium's specific behavior in inhibiting hydrogen evolution and its connection to sulfur formation. Meanwhile, S.K. Padiy et al. (2018) studied the electrorecovery of EMM using a two-compartment cell separated by a polypropylene membrane. They obtained EMM from analytical reagent-grade

the cathode during the electrodeposition of metallic Mn. Each cell compartment measures 100 mm in width, 55 mm in depth, and 92.5 mm in height, with an electrode spacing of 54.45 mm. The electrodes (cathodes and anodes) are 87.0 mm wide, 0.82 mm thick, and 92.5 mm high. The membrane, which is 0.45 mm thick, covers the entire cross-sectional area of the cell, separating the anolyte from the catholyte. A graphical representation of the cell's separate compartments is shown in Figure 1.

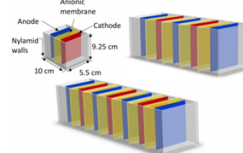


Figure 1. Diaphragm-type cell with compartments separated by an anionic membrane (yellow); cathodes 1, 2, and 3 (red) are surrounded by the corresponding anodes (blue).

2.2. Mathematical Model

The primary and secondary current distributions in a membrane cell indicate a predominance of secondary currents along the electrodes. Additionally, an edge effect is predicted at the corners of the electrodes due to the behavior of the electrolyte. The electrochemical reaction at the electrodes is reversible, as there is no charge accumulation in the electrolyte and the concentration gradient is negligible [16]. This ensures uniform conductivity within both the electrolyte and the electrodes.

The distribution of current density and potential in cells with geometries ranging from 2 to 13 compartments depends on the configuration of the electrochemical cells. This approach provides a simplified analysis of how geometry affects electrical current (EC) performance. The general flow equation can be expressed as follows [17]:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

where ϕ represents the electric potential in the electrolyte.

It is assumed that the distribution of electrical current within the diaphragm cell can be determined by considering that both charge transfer and mass transport conditions are negligible. This is because the ohmic resistance within the cell primarily dictates the distribution of electrical current. Consequently, the electric current values can be calculated at any point within the reactor coordinates.

Table 1 lists some properties of the electrolyte, as well as data on the energy conditions supplied to the electrochemical system.

The simulation of primary and secondary electrical current distributions was carried out using the data presented in Table 2 under both steady-state and transient conditions. These conditions were derived from the work of Reyes Morales et al., who reported higher current efficiencies using Rubenium DSA and Novepenta AMX anionic membranes under a current density of $\sim 300 \text{ A m}^{-2}$ with a catholyte pH of 3.6. The conductivity parameters used were 203 S m^{-1} for the anolyte and 125.7 S m^{-1} for the catholyte. The membrane was

analyzed as an electrolyte, as it serves as the interface between the anolyte and catholyte with a conductivity of 0.0363 S m^{-1} .

Table 1. Experimental parameters (real).

Parameter	Value
Manganese sulfate [M]	0.27
Ammonium sulfate [M]	125.7
Selenium dioxide [mM]	5.4
Acid sulfuric [M]	0.5
Chemical concentration equivalent [g/Ah]	1.025
Current density [A/m^2]	300
Electrolysis time [min]	120
Temperature [T]/K	293.15

Table 2. Parameters used in the numerical simulation.

Parameter	Value
Anolyte conductivity [kS/cm^{-1}]	203
Catholyte conductivity [kS/cm^{-1}]	125.7
Membrane conductivity [kS/cm^{-1}]	0.0363
Exchange current density [kA/cm^{-2}]	300
Cathode external electrical potential [$\phi_{\text{ext}, \text{cat}}/\text{V}$]	−2.5
Anode external electrical potential [$\phi_{\text{ext}, \text{an}}/\text{V}$]	3.5
Cathodic transfer coefficient [α_{c}]	0.5
Anodic transfer coefficient [α_{a}]	0.5
Temperature [T]/K	293.15

The electrical current density was determined at any point of the diaphragm cell according to Ohm's law [20].

$$j = -k \nabla \varphi \quad (2)$$

where j is the electric current density, ∇ is the Laplacian operator, φ is the electric potential, and k is the conductivity of the electrolyte.

The electric current density (j) was calculated throughout the entire geometry using the Laplacian operator (∇) applied to the scalar field representing the electric potential (φ). The walls that were not electrodes were treated as insulators, meaning no electric current flowed through them, as described by Equation (3). These insulated walls primarily represent the boundaries containing the catholyte and anolyte solutions, which do not participate in the electronic exchange.

$$-k \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0 \quad (3)$$

where ξ denotes the typical surface condition.

The average electric current density (j_{ave}) was calculated using Equation (4) based on the electric current density applied between the cathode and the anode. It is important to note that the objective of this study is to enhance the performance of the diaphragm cell by optimizing its geometry and the number of compartments. Consequently, the concentration of species on the electrode surface was assumed to remain constant (as this is a steady-state analysis) for the determination of the electrolyte's current density, as well as the cathodic and anodic potentials in the various separated-compartment cells.

$$j_{\text{ave}} = \frac{1}{A_c} \int_{A_c} j_{\text{ave}} dA_c \quad (4)$$

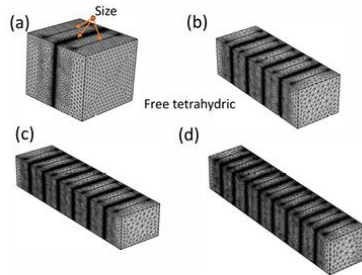


Figure 2. Schematic representation of the compartment model with (a) 2, (b) 5, (c) 7, and (d) 9 mesh sections.

The effects of the lateral electrode arrangement and their dimensions on the diaphragm cell were analyzed. First, the operation of a single pair of electrodes was evaluated (Figure 2a), following the classic cell design. Next, the diaphragm cell configurations with two, three and four cathodes surrounded by anodes were examined (Figures 2b, 2c and 2d, respectively). Additionally, arrangements with five and six cathodes surrounded by anodes were analyzed.

2.4. Validation

The percentage error was calculated for the simulations of cells with 2 and 5 compartments to represent the approximation to real conditions, expressed as follows:

$$\text{percentage error} = \left| \frac{V_{\text{Experimental}} - V_{\text{Simulated}}}{V_{\text{Experimental}}} \right| \times 100 \quad (7)$$

where $V_{\text{Experimental}}$ represents the actual potential data obtained from the chronopotentiometric tests and $V_{\text{Simulated}}$ is the potential derived from the simulations.

Current Efficiency Equation:

$$\eta_c = \frac{m_z F}{M_A I t} \times 100\% \quad (8)$$

where η_c represents the current efficiency, m_z is the mass recovered through the electrolysis process, z is the number of electrons involved in the deposition reaction, F is Faraday's constant, M_A is the atomic mass of manganese, I is the applied current, and t is the electrolysis time.

Energy Consumption Equation:

$$CE = \frac{E_{\text{el}}}{E_{\text{EQ}} \eta_c} \quad (9)$$

The simulations focused on the distribution of secondary currents, limiting the system to $\sim 300 \text{ A m}^{-2}$ to approximate the galvanostatic experiments. The proposed system includes a continuous medium (the electrolyte) boundary conditions such as insulation (cell walls), and the initial electric potential of the electrolyte. The electrode–electrolyte interface was modeled using the energy conditions and material properties of the electrodes across all simulations.

COMSOL Multiphysics® 6.0 software facilitates the use of various approximations for the Butler–Volmer equation. In cases where transport within the electrolyte is considered negligible compared to the electron transfer process, a simplified form of Equation (5) is used.

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left(e^{\frac{\eta}{RT}} - e^{-\frac{\eta}{RT}} \right) \quad (5)$$

Thus, as η approaches zero, the exponential term in Equation (5) can be linearized as shown in Equation (6). The linearized Butler–Volmer equation (Equation (6)) on the surface of the electrodes was used to establish the external electric potential and limiting current, as well as an anodic and cathodic transfer coefficient of 0.5 and a stationary regime.

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left(\frac{C_0}{C_0^*} \frac{\eta}{RT} + \frac{C_0}{C_0^*} \frac{\eta}{RT} \right) \quad (6)$$

where i_{loc} is the Faradaic current density, i_0 is the exchange current, C_0 is the concentration, C_0^* is the apparent concentration, α_s is the electron transfer coefficient, F is the Faraday constant, η is the electrode overpotential, R is the constant of an ideal gas, T is the temperature, and $\frac{C_0}{C_0^*}$ is the relationship of transport in the electrolyte and electron transfer.

2.3. Simulation

A theoretical analysis of the electric current density and potential distribution for the outlined geometries (Figure 1) was conducted using an approximation of the Laplace equation (Equation (2)) at any point within the diaphragm cell. This approximation was derived from the local electrical potential gradient, utilizing the secondary current distribution module in COMSOL Multiphysics® 6.0 software. The simulations were performed on a Dell® Inspiron 20 model 3485 workstation equipped with an AMD A9 dual-core processor (3.10 GHz), a RADEON R5 graphics card with 3 GB of video memory, 250 GB of ROM, and 8 GB of RAM by DELL technologies manufacture in Taoyuan, Taiwan.

For this analysis, a mesh was constructed to account for the geometry of the electrodes and their relative proximity. The mesh parameters included a maximum element size of $0.01491 \mu\text{m}$, a minimum element size of $0.00109 \mu\text{m}$, a maximum element growth rate of 1.4, a curvature factor of 0.4, and a narrow region resolution of 0.7 (Figure 2).

The refinement and calculation time values are shown in Table 3.

Table 3. Mesh refinement and simulation times.

Cell Configuration	Number of Elements (Domain)	Number of Elements (Contour)	Refinement and Solution Time
2 compartments	802,482	124,538	648 s
5 compartments	909,450	133,506	679 s
7 compartments	1,066,757	144,490	1213 s
9 compartments	1,146,220	126,504	1340 s
11 compartments	1,613,451	191,264	1808 s
13 compartments	2,401,282	284,600	1819 s

where CE is the energy consumption, E_{el} is the cell potential, E_{EQ} is the electrochemical equivalent of manganese, and η_c is the cell efficiency.

3. Results

3.1. Current Density Distribution of the Electrolyte in Cell with Separate Compartments

Figure 3 shows a section parallel to the xy-plane of a cell with separate compartments at a height of 0.05 m, allowing half of the cell to be viewed from above. The contours represent the electrolyte, facilitating the analysis of the current density distribution behavior in various configurations, as detailed below, involving 2 compartments (Figure 3a), 5 compartments (Figure 3b), 7 compartments (Figure 3c), and 9 compartments (Figure 3d).

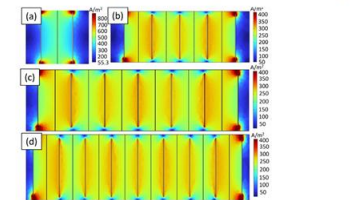


Figure 3. Current density distribution of the press-type cell with (a) 2, (b) 5, (c) 7, and (d) 9 compartments.

In the cell with two compartments (Figure 3a), the surfaces of both electrodes are oriented towards the Nylamid insulating walls and the other electrode, respectively. It is observed that both electrodes present a greater distribution of the current density of the electrolyte on the edges ($\sim 300 \text{ A m}^{-2}$) due to the creepage lines in the corners. The surfaces in front of the other electrode exhibit a current density of the electrolyte of approximately -40 A m^{-2} , while the surfaces directed towards the insulating walls show a lower value, at around -100 A m^{-2} .

