

Efecto de las alteraciones en las membranas aniónicas sobre la reducción de Mn^{2+} a partir de soluciones sulfatadas

Effect of alterations in anionic membranes on the Mn^{2+} reduction from sulphate aqueous solutions

Q. L. Reyes-Morales ^a, V. E. Reyes-Cruz ^a, A. Trujillo-Estrada ^b, J. A. Cobos-Murcia ^a,
G. Urbano-Reyes ^a, M. Pérez Labra ^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

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

Abstract:

Manganese electrodeposition is a highly energetic process, since considerably high currents and potentials are required; at the same time, control over these conditions must be extremely strict, since manganese's reactive properties make it prone to form other species such as MnS. Anionic membranes are important elements for obtaining manganese, since they are vital to ensure the efficiency of the process and the purity of the product obtained. Currently, the way in which membranes can vary their behaviour throughout the process is unknown. That is why in the present work chronoamperometries and voltammetries studies were carried out with the purpose of differentiating how two different anionic membranes modify their effect on the electrochemical processes related to the reduction of Mn^{2+} ; the results showed that the membranes undergo modifications that increase the variability, matter transformation capacity and the selectivity of the process.

Keywords:

Manganese, Electrodeposition, Membrane, Ionic exchange, Sulphates.

Resumen:

El electrodepósito de manganeso es un proceso sumamente energético, dado que se requieren corrientes y potenciales considerablemente altos; al mismo tiempo, el control sobre estas condiciones debe ser sumamente estricto, dado que las propiedades reactivas del manganeso lo hacen propenso a formar otras especies como MnS. Entre los elementos más importantes para la obtención de manganeso metálico están las membranas aniónicas, pues son vitales para asegurar la eficiencia del proceso y la pureza del producto obtenido. Actualmente, se desconoce la forma como las membranas pueden variar su comportamiento a lo largo del proceso. Es por ello que en el presente trabajo se realizaron estudios cronoamperométricos y voltamperométricos con el propósito de diferenciar como dos membranas aniónicas diferentes modifican su efecto sobre los procesos electroquímicos relacionados con la reducción del Mn^{2+} ; los resultados mostraron que las membranas sufren modificaciones que incrementan la variabilidad, capacidad de transformación de materia y la selectividad del proceso.

Palabras Clave:

Manganeso, Electrodepósito, membrana, intercambio iónico, Sulfatos.

1. Introducción

El manganeso tiene propiedades químicas y físicas que le dan una gran importancia como elemento aleante. En la fabricación

de aleaciones no ferrosas, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta la resistencia mecánica de otros metales; mientras que en las aleaciones ferrosas permite

Autor para la correspondencia: quinik15@hotmail.com

Correos electrónicos: reyescruz16@yahoo.com (V. E. Reyes-Cruz), ariadnat@gmail.com (A. Trujillo-Estrada), catseven78@gmail.com (J.A. Cobos-Murcia), gurbano2003@yahoo.com.mx (G. Urbano-Reyes), miguelabra@hotmail.com (M. Pérez-Labra).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-850X> (V. E. Reyes-Cruz), <https://orcid.org/0000-0003-1003-0433> (A. Trujillo-Estrada), <https://orcid.org/0000-0002-9946-5785> (J.A. Cobos-Murcia), <https://orcid.org/0000-0001-5461-4030> (G. Urbano-Reyes), <https://orcid.org/0000-0001-9882-6932> (M. Pérez-Labra)

Fecha de recepción: 29/06/2020, Fecha de aceptación: 02/09/2020, Fecha de publicación: 05/10/2020

<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6193>



aumentar su dureza y viscosidad [1]. El uso del manganeso es especialmente relevante en la obtención de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS, por sus siglas en inglés, muy utilizados en la fabricación de estructuras y componentes automotrices) donde constituye entre el 12 y 30% de la aleación y funciona como un promotor de la fase austenítica en el acero; [2]; para la obtención de este tipo de aceros se requiere que el manganeso sea de alta pureza (>99.9%), pues es necesario controlar de forma estricta la presencia de impurezas en la aleación. Debido a esto, generalmente se utiliza manganeso metálico electrolítico (MME), dado que posee una pureza superior al 99.9% [3].

Generalmente el MME es obtenido por electrodeposición a partir de soluciones sulfatadas; por lo que el proceso requiere de una gran cantidad de energía debido a las propiedades reactivas del metal de interés, la evolución de hidrógeno acoplada con depósito de manganeso y la necesidad de una membrana iónica que impida la interferencia de los productos anódicos en la eficiencia del proceso, así como la contrarreacción de evolución de oxígeno [4-5]; estas características hacen que el proceso también requiera de condiciones muy estrictas de potencial y corriente para mantener la pureza del producto obtenido y la eficiencia del proceso.

En el presente trabajo se utiliza un arreglo de electrodos, cátodos de titanio y ánodos dimensionalmente estables (DSA) para evaluar el efecto de las membranas AMI 7001s y Neosepta AMX sobre el electrodeposición de manganeso mediante estudios cronoamperométricos y voltamperométricos, con el propósito de conocer el efecto de las membranas aniónicas sobre el proceso de depósito de manganeso cuando estas sufren modificaciones en su comportamiento.