This distribution of the current density of the electrolyte can be improved by using an arrangement with a greater number of electrodes, where the cathodes are surrounded by two anodes. This improves the distribution in front of the cathodes, resulting in better diaphragm cell performance and operation.

The arrangements with five (Figure 3b), seven (Figure 3c), and nine (Figure 3d) compartments present a better distribution of the current density of the electrolyte in the cathodes and the anodes located between two cathodes. Since the purpose of the study is to improve the current density distribution at the cathodes, configurations where the anodes are at the edges of cells and all cathodes are surrounded by anodes were analyzed. In these configurations, the edge anodes in cells have an approximate electrolyte current density of -100 A m^{-2} , but both the surfaces facing the cathodes and the anodes surrounded by cathodes show a current density of approximately -290 A m^{-2} . This distribution is repeated in front of all the cathodes in any of the arrangements presented, guaranteeing an adequate distribution of the current density of the electrolyte over all the cathodes and

avoiding the presence of creepage lines at the edges of electrodes, thereby achieving a more uniform distribution.

In the two-compartment cells, the electrolyte current density varies from -100 to -400 Am^{-2} throughout the cell, while in configurations with more than two compartments, it is -100 Am^{-2} at the ends and -290 Am^{-2} in the rest of the cell.

3.2. Distribution of the Electrochemical Potential in the Cells with Two Compartments and Five Compartments

Figure 4 illustrates the potential distributions for the two-compartment cells at the cathode (Figure 4a) and the anode (Figure 4b), as well as for the five-compartment cells at the cathode (Figure 4c) and the anode (Figure 4d) under the operating conditions of -300 Am^{-2} , using a Neosepta AMX membrane and a ruthenium counter electrode.

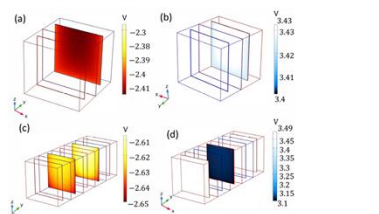


Figure 4. Two-compartment cells showing the (a) cathode and (b) anode, as well as the cell with 5 compartments showing the (c) cathode and (d) anode.

The cathode face parallel to the anode (Figure 4a) has a distribution of the electrochemical potential on the electrode surface between -2.4 and -2.42 V vs. SCE , which is greater than the potential values on the electrode face directed towards the Nylamid insulating wall (-2.37 and -2.38 V vs. SCE). This behavior is due to the better distribution of the current density in the electrolytes, which represents a difference in -300 Am^{-2} between these faces. Also, the distribution of the electrochemical potential on the surface of the anode (Figure 4b) is between 3.40 and 3.41 V vs. SCE and depends, in the same way, on the current density distribution of the anolyte.

The geometry with five compartments was analyzed to demonstrate the improved potential distribution. Figure 4c shows that the faces of the cathodes with the anodes at the ends of the cell have a potential distribution of -2.625 to -2.640 V vs. SCE , which is attributed to the fact that the potential distribution of the central face of the anode in front of the cathodes is lower (3.14 V vs. SCE) than that of the ends of the cell (3.45 V vs. SCE), as shown in Figure 4d; this is because the density distribution of electrolyte current in the central anode on its two faces is greater (-290 Am^{-2}) than that of the anodes at the ends that see the Nylamid at -100 Am^{-2} . It is important to mention that there is the same potential distribution behavior of the cathodes and anodes on the "Y"-axis. The potential distribution on both faces of the cathodes of the five-compartment cell is in the same order of magnitude with a value of -2.625 V vs. SCE (Figure 4c).

3.4. Projection of the Cell Operation with a Greater Number of Compartments

Figure 6 shows the distribution of secondary current in the cathodes and anodes of cells with seven (Figure 6a,b) and nine compartments (Figure 6c,d). The faces of the cathodes facing the end anodes exhibit similar behavior in terms of potential distribution (-2.55 and -2.34 V vs. ECS for the seven- and nine-compartment cells, respectively), as do the central cathodes of these cells (with values of -2.31 and -2.17 V vs. SCE for the seven- and nine-compartment cells, respectively). This similarity is due to differences in the potential distribution on the central faces of the anodes (3 V vs. SCE for the seven-compartment cell and values of 3.1 and 3.2 V vs. SCE in the nine-compartment cell). In these configurations, the potential distribution on both faces of the cathodes is similar for cells with more than five compartments depending on the position of the cathodes within the cells. However, the nine-compartment cell showed three different potential distributions in the anodes (3.1 , 3.2 , and 3.45 V vs. SCE), while the five-compartment cell exhibited two potential distributions (3.14 and 3.45 V vs. SCE), as did the seven-compartment cell (3 and 3.45 V vs. SCE). This could indicate a higher transformation rate of the oxidized species involved in the kinetics of Mn deposition. The potential distribution behavior is consistent in both the cathodes and the anodes along the X-axis and Y-axis.

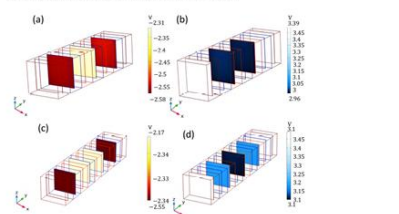


Figure 6. Distribution of the electrochemical potentials of the (a) cathodes and (b) anodes in the arrangements of 7 compartments and the (c) cathodes and (d) anodes of 9 compartments.

With the help of software, a dotted line was drawn to identify a set of data (current density and potential distribution with oxidation and reduction reactions) in the center of the anodes facing the cathodes and vice versa. For a better understanding, this line on the anode was placed at 28.32 mm on the "Y"-axis parallel to the "xz" plane and for the cathode 82.77 mm in the same direction. This set of data was made in cells with 5 to 13 compartments.

The electrolyte volume in both the cathodic and anodic compartments is 509 mL , resulting in a total electrolyte consumption of 1018 mL for the two-compartment cell and 2545 mL for the five-compartment cell. For cells with more than five compartments, electrolyte consumption is proportional to the number of compartments. These values were replaced by simulation, providing the following theoretical volume estimates for cells with 7, 9, 11, and 13 compartments: 3563 mL , 4581 mL , 5599 mL , and 6617 mL , respectively, totaling $20,360 \text{ mL}$. This projection study allowed us to save 140% of the

3.3. Experimental Validation

To validate the simulation results, they were compared to the experimental results of potential and mass of the production of EMM obtained at 120 min of electrolysis at -300 Am^{-2} .

The experimental values of the cathodic potential (-2.22 V vs. SCE) and anodic potential (3.27 V vs. SCE) for the two-compartment cell (Figure 5a, solid line) are similar to those obtained from the COMSOL simulation for the two-compartment cell, which were -1.7576 V and 3.8384 V vs. ECS , respectively (Figure 5a, dotted line). These values represent a percentage error of 20.87% for the cathodic potential and 17.23% for the anodic potential.

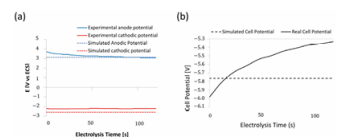


Figure 5. Experimental determination of the (a) electrode potential values in the 2-compartment arrangement and the (b) cell potential in the 5-compartment arrangement compared to the experimental results.

On the other hand, the cell potential experimental results obtained in the simulation of two compartments are similar to 5.59 V and 5.8 V , respectively.

The cell potential of the five-compartment cell after 120 min , 5.33 V (Figure 5b, solid line), is similar to the simulation result of 5.765 V (Figure 5b, dotted line), which was obtained from the cathodic and anodic electrochemical potential values of -2.625 V and 3.14 V vs. SCE , respectively (Figure 4c,d), with a percentage error of 0.31% . These error percentages have been calculated using Equation (7).

The current efficiency and energy consumption for the two- and five-compartment cells are shown in Table 4, where Formulas (8) and (9) are applied.

Table 4. Real and simulated recovered masses of EMM.

Cell	Real Mass [g]	η , Real Current Efficiency [%]	Simulated Mass [g]	CE [kWh/kg]
2	5.838	59	5.207	9.2435
5	11.88	60.7	11.616	8.67

In Table 4, it is observed that the experimental mass values of the EMM for the two-compartment and five-compartment cells (5.838 g and 11.88 g , respectively) are similar to those obtained from the COMSOL simulation (5.207 g and 11.616 g), when the current efficiency of these electrochemical processes is 59% and 60.7% , respectively. Additionally, it is observed that increasing the number of cells decrease energy consumption, decreasing from 9.2435 kWh/kg in the two-compartment cell to 8.67 kWh/kg in the five-compartment cell.

electrolyte when comparing the real experiment (five-compartment cell) with the simulated data (seven-compartment cell).

Figure 7 shows the normalized current density distribution for the cathodes (Figure 7a) and anodes (Figure 7b) along the X-axis of the surface. Figure 7c presents the normalized current density distribution for the anode surfaces, face directed towards the Nylamid.

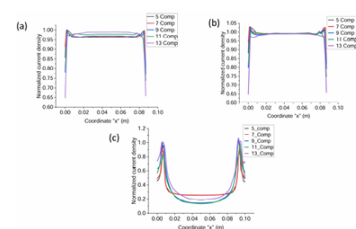


Figure 7. Current density on the X-axis of surface. (a) Cathodes, (b) anodes, and (c) normalized current density focusing on Nylamid.

In Figure 7a, the normalized current density of the cathodes surface is 0.9617 for the five- and seven-compartment cells, 0.9684 for the nine-compartment cell, 0.978 for the 11-compartment cell, and 0.989 for the 13-compartment cells. The normalized current density of the anode surfaces facing the cathode (Figure 7b) is 0.991 in all the cells (5 to 13 compartments). In contrast, the current density of the anode surfaces facing Nylamid (Figure 7c) is 0.255 for the five and seven-compartment cells, 0.145 for the nine-compartment cell, 0.134 for the 11-compartment cell, and 0.187 for the 13-compartment cells.

This indicates that as the number of compartments increases, a greater deposit of EMM is obtained on both sides of the cathodes. Additionally, the amount of oxidized species produced at the anodes can interfere with the kinetics of Mn deposition, as sulfate migration through the anionic membrane into the cathodic compartment is possible. This migration alters the concentration and pH conditions within the compartment, potentially affecting the deposition process.

Figure 8 shows the curves that describe the potential distribution along the "X"-axis on the surface of the anodes and cathodes.

In Figure 8a, it is observed that the potential distribution on the surface of the cathodes is nearly constant in all cells, with values of -2.62 , -2.56 , -2.53 , -2.5 , and -2.49 V vs. SCE for the 5-, 7-, 9-, 11-, and 13-compartment cells, respectively. This behavior in the potential distribution of the cathodes is attributed to the lower electrolyte current density in the two-compartment cells compared to the other cells.

In Figure 8b, it is observed that in all the cells, the potential distribution at the edges of the anode becomes increasingly anodic, reaching a maximum with parabolic behavior. In the cells with 5 to 13 compartments, the potential distribution at the edges of the anode gradually decreases, reaching minimum values of 3.442 , 3.4419 , 3.4410 , 3.4406 , and 3.4404 V vs. SCE , respectively, while the anode surfaces facing Nylamid (Figure 8c) reach maximum

values of 3.4906, 3.4902, 3.4895, 3.4893, and 3.4892 V vs. SCE for 5- to 13-compartment cells, respectively.