2. Desarrollo experimental

Preparación de catolito y anolito

Para las pruebas de microelectrólisis (cronoamperometrías y voltamperometrías) se preparó un catolito con 0.27 M de MnSO_4 , 0.91 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 5.4×10^{-4} M de SeO_2 . En el caso del anolito, se utilizó una solución de H_2SO_4 1 M. En ambos casos se utilizó la combinación de reactivos más apropiada según lo reportado en la literatura [5].

Materiales y preparación de electrodos.

El electrodo modificado de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ de dimensiones 7 x 4.1 x 0.1 cm se preparó por el método Pechini [6]. Por otro lado, como cátodo se utilizó una placa de titanio sin modificar de 7 x 4.1 x 0.1 cm, la cual fue pulida mecánicamente hasta acabado espejo con papel de lija 1200 marca Truper y 1500 marca Buehler, ambas de carburo de silicio.

Membranas de intercambio iónico utilizadas.

Las membranas comerciales evaluadas en el presente trabajo fueron Astom Neosepta AMX (AMX) y AMI 7001s (AMI),

ambas siendo membranas aniónicas. En el caso de Neosepta AMX se trata de una membrana con estructura de poliestireno divinilbenceno (PS/DVB), una capacidad de intercambio iónico de 1.4-1.7 meq/g, espesor de 0.12-0.18 mm y resistividad de 20-35 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Mientras que AMI 7001s posee una estructura también de PS/DVB, con una capacidad de intercambio iónico de 1.3 ± 0.1 meq/g, espesor de 0.45 ± 0.025 mm y resistividad $< 40 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ambas membranas fueron activadas mediante su inmersión en solución de cloruro de sodio 5% por un día, en la cual también fueron almacenadas; para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada. Las dimensiones de las membranas utilizadas fueron de 6.3 X 7.7 cm.

Estudios Voltamperométricos

Todos los experimentos fueron hechos por duplicado en una celda de placas paralelas con compartimentos separados (de capacidad de 150ml cada compartimento), en un arreglo de tres electrodos y a una velocidad de barrido de potencial de 25 mV/s. En el compartimento catódico se colocó el electrodo de Ti y un Electrodo de Calomel Saturado como referencia (ESC, $E = 0.242$ V vs Standard Hydrogen Electrode, SHE); mientras que en el lado anódico se utilizó el electrodo modificado de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$. En ambos casos los electrodos contaron con 20 cm^2 de área electroactiva y fueron sumergidos en 50 ml de solución catódica o anódica, según fuera el caso.

Los estudios cronoamperométricos para ambas membranas fueron realizados imponiendo potenciales en el intervalo de -0.95 a -1.69V vs ESC por 120 segundos, mientras que los voltamperométricos se realizaron entre los -2.00 y 0.50 V vs ESC. En ambos casos se utilizó el potencióstato galvanostato Princeton Applied Research 263 A controlado por el software Powersuite 3.0

Es importante mencionar que cada voltamperograma fue realizado en condiciones iguales, por lo que en cada caso se utilizaron soluciones electrolíticas nuevas en ambos compartimentos; mientras que la superficie de los cátodos fue lijada siguiendo el mismo procedimiento y el ánodo fue enjuagado con abundante agua desionizada en cada caso.

3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra las curvas i vs E (corriente vs potencial) obtenida a partir de los transitorios cronoamperométricos; cuando se utiliza la membrana aniónica Neosepta AMX en una celda de placa paralelas de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de TiRuO_2 . Las corrientes son los valores promedio de corriente obtenidos entre los 40 y 120 segundos generados en el intervalo de -0.95 a -1.69V vs ESC. El periodo de tiempo seleccionado para obtener los valores promedio de corriente permite excluir la carga de la doble capa, de manera que se representen únicamente las respuestas de

corriente de reacciones electroquímicas desarrolladas en la superficie del electrodo.

En la Figura 1 se observa que en el intervalo de -0.95 a -1.27 V vs ESC, tanto en (a) como en (b) no se presentan cambios importantes en los valores de corriente alcanzados conforme el potencial aplicado se hace más catódico; este comportamiento evidencia que en este intervalo la velocidad de transformación de las especies iónicas reducidas no varía significativamente por efecto del potencial impuesto. Sin embargo, (a) alcanza valores de -13.5 mA mientras que (b) alcanza los -74.3 mA.

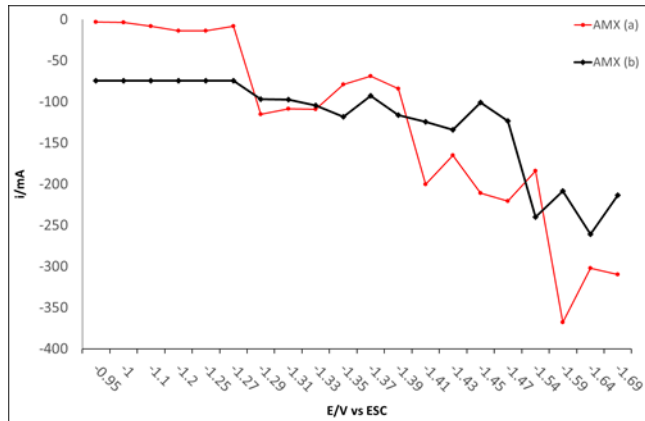


Figura 1. Curvas i vs E obtenidas de Transitorios cronamperométricos (a) y sus duplicados (b), en el rango de -1.69 a -0.95 V vs ESC, en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO₂, utilizando la membrana Neosepta AMX.