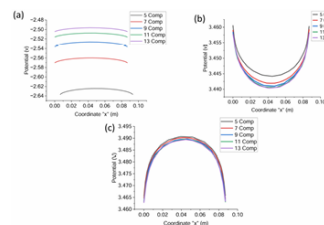


Figure 8. Potential distribution along the “X”-axis on the surface of the (a) cathodes, (b) anodes and (c) normalized current density face directed towards the Nilmyd.

The presence of anions produced at the anodes can shift the kinetics of Mn electrodeposition towards more cathodic potentials, which is reflected in the potential distribution of the cathodes observed in the different cell configurations (Figure 8a).

Thus, simulation results indicate that the 11-compartment cell presents better performance in the process of obtaining MME than the 5-, 7-, 9-, and 13-compartment cells by having a lower normalized current density (0.134) and a lower potential distribution (3.4906 and 3.4893 V vs. SCE) at the surface of the anode.

4. Conclusions

- The similarity of the potential of cell, mass, and current density values of the two- and five-compartment cells of escalation simulation in COMSOL with the experimental results of the current-limiting controlled EMM validate the simulation programming parameters and thus the projection of the potential distribution of cathodes and anodes in cells with more than five compartments. As the number of compartments increases to five, energy consumption decreases from 9.2435 kWh/kg to 8.67 kWh/kg.
- The 11-compartment cell is the most suitable for escalating the EMM deposit. This is because the normalized current density and potential distribution on the anodes are smaller compared to the 5-, 7-, 9-, and 13-compartment cells, resulting in a decrease in oxidation reactions and their impact on the cathode potential modifications.
- Through simulation using the module current distribution secondary in COMSOL, it is possible to determine the potential distribution of anode and cathode electrodes in scaling electrochemical processes of electrowinning. This allows for scaling these processes to an industrial level, saving time, materials, and resources, as well as optimizing the electrochemical arrangement in diaphragm cells.

Author Contributions: V.E.R.C. contributed to the project administration, methodology, and formal analysis of the research. E.M.R.V. contributed to the realization of the research and data curation. F.M.G.M. contributed to the funding acquisition for the project leading to this publication and formal analysis. J.A.C.M. contributed to the conceptualization and formal analysis. Q.I.R.M. contributed to

the supervision and software. G.U.R. contributed to the writing—review and editing, visualization and formal analysis of the research. M.V.R. contributed to the supervision and validation of the research. E.L.G. contributed to the supervision and validation of the research. M.V. contributed to resources and the formal analysis of the research. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by ANID-Chile through the research project FONDECYT Initiation 1120550 and the ANID/FONDAP 1522A0006 Solar Energy Research Center SERC-Chile.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

Acknowledgments: The authors would like to thank ANID-Chile for its support through the FONDECYT research project Initiation 1120550 and the ANID/FONDAP Solar Energy Research Center 1522A0006 SERC-Chile. They would also like to thank CONAHCYT for its financial support through the PhD scholarship in Materials Science from the Academic Area of Earth and Materials Sciences, from the Institute of Basic Sciences and Engineering of the Autonomous University of the State of Hidalgo.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Singh, V.; Chakraborty, T.; Tripathy, S.K. A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes. *Miner. Process. Extr. Met. Rev.* **2019**, *41*, 417–438. [\[CrossRef\]](#)
- Aguirre, J.D.; Culotta, V.C. Battles with Iron: Manganese in Oxidative Stress Protection. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 13541–13548. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, M.; Zhang, X.; Chao, D.; Qiao, S.Z.; Alsharief, H.N.; Chen, W. Opportunities of Aqueous Manganese-Based Batteries with Deposition and Stripping Chemistry. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *11*, 2002904. [\[CrossRef\]](#)
- Dashkevsky, V.V.; Zhuchkov, V.I.; Zhdanov, A.V.; Leontyev, L.I. Production of Manganese Ferroalloys from Russian Manganese Ores. In *Advanced Methods and Technologies in Metallurgy in Russia*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018; pp. 103–111. [\[CrossRef\]](#)
- Karakuruk, A.V.; Sakhenko, N.D.; Ved, M.V.; Lihovskiy, I.S.; Drobakha, H.A.; Mayba, M.V. Features of Plasma Electrolytic Formation of Manganese- and Cobalt-Containing Composites on Aluminum Alloys. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *2019*, 1–13. [\[CrossRef\]](#)
- Sun, X.; Hao, H.; Liu, Z.; Zhao, F. Insights into the global flow pattern of manganese. *Resour. Policy* **2020**, *65*, 101578. [\[CrossRef\]](#)
- Fernández-González, D.; Sancho-González, J.; Piñuela-Naval, J.; González, L.F.V. Anodic Lodes and Scrapings as a Source of Electrolytic Manganese. *Metals* **2018**, *8*, 162. [\[CrossRef\]](#)
- Petersen, H.A.; Myren, T.H.; O’Sullivan, S.J.; Luca, O.R. Electrochemical methods for materials recycling. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1113–1138. [\[CrossRef\]](#)
- Ayala, J.; Fernández, B. Recovery of manganese from silicomanganese slag by means of a hydrometallurgical process. *Hydrometallurgy* **2015**, *158*, 68–73. [\[CrossRef\]](#)
- Song, X.; Zhou, J.; Shui, B.; Wang, S.; Wu, N. Electrodeposition of Manganese Metal and Co-production of Electrolytic Manganese Dioxide Using Single-membrane Double-chamber Electrolysis. *Electrochim. Acta* **2021**, *39*, 447–454. [\[CrossRef\]](#)
- Wei, Q.; Ren, X.; Du, J.; Wei, S.; Hu, S. Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 578–586. [\[CrossRef\]](#)
- Tournaud, G.; Shengilla, D.; Kozova, N.; Leshova, T.; Cogoli, D.; Berashvili, L. Hydrometallurgy, I.K. Novel hydro-electrometallurgical technology for simultaneous production of manganese metal, electrolytic manganese dioxide, and manganese sulfate monohydrate. *Hydrometallurgy* **2019**, *186*, 260–268. [\[CrossRef\]](#)
- Lu, J.; Dreisinger, D.; Gluck, T. Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate. *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 45–53. [\[CrossRef\]](#)
- Rojas-Montes, J.C.; Pérez-Garibay, R.; Uribe-Salas, A. The Effects of an Anionic Membrane on the Electrodeposition of Manganese Ions: A Kinetic and Statistical Study. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, D67–D72. [\[CrossRef\]](#)
- Rojas-Montes, J.C.; Pérez-Garibay, R.; Uribe-Salas, A.; Teodoro, B.-S. Selenium reaction mechanism in manganese electrodeposition process. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *803*, 65–71. [\[CrossRef\]](#)
- Padhy, S.K.; Tripathy, B.C.; Alfantazi, A. Effect of sodium alkyl sulfates on electrodeposition of manganese metal from sulfate solutions in the presence of sodium metabisulphite. *Hydrometallurgy* **2018**, *177*, 227–236. [\[CrossRef\]](#)

- Montes, J.C.R.; Santillán, C.G.F.; Gómez, V.J.M.; Casillas, D.C.M.; Chigo, R.L.; Epistemos, F.A. Evaluación de Aditivos Alternativos Al SeO_2 en la Electrodeposición de Manganese Metálico. *Epistemos* **2021**, *15*, 49–55. [\[CrossRef\]](#)
- Reyes-Morales, Q.L.; Reyes-Cruz, V.E.; Trujillo-Estrada, A.; Cobos-Murcia, J.A.; Urbano-Reyes, G.; Pérez-Labro, M. Selenium and sulphur reactions involved in manganese reduction from sulphate solutions. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 25542–25550. [\[CrossRef\]](#)
- Reyes-Morales, Q.L.; Reyes-Cruz, V.E.; Estrada, A.T.; Cobos-Murcia, J.A.; Reyes, G.U.; Labra, M.P.; Meneses, E.R. The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solutions. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 17661–17674. [\[CrossRef\]](#)
- Zhong, H.; Zhang, Q.; Liu, Z.; Du, J.; Tao, C. Ti/TiO_2 Anodes for Efficient Electrodeposition of Manganese Metal and Anode Slime Generation Reduction. *ACS Omega* **2023**, *8*, 38469–38480. [\[CrossRef\]](#)
- Lyu, K.; Zhang, W.; Chen, Y.; Wang, C. Energy-efficient and advanced electrowinning of metallic manganese within a novel H exchange membrane cell using a Ti/IrO_2 - RuO_2 - SiO_2 anode. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *347*, 127489. [\[CrossRef\]](#)
- Cobos-Murcia, J.A.; Hernández-Aguilar, E.; Trujillo-Estrada, A.; Gallegos-Ortega, G.; Reyes-Cruz, V.E. Geometry optimization of an electrochemical reactor for bleaching kaolin. *Clay Miner.* **2022**, *57*, 183–191. [\[CrossRef\]](#)
- Tsai, T.H.; Babulal, S.M.; Wu, Y.F. Numerical simulation and experimental study on electrochemical recovery of copper using cylindrical and conical flow reactors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2024**, *20*, 100894. [\[CrossRef\]](#)
- Ma, C.W.; Yu, S.H.; Fang, J.K.; Yang, P.F.; Chang, H.C. The physical improvement of copper deposition uniformity with the simulation models. *J. Electroanal. Chem.* **2023**, *948*, 117790. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, X.; Li, C.; Tie, J. Numerical Simulation of Cathode Nodule Local Effects. *Metals* **2024**, *14*, 457. [\[CrossRef\]](#)
- Pérez, T.; León, C.P.; Walsh, E.C.; Nava, J.L. Simulation of current distribution along a planar electrode under turbulent flow conditions in a laboratory filter-press flow cell. *Electrochim. Acta* **2015**, *154*, 352–360. [\[CrossRef\]](#)
- Vázquez, A.; Rodríguez, I.; Lázaro, I. Primary potential and current density distribution analysis: A first approach for designing electrocoagulation reactors. *Chem. Eng. J.* **2011**, *179*, 253–261. [\[CrossRef\]](#)
- Giachnerini, A.; Caporali, S.; Berretti, E.; Marcantelli, P.; Sanzari, Perissi, I.; Innoconti, M. Finite Elements Analysis of an Electrochemical Coating Process of an Irregularly Shaped Cathode with COMSOL Multiphysics®. *ECS Trans.* **2015**, *64*, 1. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Memoria de congreso 2023: ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DEL ELECTRODEPÓSITO DE MN USANDO DIAGRAMAS DE POURBAIX.



ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DEL ELECTRODEPÓSITO DE MN USANDO DIAGRAMAS DE POURBAIX.

E. M. Rodríguez Viguera¹, V. E Reyes Cruz^{*1}, J. A. Cobos Murcia¹, Q. L. Reyes Morales¹, G. Urbano Reyes¹, A. Trujillo Estrada², J. C. Juárez Tapia¹.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca - Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184.

²Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

*E-mail: reyesacruz16@yahoo.com

RESUMEN

En el estudio de las reacciones implicadas durante el depósito de Manganese Metálico Electroлитico o MME se han observado elevados sobrepotenciales para su obtención, esto aunado a la elevada reactividad del Mn, propicias reacciones que no son de interés como la evolución de hidrogeno. Por lo que, es preciso generar más comprensión de los mecanismos de reacción en el electrodeposición de MME [1]. Es por ello, que en este trabajo se reportan diagramas de Pourbaix en los que se analizan los mecanismos de reacción y las zonas de predominio de las especies Mn, Se y S, para sustentar las reacciones reportadas en la literatura.

174

Palabras Clave: Electrodeposición, Manganese, Pourbaix.



Memoria de congreso 2024: Simulación y validación de la distribución de corrientes secundarias en una celda de dos y tres compartimentos para la recuperación de Mn^0



Simulación y validación de la distribución de corrientes secundarias en una celda de dos y tres compartimentos para la recuperación de Mn^0

Presentación Oral

E. M. Rodríguez Viguera¹, V. E. Reyes Cruz^{1*}, J. A. Cobos Murcia¹, F. C. Pérez Olvera¹, A. Trujillo Estrada², M. Ramírez Vargas¹, y J. C. Juárez Tapia¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca - Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184.

²Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

*E-mail: ro484941@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La creciente demanda de Mn ha impulsado la búsqueda de alternativas como la electrorecuperación de este. Los estudios de simulación de celdas electroquímicas pueden establecer condiciones para el escalamiento del depósito de Mn y ahorro tiempo y reactivos. Es por ello que en este trabajo se realiza la simulación de corrientes secundarias en una celda de 2 y 3 compartimentos a corriente controlada y se contrasta con el electrodeposición experimental a esta misma corriente controlada. Los resultados de esta investigación indican que la celda con dos ánodos presenta más densidad de corriente en el electrolito en comparación con la celda de un solo ánodo. Estos resultados experimentales validaron los resultados de las simulaciones al comparar el total de la masa transformada en cada electrodo.

Palabras Clave: Electrodeposición, Manganese, Simulación



Memoria de congreso 2025: ESTUDIO DEL EFECTO DEL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ EN EL ÁNOLITO EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE MANGANESO



XL CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA 2025
10th Meeting of the Mexican Section of the
Electrochemical Society
CDMS



ESTUDIO DEL EFECTO DEL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ EN EL ÁNOLITO EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE MANGANESO

E. M. Rodríguez Vigueras¹, M.F. Muñoz Torres¹, V. E. Reyes Cruz*¹, J. A. Cobos Murcia¹, A.
G. Maldonado Bautista¹, G. Reyes Urbano¹, M. Vargas Ramírez¹, F. Legorreta García¹, J. C.

Juárez Tapia¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y
Materiales, Carretera Pachuca - Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184.

*E-mail: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

La creciente demanda de Manganese Metálico Electrolítico (MME) ha impulsado la búsqueda de alternativas como la electrodeposición. Algunos estudios señalan que el electrodeposición requiere de condiciones específicas de corriente y potencial para evitar la formación de especies no deseadas. Los estudios de celdas electroquímicas pueden establecer condiciones termodinámicas y cinéticas adecuadas para el escalamiento del proceso de obtención eficiente del MME. Es por ello, que en este trabajo se realiza un estudio del efecto de la concentración de sulfatos en el electrodeposición de MME en una celda de 2 compartimentos a corriente controlada.

Palabras Clave: Manganese, Electrorecuperación, sulfato de amonio.



Memoria de congreso 2025: SIMULACIÓN DEL DEPÓSITO DE Mn EN 6 ARREGLOS DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS.



XL CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA 2025
18th Meeting of the Mexican Section of the
Electrochemical Society
CDMX



SIMULACIÓN DEL DEPÓSITO DE Mn EN 6 ARREGLOS DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS

M. Rodríguez Viguera¹, V. E. Reyes Cruz^{*1}, J. A. Cobos Murcia¹, A. G. Maldonado Bautista¹,
G. Reyes Urbano¹, M. Vargas Ramírez¹, F. Legorreta García¹, J. C. Juárez Tapia¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y
Materiales, Carretera Pachuca - Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184.

*E-mail: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

La electrorecuperación de manganeso metálico electrolítico (MME) es un proceso de reducción de metales que implica un considerable consumo de energía y reactivos por lo que es importante estudiar sus variables y sus impactos en diferentes escalas. En este trabajo se demuestra la validez de un modelo numérico utilizado para predecir comportamientos y tendencias en cada prueba de electroobtención de manganeso de alta pureza. Para el modelado y estudio se utilizó COMSOL Multiphysics 6.0. Se demostró que configuraciones con múltiples compartimientos permiten homogeneizar la distribución de la densidad de corriente y mejorar el perfil del potencial eléctrico en el electrolito, lo cual impacta directamente en la calidad del depósito metálico y las condiciones energéticas.

Palabras clave: Electrólisis, Densidad de corriente, Manganeso, Simulación.

PRODUCTOS GENERADOS DURANTE EL DOCTORADO (no relacionados con esta investigación).

Artículo indexado y participación en congreso internacional.

Coatings 2022, 12, 1845

6 of 15



Article

Nozzle Geometry and Particle Size Influence on the Behavior of Low Pressure Cold Sprayed Hydroxyapatite Particles

Paola Andrea Forero-Sosa ¹, Astrid Lorena Giraldo-Betancur ², Carlos A. Poblano-Salas ¹, Aixa Ibeth Gutiérrez-Pérez ³, Esai Moises Rodríguez-Vigueras ¹, Jorge Corona-Castuera ⁴ and John Henao ^{4,*}

1. CIATQ A.C., Av. Manzanillo 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, Querétaro 76240, Mexico
2. CONACYT Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Laboratorio Nanopontes, #2001, Querétaro 76230, Mexico
3. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Laboratorio Nanopontes, #2000, Querétaro 76230, Mexico
4. CONACYT-CIATQ A.C., Av. Manzanillo 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, Querétaro 76240, Mexico

* Correspondence: john.henao@ciatq.mx

Abstract: Low-pressure cold spray (LPCS) technology has attracted interest for the deposition of ceramic coatings due to the thermo-kinetic conditions experienced by the sprayed particles. Unlike conventional thermal spray techniques, the spraying conditions in LPCS can be controlled to avoid the formation of undesired phases. However, ceramics deposition through this process is still challenging. The present study includes a finite element analysis and simulation study of the kinetic conditions of ceramic particles in the LPCS process based on experimental data. The analysis seeks to discuss the effect of nozzle geometry on the kinetic and thermal energy of the sprayed particles at impact and elucidate how the particle travels within the high-velocity jet to be deposited onto a metallic surface. This work examines the behavior of hydroxyapatite particles as a function of particle size and nozzle geometry during LPCS deposition. Interestingly, the results from this research suggest that particle size and nozzle geometry have an influence on the deposition of hydroxyapatite particles. Inertia of large particles proved to be beneficial in keeping their trajectory, allowing them to contribute to the formation of the coatings. Nozzle geometry modifications produced changes in the jet profile and affected the homogeneity of the coatings obtained. This finding contributes to a better understanding of the deposition of hydroxyapatite particles by cold spraying.

Keywords: cold spray; ceramics; bovine-derived hydroxyapatite; low pressure; nozzle geometry

1. Introduction

Cold spraying (CS) is a thermal spray technique developed in the 1980s by Dr. Anatoli Papyrin and his collaborators at the Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences (ITAM-RAS) [1]. CS is a kinetic-based process, as the particles can reach speeds between 300 and 1600 m/s and temperatures below 1100 °C; therefore, the particle deposition behavior in CS relates mainly to the nature of the material and its mechanical response due to the impact at high velocity [2,3]. Depending on the operating pressure range, CS systems are classified into two main categories: high-pressure cold spray (HPCS) and low-pressure cold spray (LPCS). HPCS operates at maximum gas pressures up to 60 bar (6.0 MPa), whereas the working gas temperature lies in the range of 300 to 1100 °C and particle velocities are often in the supersonic regime. On the other hand, the LPCS system operates at maximum pressures of 10 bar (1 MPa) with gas temperatures in the range of 20 to 650 °C and particle velocities typically below 600 m/s [4].

CS has been successfully used to deposit metallic materials, such as copper, nickel, and aluminum, among others [2]. The coatings obtained by this technique can have thicknesses

mentioned before, in addition to other phenomena, such as boundary layer formation and turbulence effects [23,25].

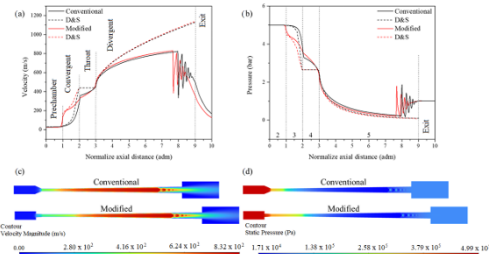


Figure 2. Velocity and pressure profiles for conventional and modified nozzles using CFD and 1D (D&S) models: (a) velocity; (b) pressure; and contour plots: (c) velocity and (d) pressure.

Figure 2b shows the variations in gas pressure for both nozzles, as well as their behavior in the 1D and CFD models. In both cases, the pressure tends to decrease along the nozzle. However, as mentioned for the gas velocity behavior, the gas pressure reduction seems to start at the prechamber section for the modified nozzle. At the same time, this process is observed in the converging section of the conventional nozzle. In addition, this change is more abrupt in the modified than in the conventional nozzle, which is related to its abrupt change in geometry. This behavior is observed in both models. In the throat section, the pressure remains constant for the 1D model, while for CFD results the pressure continues to decrease, even in the divergent section, as expected. In contrast, in the conventional nozzle the highest compression values are obtained at the end of the converging section and the beginning of the throat. This behavior promotes a smoother decompression process of the gas in the modified nozzle (red solid line in Figure 2a). Figure 2c presents the velocity contour for the two different nozzles in this work. One can see gradual changes in the gas velocity for the modified nozzle, which is consistent with the gradual gas decompression reported in Figure 3b,d. Yet, fluctuations are observed in the CFD model, which, as mentioned above, is related to shock waves.

The changes performed to the nozzle, from a conventional to modified design, have proved to have an influence on its performance. The latter promotes major changes in the internal gas flow, mainly at the transition zone between the prechamber and the nozzle inlet. Interestingly, the gas compression occurs earlier in the modified nozzle at the end of the prechamber and the beginning of the converging zone, in comparison with the conventional one. In the conventional nozzle, the highest compression value is obtained at the end of the converging section and the beginning of the throat. This fact promotes a smoother decompression process of the gas in the modified nozzle.

On the other hand, in the divergent section, Figure 2c,d suggests that gas velocity increases and gas pressure decreases after passing through the throat of each nozzle. This behavior is related to a supersonic type of expansion (i.e., $Ma > 1$). In addition, the results

check for updates

Citation: Forero-Sosa, P.A.; Giraldo-Betancur, A.L.; Poblano-Salas, C.A.; Gutiérrez-Pérez, A.I.; Rodríguez-Vigueras, E.M.; Corona-Castuera, J.; Henao, J. Nozzle Geometry and Particle Size Influence on the Behavior of Low Pressure Cold Sprayed Hydroxyapatite Particles. *Coatings* 2022, 12, 1845. <https://doi.org/10.3390/coatings12121845>

Academic Editor: Christian Mitterer

Received: 9 November 2022

Accepted: 28 November 2022

Published: 29 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Coatings 2022, 12, 1845; <https://doi.org/10.3390/coatings12121845>

<https://www.mdpi.com/journal/coatings>

Coatings 2022, 12, 1845

7 of 15

reveal that the modified nozzle design can achieve slightly higher gas velocity values (1054 m/s) than those obtained for the conventional (1042 m/s) nozzle. This fact can be related to the longer diverging section and the pronounced geometric expansion ratio in the divergent zone of the modified nozzle. According to Buhl et al. [2], a long nozzle length can increase gas velocities, as confirmed in the present study when comparing both conventional and modified designs. However, the expansion ratio also contributes to gas acceleration. A short diverging length can be designed to keep high gas velocities by adjusting the expansion ratio, as observed in the comparison of the modified and conventional nozzles.

Figure 3 presents a velocity vector plot for the nozzles in the prechamber and the convergent/throat sections of the throat to appreciate the flow direction changes in these regions for both nozzles, resulting from the great difference in their geometries (i.e., cross-section area changes). In the conventional nozzle, the gas compression starts gradually from the beginning of the convergent zone to the throat, where the gas reaches a maximum compression value of 5.3 bar (see Figure 3b). In the modified nozzle, on the other hand, the gas compression occurs abruptly in a confined region at the beginning of the converging section. In addition, the presence of edges and 90° corners at the end of the prechamber in the modified nozzle promotes the formation of vortices and a velocity drop at the corners (arrows in Figure 3). The presence of forced vortices is common in fluids passing through certain surfaces with abrupt changes in sections. This causes the fluid to change its trajectory and rotate forcefully and generates a velocity drop that affects other variables, such as pressure [35]. As a result, the maximum compression pressure of the gas obtained in the modified nozzle was 5.7 bar (see Figure 3b). Interestingly, the gas compression occurs earlier in the modified nozzle, at the end of the prechamber and the beginning of the converging zone.

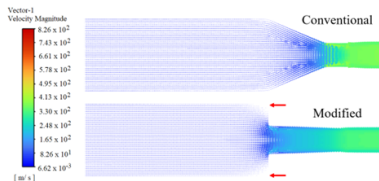


Figure 3. Velocity vector diagram for conventional and modified nozzles.

Table 2 shows the gas temperature values at the nozzle exit (T_e) and at a spray distance of 10 mm (T_{10}) following the methodology presented above. Table 2 also shows the gas temperature values (T_e) and (T_{10}) obtained from numerical simulations for the same operating conditions. The percentage difference between experimental and simulation data is also displayed in Table 2. However, that difference is smaller in the modified nozzle, with a maximum of about 4.77% with respect to the conventional nozzle. This fact can be associated with the more stable gas flow condition achieved at the measuring point of the experimental temperature value. That point is almost at the end of the diamond patterns observed in Figure 2 for the modified nozzle design. Interestingly, the measuring point of experimental temperature lies within the core of the diamond patterns observed in Figure 2

displays the height profile images from the footprints prepared with the modified nozzle. One can see that peaks are distributed across the footprints and there is no accumulation of particles in a specific region. These experimental observations suggest that the conventional nozzle tends to concentrate a higher volume of particles around the centerline of the jet, which is promoted by its high velocity. The high volume of particles impacting at high velocity promotes a decrease in the deposition of particles at the center of the circular area on the substrate, when the jet containing the BHA particles arrives, forming a donut-like print. On the other hand, in the modified nozzle, such particle volume concentration does not occur because of the lower jet velocity achieved in comparison with the conventional nozzle. This allows particles to disperse across a higher fraction of the radial diameter of the jet. As a result, accumulation of particles at the outer diameter does not become evident in the footprints obtained with the modified nozzle. This suggests that particle dispersion occurs around the centerline of the jet and reveals that if the dispersion is not enough, such volumetric concentration of particles can affect the deposition efficiency of the particles. Although the BHA particles were dispersed differently in the two nozzles, the external diameters of the prints were similar, suggesting a minimum impact velocity value for the BHA particle deposition. The velocity value was calculated from simulation results ranging between 80 m/s and 253 m/s. Further experimental studies are encouraged to validate the “minimum impact velocity” concept through statistical analysis under different spraying conditions.

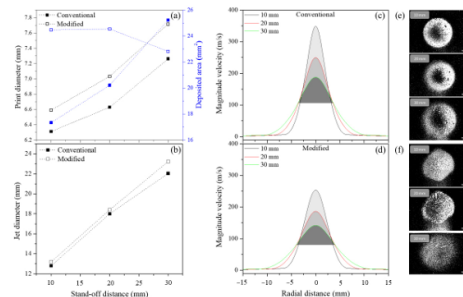


Figure 4. Summary of the footprints and jet diameters: (a) experimental footprint diameter and deposited area, (b) jet diameter obtained with CFD, (c) jet velocity profile using the (c) conventional and (d) modified nozzles. Optical micrographs of the footprints are shown in (e) for the conventional nozzle and (f) for the modified nozzle.

Axisymmetric modeling and CFD simulation of cold projection for ceramic particles of HAp (Hydroxyapatite).

Esau M. Rodríguez, John D. Hernao, Jonathan S. Unda, Carlos A. Poblano and Astrid L. Giraldo.
 CIATEQ Unidad Queretaro
 (E-mail: ml2200846@pachuca.tecom.mx, johngenerny@gmail.com, ua1991228@gs.utm.mx, carlos.poblano.salas@gmail.com, astridlorena2@gmail.com)

Abstract

According to the information collected from open access scientific articles, on the formation of coatings from a ceramic compound of HAp (hydroxyapatite) by the cold spray technique, a study was carried out using the ANSYS finite element software in its student's version, performing a simulation in the FLUENT analysis system with the parameters extracted from these articles. The application that corresponds to this work is aimed at establishing a numerical panorama that allows adjusting and improving the necessary conditions so that the HAp coating is homogeneous and that the adhered layers form-controlled thicknesses, however, this study allows modifying the type of ceramic for which it is required to use, therefore, the scope of this work is not only applicable to HAp, but also to ceramics with different chemical structures. It is important to mention that, when making these adjustments, it will not be necessary to carry out experimental tests to validate the mathematical analysis. In this way, the experimental and simulation results will be similar and will be used in the general modeling of the cold projection process with different ceramic materials. The energy efficiency, as well as the reduction of chemically polluting by-products that the cold spray method has over other types of coating methods represents a benefit by increasing the potential in the biomedical area, so, particularly in this work has been done a detailed study to determine influence of all the both physical and mechanical parameters present in this process, such as: temperature, pressure, speed and morphology of the particles, at the same time in the design and analysis of the model and meshing of the device in which the cold spray process will be carried out, and how the combination of all these parameters influences the efficiency of this coating technique.

Key words: Computational Fluid Dynamic, Hydroxyapatite, Coatings, Low Pressure cold gas spray, Ceramic Particle impact.

Introduction

The application of HAp as bioceramic is a topic of research throughout the world since it is used in the osseointegration of an implant. However, due to the fragility of ceramics, new techniques for the deposition of this coating continue to be implemented. Some techniques such as physical vapor deposition generate good adherence and homogeneity, but require a process with vacuum conditions and long operation. Unlike the cold spray process [1].

CON EL APOYO DE:
 @expoingenieria.edu.co @expoingenieria @expo_ingenieria @expoingenieria
 Calle 67 # 53-108 office 21-134, Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia.
 Phone: (604) 2195515 - Email: expoingenieria@udea.edu.co

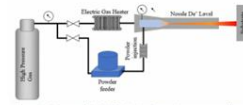


Figure 1- Diagram of the Cold Projection Process image extracted from.

Although there is much research that relates the conditions of the cold spray process, obtaining good HAp coatings, it has also given rise to multiple attempts to represent the bonding mechanisms mathematically or numerically between the ceramic particles and the substrate. Since some authors attribute this union to factors such as plastic deformation caused by high kinetic energy and temperatures. Therefore, the size of the particle and the dynamics of the fluid are variables to consider to clarify these mechanisms. The study of these joining mechanisms is particularly an advance in the cold spray of ceramic materials since the relationship between the kinetic and thermal energy of the impact would support a maximally generalizable theory. In this work, the achieve conditions (velocity, temperature) were analyzed, as well as particle, substrate and gas parameters used in the cold spray process, through axisymmetric modeling and CFD simulation, obtaining a relationship between the physical properties -mechanics with the formation of HAp ceramic coatings.

Methodology

To model the fluid dynamics of the gas, the ANSYS software in its 2022 R2 version was used. Through CFD analysis, the speed and temperature curves were studied along the entire axisymmetric line from the mixing chamber to the impact with the substrate. Comparing it with the data found in the bibliographic search of experimentation with the cold projection process in the formation of HAp coatings. Since the spray gas is nitrogen, it was specified in the properties that it is an ideal gas.

Generation of the CAD model

CS-2000 nozzle. Figure 2 shows a geometry in a continuous line that corresponds to the walls of the nozzle and in line of axis, an axis (axis of symmetry) is shown, so this is a model for an axisymmetric study. Seen in another way, to obtain the complete solid, an extrusion of revolution could be made taking the mentioned axis as reference. The purpose of the axisymmetric study is to simplify the study and allow it to have a simulation with reasonable

CON EL APOYO DE:
 @expoingenieria.edu.co @expoingenieria @expo_ingenieria @expoingenieria
 Calle 67 # 53-108 office 21-134, Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia.
 Phone: (604) 2195515 - Email: expoingenieria@udea.edu.co

results in less time compared to the time it would take if it were carried out with the 3D study.

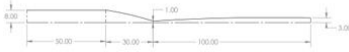


Figure 2 - CS-2000 nozzle with installments.

Model Meshing

A type of mesh was used with a quadrilateral method for better ordering, in total 30465 nodes and 9712 elements were generated.

Selection of physical models and parameters

Two simulations were carried out, one with the data from the article worked on by (Ozdemir et al., 2019) and the second simulation with the data from the article worked on by (Chen et al., 2018). It is worth mentioning that the third column of Table 1 refers to a cold gas deposition test, by spraying, (HPCGS) so it serves as a reference that the simulations that are being mentioned in this work serve to obtain simulation data of different conditions in less time.

Table 1 - Models and parameters for the simulations.

Study model [8]	Model Modified to Check	Reference case in the bibliography [6]
Standard model k-epsilon	Standard model k-epsilon	*****
Discrete phase (Particle injection)	Discrete phase (Particle injection)	*****
Parameters	Parameters	Parameters
Gas: Nitrogen	Gas: Nitrogen	Gas: Nitrogen
Particles (nHAp): 22.3 µm	Particles (nHAp): 22.3 µm	*****
Ti6Al4V substrate	Ti6Al4V substrate	*****
Pressure: 22 bar	Pressure: 30 bar	Pressure: 30 bar
Gas temperature: 300°C	Gas temperature: 800°C	Gas temperature: 800°C

Results and analysis

This study provides an overview of the simplified analysis of the axisymmetric model to understand the design of cold spray nozzles. Allows you to modify geometry by using parametric variables. Carry out a subsequent optimization analysis with the data obtained in the same simulations and laboratory tests with commercial nozzles. Figure 3 shows how

CON EL APOYO DE:
 @expoingenieria.edu.co @expoingenieria @expo_ingenieria @expoingenieria
 Calle 67 # 53-108 office 21-134, Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia.
 Phone: (604) 2195515 - Email: expoingenieria@udea.edu.co

the speed increases in the divergent area of the nozzle, reaching speed values between 700 and 900 m/s, showing that the impact with the substrate corresponds to a high-pressure cold projection process. Figure 4 shows how the temperature increases in the impact zone of the particles.

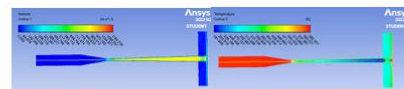


Figure 3 - Velocity and temperature contours along the nozzle and upon impact on the substrate.

HPCGS process simulation data:

For the validation of the results, a second simulation was carried out with the modification of the nozzle with the following data found in the reference [6]. Type 27 TC nozzle manufactured by KINETIK® 4000 was used with nozzle throat diameter (2.7 mm), outlet diameter (8.5 mm), standoff distance (35 mm), length of converging section (51.2), length of divergent section (70.3).

Next, the curves of the two experiments carried out are shown for comparison and the curves of the reference taken from the author [6].

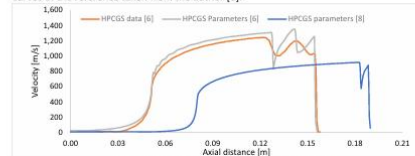


Figure 4 - Comparative graph of simulations of HPCGS processes

Conclusions

It is concluded that the 2D axisymmetric study is as effective as the 3D study, in addition that this is a useful tool to know the fluid dynamic behavior inside a nozzle and when impacting on the substrate. The energy levels reached in the impact of the particles arouse the interest of mathematically expressing the variables that the particle requires for a

CON EL APOYO DE:
 @expoingenieria.edu.co @expoingenieria @expo_ingenieria @expoingenieria
 Calle 67 # 53-108 office 21-134, Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia.
 Phone: (604) 2195515 - Email: expoingenieria@udea.edu.co

Publicación arbitrada: Diseño industrial de máquinas de blanqueo de Caolín: mejora de la eficiencia a través de optimización de la geometría y materiales.



<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/naem/issue/archive>
Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales

Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales
ISSN: 2395-8405

Publicación anual, Vol. 10, No. 10 (2023)

Diseño industrial de máquinas de blanqueo de Caolín: mejora de la eficiencia a través de optimización de la geometría y materiales

Industrial design of Kaolin bleaching machines: enhancing efficiency through optimal geometry and materials

A. Jacinto-Juárez*, E. Rodríguez-Vigueras*, V. E. Reyes Cruz*, M. Pérez-Reyes*, J. A. Cobos-Murcia*

* Academia de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México

Resumen

Este estudio se enfoca en el complejo proceso de diseño industrial de las máquinas de blanqueo de caolín, con el objetivo de mejorar su eficiencia. Se investigaron nuevas ideas y mejoras en la geometría del aparato para lograr resultados óptimos en el proceso de blanqueo. Se demostró que la utilización de una estructura cilíndrica puede reducir los esfuerzos en la estructura, lo que contribuye a mejorar la eficiencia del proceso de blanqueo de caolín. Además, se identificaron dos materiales, el Celorón y el Nylamid, como opciones para la fabricación del aparato. Se encontró que el Celorón presenta mejores condiciones técnicas de operación y una relación de costo-beneficio más favorable en comparación con el Nylamid. Aunque no se estableció un límite óptimo o versátil para alcanzar una eficiencia máxima en el proceso de blanqueo de caolín, los resultados obtenidos indican que el diseño industrial de estas máquinas es un proceso dinámico que permite mejoras continuas. Por lo tanto, este estudio puede servir como punto de partida para futuras investigaciones que busquen mejorar la eficiencia de este proceso en la industria del caolín.

Palabras Clave:

Kaolín, Proceso electroquímico, Depósito electroquímico, Catodo de disco.

Abstract

This study focuses on the intricate process of industrial design for kaolin bleaching machines with the aim of improving their efficiency. Novel ideas and geometric enhancements were investigated to achieve optimal results in the bleaching process. It was demonstrated that employing a cylindrical structure can reduce structural stress, thereby enhancing the efficiency of kaolin bleaching. Additionally, two materials, namely Celoron and Nylamid, were identified as potential options for machine fabrication. Comparative analysis revealed that Celoron offers superior technical performance and a more favorable cost-benefit ratio compared to Nylamid. Although an ultimate or versatile threshold for achieving maximum efficiency in kaolin bleaching has not been defined, the findings indicate that the industrial design of these machines is an ongoing process that allows for continuous improvements. Therefore, this study serves as a starting point for future research endeavors aimed at enhancing the efficiency of the kaolin bleaching process in the industry.

Keywords:

Kaolin, Industrial design, Kaolin bleaching, Efficiency, Geometry, Materials.

1. Introducción

El caolín es un mineral industrial también conocido como arcilla de China debido a su origen en la montaña Rao-Ling Shao en la provincia de Jiangxi, China (Schneider, 2017). Se encuentra presente en minerales como la dickita, nacrita y halloysita, todos con la fórmula ideal común de $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. El caolín se utiliza en diversas aplicaciones, como la absorción de contaminantes en la limpieza de sitios contaminados con residuos radiactivos (Wang, H., 2011), así como en procesos industriales como cerámica, catalizadores, papel, cemento, pinturas, cosméticos,

farmacéuticos, detergentes, plásticos, vidrio, entre otros (De la Torre & Guevara, 2010).

El caolín obtenido directamente de los minerales contiene impurezas que deben ser refinadas para mejorar su blancura, pureza y características comerciales importantes (Torres et al., 2011). Uno de los procesos de refinamiento del caolín es la separación por tamaño de partícula y la sedimentación para separar las impurezas por gravedad (Suice, 2019).

Además, el caolín puede mejorar sus propiedades mediante procesos de reducción de contaminantes en superficies de

Jacinto-Juárez et al. / Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales Vol. 10 No. 10 (2023) 11-17

12

electrodos de materiales conductores, como el latón (Trujillo-Estrada et al., 2021). Estos procesos electroquímicos tienen aplicaciones potencialmente escalables y pueden sustituir a los procesos convencionales contaminantes.

Por otro lado, el método de mejora progresiva es una estrategia innovadora que ha ganado importancia en el campo de los estudios de materiales y procesos. Este enfoque se basa en la búsqueda continua de mejoras y optimizaciones a lo largo del proceso de investigación, diseño y aplicación de materiales. Su relevancia radica en su capacidad para promover la eficiencia, la calidad y la sostenibilidad en diferentes áreas, incluyendo la refinación y mejora de minerales como el caolín. Al adoptar el método de mejora progresiva, los investigadores pueden abordar de manera sistemática y holística los desafíos asociados con la calidad, la pureza y las características comerciales de los materiales, utilizando enfoques multidisciplinarios que combinan aspectos mecánicos, químicos, electroquímicos y de ingeniería. Esto permite identificar variables críticas, evaluar diferentes condiciones y optimizar los procesos para obtener resultados superiores. En el caso del caolín, la aplicación del método de mejora progresiva puede brindar oportunidades significativas para mejorar la eficiencia del refinamiento, la calidad del producto final y la reducción de impactos ambientales, lo que lo convierte en un enfoque valioso y promotor para estos estudios.

Por ello, se planteó el diseño de un dispositivo a escala de laboratorio con electrodos de disco rotativos giratorios para evaluar las variables de diseño con criterios de resistencia mecánica, funcionalidad y ventajas en el escalado industrial. Este trabajo estudiará la dinámica y cinética mecánica y electroquímica para determinar las condiciones que influyen en la limpieza del caolín. La selección del dispositivo más eficiente para un proceso electroquímico puede ser compleja debido a la variedad de reactores que se pueden modificar para encontrar los conductores óptimos de operación (Cobos-Murcia et al., 2023). Se deben considerar variables como la concentración de disoluciones, su viscosidad y el potencial de corrosión, así como el tiempo, la facilidad de eliminación de los depósitos y la vida útil del reactor.

2. Metodología

Para el diseño de la planta de blanqueo de caolín se consideraron diferentes estructuras, como se muestra en la Figura 1. Inicialmente se construyó una estructura en forma de prisma rectangular, y posteriormente se propuso analizar la viabilidad de una estructura en forma de cilindro.

Es relevante resaltar la discusión en torno a estas dos estructuras, ya que cada una tiene sus propias ventajas y consideraciones. Se llevaron a cabo análisis y evaluaciones para determinar cuál de las dos estructuras sería más adecuada y eficiente para el proceso de blanqueo de caolín.

La ingeniería conceptual se empleó para proponer soluciones preliminares para la planta de blanqueo de caolín, basándose en las condiciones de operación y los requisitos de las estructuras. Estas propuestas fueron sometidas a una referencia para determinar los factores de la estructura y asegurar que se ajustaran a los requerimientos de operación (Prajakta & Gokhale, 2019).

Por otro lado, se utilizó la metodología de la función de calidad para identificar las funciones que debe cumplir el dispositivo para

su correcta operación de blanqueo de caolín. Estas funciones incluyen imponer el potencial eléctrico al sistema desde la fuente de alimentación hasta el ánodo y cátodo, inducir movimiento rotativo al cátodo de disco, remover electroquímicamente el hierro y las impurezas del caolín para generar el blanqueo y demostrar los discos para limpiar los depósitos y continuar con el proceso.

Para cumplir con los criterios establecidos, se propusieron dos estructuras conceptuales para el diseño de la planta. Estas estructuras permitieron llevar a cabo las funciones de manera eficiente y cumplir con los siguientes requisitos: no interferir con el potencial eléctrico del ánodo y cátodo, contar con un movimiento giratorio libre de los discos caudales, fácil acceso a los discos para su limpieza y remoción de los depósitos, proteger los cables de golpes y deformaciones. En la imagen 1 se muestran los dos propuestas conceptuales de las posibles geometrías para las estructuras que protegerán los discos caudales.

Para evaluar la resistencia estructural se empleó la teoría de Von Mises, conocida como la teoría de distorsión, muy utilizada en los programas de elemento finito (Von Mises, 1908). Tomando en cuenta los esfuerzos más importantes que se mencionan a continuación:

$$\text{Esfuerzo normal: } \sigma_x = \frac{P}{A} \quad (1)$$

$$\text{Esfuerzo cortante: } \tau_{xy} = \frac{V}{A} \quad (2)$$

$$\text{Esfuerzo flexor: } \sigma_m = \frac{Mc}{I} \quad (3)$$

Teoría de la energía de distorsión empleando los esfuerzos principales (Salinas, 2020):

$$\sigma' = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2} + \tau_{12}^2 \quad (4)$$

También se puede escribir de la siguiente manera:

$$\sigma' = \frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] + 6(\tau_{12}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{31}^2) \quad (5)$$

Ecuación de diseño de la fluencia:

$$\sigma' = \frac{\sigma_y}{n} \quad (6)$$

Para analizar el costo de construcción, se utilizó la metodología del análisis de costos, considerando la cotización como una parte fundamental del presupuesto completo. Para ello, se realizó un análisis técnico de la solución de manufactura, teniendo en cuenta las fechas de entrega y las condiciones generales o específicas solicitadas por el cliente.

En el diseño industrial de las máquinas de blanqueo de caolín, se sigue un proceso complejo, relacionado con el desarrollo de nuevas ideas. En la literatura no se encuentran un análisis completo que defina un límite óptimo o versátil para lograr una eficiencia óptima, por lo que el diseño puede mejorar continuamente.

* Autor para la correspondencia: jacinto.juarez@uaeh.mx
Correo electrónico: jacinto.juarez@uaeh.mx (A. Jacinto-Juárez), emil.rodriguez@uaeh.mx (E. Rodríguez-Vigueras), prodr@uaeh.mx (V. E. Reyes Cruz), mperez@uaeh.mx (M. Pérez-Reyes), jacinto.juarez@uaeh.mx (J. A. Cobos-Murcia)
Fecha de recepción: 09/05/2023 Fecha de aceptación: 10/07/2023 Fecha de publicación: 09/10/2023
<https://doi.org/10.28053/naem.v10i10.11117>



Jacinto-Juárez et al. / Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales Vol. 10 No. 10 (2023) 11-17

13



Figura 1. Estructura soporte para el dispositivo propuesto y evaluado.

Se evaluaron diferentes materiales para la manufactura del aparato, entre ellos el Nylamid y el Celorón. Después de un análisis técnico (Alarcon, 2023), se determinó que el celorón presentaba mejores condiciones de operación y una relación costo-beneficio más favorable.

3. Resultados y discusiones

3.1. Análisis estructural de las geometrías propuestas.

Los resultados del análisis de esfuerzos de la geometría cuadrada se presentan en la Figura 2. Se puede apreciar que la masa acumulada de los elementos para esta configuración es de 20.090 kg, lo que resulta en un peso calculado de 206.7 N en la dirección vertical, como se muestra en la imagen adjunta. En cuanto a los esfuerzos, se observó un valor máximo de 10.7 MPa en la estructura.

En lo que respecta al análisis estructural de la geometría cilíndrica, se presentaron los resultados detallados en la Figura 3. Se observa que esta configuración en particular exhibe una masa acumulada de 43.2 kg para los elementos correspondientes al segundo concepto propuesto. Esto se traduce en un peso calculado de 423.7 N en la dirección vertical, como se muestra claramente en la imagen adjunta.

Además de la masa y el peso calculado, es crucial analizar los esfuerzos generados en la estructura. En el caso de la geometría cilíndrica, se identificó un esfuerzo máximo de 1.83 MPa. Este valor es fundamental para evaluar la resistencia y la capacidad de carga del diseño propuesto.

Al comparar los resultados obtenidos para las geometrías cuadrada y cilíndrica, se puede observar una diferencia significativa tanto en la masa acumulada como en los esfuerzos generados. La geometría cuadrada muestra una masa acumulada de 20.090 kg y un esfuerzo máximo de 10.7 MPa, mientras que la geometría cilíndrica presenta una masa acumulada de 43.2 kg y un esfuerzo máximo de 1.83 MPa. Estos resultados sugieren que la geometría cilíndrica puede ofrecer una mayor eficiencia en términos de masa y esfuerzos estructurales.

Es importante destacar que la selección de la geometría adecuada para el diseño del dispositivo de blanqueo de caolín debe considerar no solo la eficiencia en términos de masa y esfuerzos, sino también otros factores como la funcionalidad, la facilidad de acceso para la limpieza y el mantenimiento, y la

capacidad de escalado industrial. Estos aspectos deben ser evaluados en conjunto para tomar una decisión informada sobre la geometría óptima que cumpla con los requisitos del proceso de blanqueo de caolín.

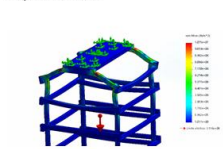


Figura 2. Análisis estructural de esfuerzos de la geometría cuadrada.

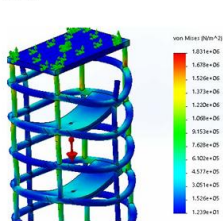


Figura 3. Análisis estructural de esfuerzos de la geometría cuadrada.

Los resultados obtenidos a través del análisis estructural revelan que la carga principal que afecta al arreglo se concentra en los soportes verticales que sostienen la estructura, especialmente en la parte superior. Esto se debe a que los soportes verticales son los componentes que soportan la mayor carga de peso, lo que los hace más propensos a sufrir deformaciones. En este sentido, se puede afirmar que los soportes verticales son elementos críticos del diseño y requieren una atención especial en su diseño y fabricación.

Además, los resultados muestran que los elementos sometidos a tensiones que la carga principal que afecta al arreglo se concentran en los soportes verticales que sostienen la estructura, especialmente en la parte superior. Esto se debe a que los soportes verticales son los componentes que soportan la mayor carga de peso, lo que los hace más propensos a sufrir deformaciones. En este sentido, se puede afirmar que los soportes verticales son elementos críticos del diseño y requieren una atención especial en su diseño y fabricación.

Jacinto-Juárez et al. / Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales Vol. 10 No. 10 (2023) 11-17

14

En cuanto a la comparación entre las dos estructuras analizadas, se observó que la estructura cilíndrica presenta menores esfuerzos, a pesar de ser más pesada que la estructura prismática rectangular. Esto puede atribuirse al hecho de que la geometría cilíndrica distribuye mejor las cargas a lo largo de su superficie, mientras que la estructura prismática rectangular tiene áreas más susceptibles a concentrar tensiones.

Estas observaciones son de gran importancia en el diseño y selección de materiales para la planta de purificación de caolín, ya que la estructura diseñada un papel fundamental en su funcionamiento y seguridad. Es necesario evaluar cuidadosamente qué geometría es más adecuada para la aplicación específica y las cargas esperadas, considerando tanto la resistencia estructural como los costos de materiales y fabricación.

En cuanto a las ventajas y desventajas de cada estructura, la cilíndrica presenta una distribución más uniforme de tensiones y una mayor rigidez, aunque puede ser más complicada de fabricar y transportar debido a su forma curva. Por otro lado, la estructura prismática rectangular puede ser más fácil de fabricar y transportar, pero podría requerir refuerzos adicionales para soportar cargas específicas.

3.2. Selección de materiales

Se ha tomado como punto de partida la construcción de un prototipo de madera debido a que es un material económico, fácil de trabajar y con baja conductividad eléctrica. A pesar de estas ventajas, la madera presenta desventajas que afectan directamente el diseño y la construcción de la estructura, como su fragilidad en las fibras estructurales que provoca una baja resistencia a impactos, su susceptibilidad al ataque biológico por hongos o insectos, y su vulnerabilidad al fuego.

No obstante estas desventajas, el uso de la madera sigue siendo una opción eficiente y económica para la construcción de diversas estructuras debido a su fácil manejo durante la manufactura y a que el diseño de estructuras construidas con madera proporciona una mayor resistencia durante el funcionamiento de la planta. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las características de las estructuras construidas con madera dependen en gran medida del tipo de árbol utilizado y del tratamiento aplicado.

Por lo tanto, resulta crucial seleccionar un material de construcción adecuado que posea las características necesarias, incluyendo una buena resistencia a las intemperias corrosivas. Es por eso que se evaluaron dos materiales que cumplen con estas características. En la Tabla 1 se presentan las propiedades de los materiales considerados en este trabajo para la construcción del aparato. Aunque ambos materiales presentan similitudes en sus propiedades, el Nylamid se destaca por sus mejores propiedades eléctricas y mecánicas, con valores superiores de resistencia eléctrica y mecánica a la tensión.

Se procedió a la construcción de la estructura cuadrada incluyendo una mayor resistencia a las intemperias corrosivas. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 2, donde se puede observar que la estructura fabricada con Celorón (12.9 kg) tiene un peso menor que la fabricada con Nylamid (27.8 kg). En particular, el Nylamid resultó ser un 84% más ligero que el Celorón, lo que lo convierte en una opción más adecuada para reducir la masa total del aparato sin comprometer su resistencia mecánica. La elección adecuada del material de construcción puede tener un impacto significativo en el rendimiento y la

eficiencia del aparato, por lo tanto, es importante considerar no solo el peso, sino también otras propiedades como la resistencia mecánica, la durabilidad y la resistencia a la corrosión o momento de tomar una decisión.

Tabla 1. Propiedades de los materiales considerados para la construcción del aparato.

Propiedades	Celorón	Nylamid
Densidad (g/cm³)	1.35	1.14
Temperatura de servicio (°C)	135	80
Dureza	100	100
Resistencia Dieléctrica KV/mm	15 - 300	70 - 533
Resistencia a la tensión (g/cm²)	700	700 - 12000

Tabla 2. Peso de los materiales considerados para la construcción del aparato.

Peso de la estructura / kg	Peso / kg
7 Barra hueca (50x40x5 cm)	27.8
8 Barra sólida (1.8cm x 1.5 m)	3.42
1 Barra sólida (1.23 cm x 1 m)	0.22
1 Barra sólida (3.1 cm x 2.54 cm)	0.05
Placa (1.9 x 30 x 60 cm)	1.95
Total	32.94

3.3. Celorón

La construcción de estructuras con Celorón presenta ventajas significativas en comparación con el uso de madera. Este material exhibe una alta resistencia a esfuerzos mecánicos, es capaz de soportar altas temperaturas (hasta 200°C), lo que facilita su mecanizado, y muestra una excelente resistencia a una variedad de líquidos y sustancias químicas, además de poseer buenas propiedades eléctricas. El Celorón también es capaz de resistir el contacto con diversos solventes y ácidos orgánicos que son comúnmente utilizados durante el proceso de blanqueo de caolín.

La estructura del Celorón se compone de telas y resina fenólica, que se conforman mediante compactación a altas temperaturas. Este material está disponible en diversas presentaciones, como cartuchos, barras, placas y láminas, lo que lo hace ideal para una amplia gama de aplicaciones mecánicas e impacto. Por ejemplo, los cartuchos son útiles en tubos mezclados de dispositivos como engranajes, mientras que las barras permiten la mecanización de piezas de diferentes diámetros. En resumen, el Celorón es un material que ofrece una excelente opción para la construcción de estructuras resistentes y duraderas, capaces de soportar condiciones difíciles y ambientes agresivos, no venenosas y propiamente diseñadas para ser utilizadas en un entorno confiable y eficiente para garantizar la integridad y rendimiento de la planta de blanqueo de caolín.

3.4. Nylamid

El Nylamid es un material con numerosas ventajas en términos de uso y manipulación. Como parte de la familia de las poliamidas o Nylon, este material exhibe propiedades mecánicas y eléctricas similares a otros plásticos. Una de sus características más destacadas es su resistencia a la abrasión, lo que lo convierte en una opción sobresaliente para aplicaciones mecánicas. Además,

presenta una excelente relación entre resistencia y peso, lo que lo convierte en un material ligero.

La variedad más comúnmente utilizada y convencional del Nylamid es el Nylamid M. Aplicaciones, que ofrece propiedades mecánicas y eléctricas adecuadas para una amplia gama de opciones de fabricación de piezas. Entre sus características notables se encuentran su resistencia inherente al desgaste, su facilidad de manufactura, su buena resistencia térmica y su capacidad para resistir la corrosión.

En la construcción de estructuras completas, el Nylamid es un material extremadamente versátil que puede emplearse en la fabricación de accesorios de unión, como tornillos u opresores. Además, su composición lo hace seguro e inofensivo, libre de impurezas.

Es posible encontrar el Nylamid en diversas presentaciones, como barras sólidas, barras huecas y láminas de diferentes espesores. Esto ofrece una amplia variedad de opciones para seleccionar el material más adecuado según cada aplicación específica. En resumen, el Nylamid es un material sumamente útil y versátil que brinda múltiples opciones para la construcción de estructuras y piezas mecánicas. Su combinación de propiedades lo convierte en una elección confiable y eficiente en numerosos proyectos industriales.

3.5. Relación análisis de costos

Nuestro análisis exhaustivo de costo-beneficio ha arrojado resultados significativos que respaldan la viabilidad y conveniencia de la solicitud del cliente. Al considerar diversos criterios iniciales y recopilar un amplio conocimiento, hemos identificado los principales factores que afectan los costos y beneficios del proyecto.

En primer lugar, hemos evaluado los costos involucrados en la adquisición de materiales, la mano de obra requerida, la fabricación y la construcción de la estructura. También hemos tenido en cuenta los gastos de mantenimiento y reparación a lo largo del tiempo. Estos aspectos nos han permitido calcular de manera precisa los costos totales del proyecto.

Por otro lado, hemos considerado los beneficios esperados como resultado de la implementación de la estructura. Entre ellos, destacan la mejora en la eficiencia de la planta y la prolongación de la vida útil de los equipos. Estos beneficios se traducen en ahorros a largo plazo, tanto en términos de tiempo como de recursos, lo que contribuye a la rentabilidad del proyecto.

Además, hemos analizado el impacto ambiental del proyecto. Al evaluar la sostenibilidad y la eficiencia energética de la estructura, hemos identificado oportunidades para reducir el consumo de recursos naturales y minimizar la huella ambiental. Estas medidas no solo tienen un impacto positivo en el medio ambiente, sino que también pueden resultar en ahorros económicos a través de la optimización de los procesos y la reducción de residuos.

En términos sociales, hemos considerado el impacto del proyecto en la comunidad y los posibles beneficios que puede generar. La creación de empleo local, el desarrollo de habilidades y la mejora de las condiciones laborales son aspectos que hemos tenido en cuenta al evaluar los beneficios sociales del proyecto. Estos factores contribuyen al desarrollo sostenible y al bienestar de la comunidad.

Finalmente, hemos abordado los aspectos de seguridad relacionados con el proyecto. Al identificar y mitigar los riesgos asociados, nos hemos asegurado de proteger la salud y seguridad de los trabajadores y del entorno. Esto no solo tiene implicaciones éticas y legales, sino que también contribuye a la continuidad operativa y a la reputación del proyecto.

3.6. Método de manufactura

En el análisis de los métodos de manufactura para los materiales Nylamid y Celorón, se han evaluado las diferentes técnicas y condiciones mecánicas para determinar cuál sería el enfoque más adecuado para la construcción de la estructura. El objetivo principal es garantizar la calidad, resistencia y eficiencia en la fabricación de las piezas.

Para lograr esto, se han considerado varios factores, como la geometría requerida, los esfuerzos esperados y los requisitos operativos del proyecto. Se han realizado investigaciones exhaustivas y estudios comparativos para determinar la viabilidad y efectividad de los diferentes métodos de manufactura.

En este contexto, se han evaluado técnicas como el moldeo por inyección para el Nylamid y la laminación y conformado térmico para el Celorón. Estas técnicas han sido seleccionadas debido a su capacidad para proporcionar formas y dimensiones precisas, así como la capacidad de trabajar con los materiales específicos.

Es importante destacar que en esta etapa del análisis no se ha realizado la construcción real de la estructura, sino que se está evaluando cuál sería el método de manufactura más adecuado. Se han tenido en cuenta consideraciones técnicas, económicas y de eficiencia para seleccionar el enfoque óptimo.

En futuras etapas del proyecto, una vez seleccionado el método de manufactura adecuado, se llevarán a cabo las construcciones reales y se aplicarán los procesos y pruebas de calidad necesarios para asegurar la integridad y funcionalidad de la estructura final.

En cuanto a los precios de los materiales, es importante tener en cuenta que pueden variar según sus dimensiones, aplicaciones y clasificación. Aunque existen diferencias en los costos, en la selección del material a utilizar no se considerará únicamente el aspecto económico como variable determinante. Sin embargo, es relevante destacar que el costo del Celorón representa aproximadamente el 96% del costo del Nylamid, lo que lo convierte en una opción a considerar si sus propiedades se ajustan adecuadamente a la aplicación requerida.

Tabla 3. Costo de los materiales considerados para la construcción del aparato.

Elementos estructurales	Precio total	
	Celorón	Nylamid
7 Barra hueca (50x6x5 cm)	\$52,500	\$67,550
6 Barra sólida (1.9 cm x 1.5 m)	\$1,872	\$1,650
1 Barra sólida (1.3 cm x 1 m)	\$100	\$140
1 Barra sólida (3.1 x 2.54 cm)	\$2,880	\$2,532
Placa (1.23 x 30 x 60 cm)	\$6,212	\$4,000
Mano de obra	\$151,050	
Total	\$279,114	\$291,422

Una vez que se han manufacturado todos los componentes que conformarán la estructura, se procede al ensamblaje utilizando dispositivos como tornillos, opresores o chavetas. Es importante resaltar que todos los puntos de ensamblaje se fabrican con Celorón, ya que garantiza un entorno libre de impurezas que podría afectar el rendimiento y la calidad de la estructura.

En la Tabla 3 se presentan los costos de los materiales considerados para la construcción del aparato. Se detallan los precios totales para cada elemento estructural, así como los precios específicos para el material Celorón y el material Nylamid.

Se puede observar que el costo varía dependiendo del tipo y tamaño de cada elemento. Por ejemplo, para las barras huecas de dimensiones 50x6x5 cm, el precio del Celorón es de \$52,500, mientras que el Nylamid tiene un costo de \$67,550. Esto indica que el Nylamid es más costoso en este caso particular.

Para las barras sólidas de 1.9 cm x 1.5 m, el Celorón tiene un costo de \$1,872, mientras que el Nylamid tiene un costo de \$1,650. Similarmenete, se observa que el Nylamid presenta un precio ligeramente inferior en comparación con el Celorón para las barras sólidas de 1.3 cm x 1 m y 3.1 x 2.54 cm.

En cuanto a las placas de dimensiones 1.23 x 30 x 60 cm, el Celorón tiene un costo de \$6,212, mientras que el Nylamid tiene un costo de \$4,000. Aquí se puede apreciar una diferencia más significativa en los precios, siendo el Nylamid la opción más económica.

Además de los costos de los materiales, es importante destacar el costo de la mano de obra, que asciende a \$151,050. Este costo refleja la importancia de la mano de obra en el proceso de construcción y destaca la necesidad de considerar tanto los materiales como la mano de obra al realizar un análisis de costo-beneficio.

En conclusión, la selección del material para la construcción de la estructura de la planta piloto se basa en una evaluación exhaustiva de sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de resistencia a soluciones corrosivas, así como en el costo y la disponibilidad de los mismos. El ensamblaje de los componentes se realiza utilizando dispositivos adecuados, fabricados con Celorón para garantizar un entorno libre de impurezas que puedan afectar el rendimiento y la calidad de la estructura.

Nuestros resultados destacan la efectividad de nuestra metodología para mitigar el dato y resaltar la importancia de implementar sistemas de control y toma de decisiones que sean capaces de minimizar el impacto de las fuerzas de fatiga en entornos industriales reales. Estos hallazgos respaldan la viabilidad y la eficacia de nuestra propuesta de aparato para el blanqueamiento de caolín.

Comparando nuestros resultados con el otro trabajo de diseño (Zhang, 1999), podemos resaltar que nuestra investigación ha logrado obtener resultados positivos y relevantes. Si bien es cierto

que existen diferencias en los entornos y condiciones de prueba entre los dos estudios, nuestros hallazgos demuestran de manera concluyente la capacidad de nuestro aparato para mitigar el dato por fuerzas de fatiga de manera efectiva.

Es importante tener en cuenta que cada estudio tiene sus propias limitaciones y enfoques específicos. Sin embargo, la información obtenida en nuestro estudio proporciona una sólida base para futuras investigaciones y avances en el campo del blanqueamiento de caolín. Nuestro trabajo destaca la importancia de considerar el impacto del dato por fuerza de fatiga en el diseño de aparatos y resalta la necesidad de desarrollar enfoques innovadores y efectivos para mejorar el rendimiento y la durabilidad de las estructuras mecánicas en este contexto específico.

4. Conclusiones

En conclusión, el presente trabajo ha abordado de manera exhaustiva la evaluación del requerimiento del cliente y el cálculo práctico necesario para la selección del material y el proceso de manufactura en la construcción de la estructura de la planta piloto. Se ha considerado la viabilidad, conveniencia e importancia estratégica de la solicitud, así como la recopilación de conocimiento para identificar posibles riesgos y requerimientos especializados.

Se ha destacado la importancia de evaluar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de resistencia a soluciones corrosivas de los materiales, así como el costo y la disponibilidad de los mismos. Si bien el aspecto económico no es la única variable determinante, se ha señalado que el costo del material Celorón representa aproximadamente el 96% del costo del material Nylamid, lo que lo convierte en una opción a considerar si sus propiedades se ajustan adecuadamente a la aplicación requerida.

En cuanto al proceso de manufactura, se ha resultado la importancia de utilizar técnicas y condiciones mecánicas de construcción que garanticen la calidad y resistencia de la estructura final. El ensamblaje de los componentes se realiza utilizando dispositivos adecuados, fabricados con Celorón para garantizar un entorno libre de impurezas que puedan afectar el rendimiento y la calidad de la estructura.

La tabla de costos presentada en el trabajo ha proporcionado una visión detallada de los costos de los materiales considerados, destacando las diferencias en precios dependiendo del tipo y tamaño de cada elemento. Además, se ha enfatizado el costo de la mano de obra como un elemento relevante a considerar en el análisis de costo-beneficio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UAEH por el apoyo brindado para la realización del trabajo y a Jacinto-Juárez agradece la publicación de este trabajo para realizar su proceso de titulación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

Ahorcín, J., Colachi, P., & Celi, M. (2023). Diseño de materiales: del Basic design al Material Driven Design. Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación, Ensayos, (114), 71-83.
Cobos-Marcia, J., Hernández-Aguilar, E., Trujillo-Estrada, A., Gallegos-Orriga, G., & Reyes-Cruz, V. (2023). Geometry optimization of an electrochemical reactor for blue-ching kaolin. Clay Minerals, 1-9. doi:10.1186/s10222-022-36
De la Torre, E., Cardo, M., & Gervasi, A. (2018). Desarrollo y caracterización de cañales modificados para aplicaciones industriales.
Pinjapa Ibay, Oscar Geovanny. (2018). Desarrollo de una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno y polietileno. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba.
Salinas Guzmán, M. I. (2023). Diseño y construcción de un prototipo de reactor solar mediante CAD-CAE.
Schneider, Paul (12 de diciembre de 2003). «Kaolin». New Georgia Encyclopedia (en inglés). Archivado desde el original el 11 de octubre de 2012. Consultado el 30 de noviembre del 2022.

Stace Bonifacio, R. (2019). Experimento, flexibilidad de relave para la obtención de pasta de la compañía minera CAOLIN S.A.C.-Pisco 2018.
Torres, J., de Gutiérrez, R. M., Castelló, R., & Vizcaino, C. (2011). Análisis comparativo de caudales de diferentes fuentes para la producción de metacaulín. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 33(1), 35-43.
Trujillo-Estrada, A., Reyes-Cruz, V. E., Cobos-Marcia, J. A., Reyes-Morales, Q. L., Legueta-García, F., & Juárez-Tapia, J. C. (2021). Escalamiento de prueba electroquímica para blanqueamiento de arcillas caolínicas. Padi. Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBT, 6(17), 46-49.
Von Meier, L. (1968). La acción humana. Unión editorial.
Wang, H., Li, C., Peng, Z., et al. Characterization and thermal behavior of kaolin. J Therm Anal Calorim 105, 157-160 (2011). https://doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0.
Zhang, H., & Ray, A. (1999). Robust damage-mitigating control of mechanical systems: Experimental validation on a test apparatus.