En el intervalo de -1.29 a -1.33 V vs ESC, (a) y (b) alcanzan los mismos valores de corriente; esto indica que en este punto la membrana AMX poseía el mismo grado de modificación en ambas pruebas. También se observa que la transformación de las especies iónicas reducidas es mayor, dado que las corrientes alcanzadas son más catódicas.

A partir de los -1.35 V vs ESC, en la Figura 1 se observa una mayor divergencia entre los valores de corriente alcanzados en (a) y (b), lo cual dificulta el identificar el desarrollo de alguna cinética específica. Sin embargo, es evidente la tendencia a obtener corrientes más catódicas al imponer potenciales más negativos; asociados a una creciente transformación de materia. Experimentalmente, en el intervalo de -0.95 a -1.27 V vs ESC se aprecia la reacción de reducción secundaria de la evolución de hidrógeno que esta acoplada al depósito de Mn como lo reporta la literatura [5]. Así como la formación de coloides poco significativa atribuida a la formación de MnS. Estos productos de la reducción se hace más notorio en el intervalo de -1.29 a -1.33 V vs ESC. A partir de los -1.35 V vs ESC se aprecia la formación del depósito metálico de Mn sobre el electrodo de trabajo, como lo reporta al literatura en estudios de macroelectrólisis [5], También se aprecia la aparición de los coloides atribuidos al MnS. La cantidad aparente de cada uno de estos productos varía dependiendo de la corriente alcanzada;

en el caso del depósito metálico, este es mayor cuando se alcanzan corrientes más negativas; mientras que los coloides aumentan su cantidad cuando la respuesta de corriente es menos catódica.

La Figura 2 muestra las curvas i vs E (corriente vs potencial) obtenida a partir de los transitorios cronamperométricos; cuando se utiliza la membrana aniónica AMI 7001s en una celda de placa paralelas de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO₂. Las corrientes son los valores promedio de corriente obtenidos entre los 40 y 120 segundos generados en el intervalo de -0.95 a -1.69V vs ESC.

En el intervalo de -0.95 a -1.20 V vs ESC de la Figura 2, se observa que en (a) y (b) se alcanzan valores de corriente más negativos al imponer potenciales más catódicos; ambas pruebas presentan prácticamente la misma tendencia y alcanzan valores de corriente similares, por lo que son atribuidas a cinéticas similares. Experimentalmente en esta prueba se apreció la formación de cantidades mínimas de coloides (MnS) y evolución de hidrógeno.

A partir de los -1.27 V vs ESC, la disparidad en los valores obtenidos en la prueba (a) y (b) hacen difícil identificar el desarrollo de alguna cinética específica. Sin embargo, es evidente que al imponer potenciales más catódicos la respuesta de corriente se hace más negativa; experimentalmente se observó que cuando se alcanzan corrientes más catódicas se obtiene un mayor depósito y corrientes menores favorecen la aparición de MnS.

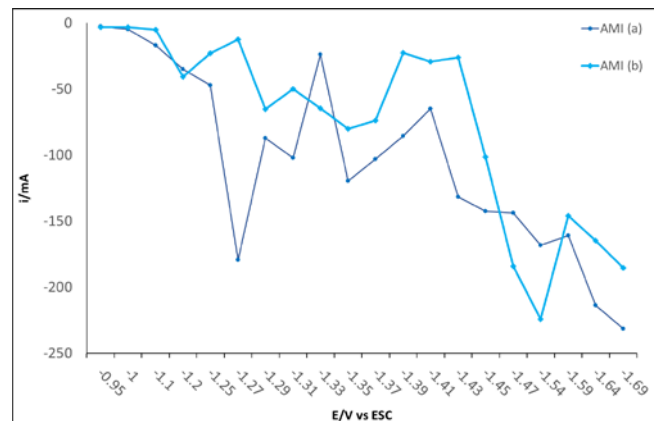


Figura 2. Curvas i vs E obtenidas de Transitorios cronamperométricos (a) y sus duplicados (b), obtenidos en el rango de -1.69 a -0.95 V vs ESC, en un sistema con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO₂, utilizando la membrana AMI 7001s.

Las variaciones entre las pruebas (a) y (b) observadas al utilizar las membranas AMI y AMX son atribuidas al efecto de los potenciales impuestos y a las alteraciones en el comportamiento del transporte de masa de las especies iónicas que ambas membranas presentan al entrar en contacto con el catolito y el anolito. Con el propósito de comprender mejor este

comportamiento y distinguir su efecto en cada membrana, se realizaron 6 pruebas voltamperométricas donde cada membrana fue usada consecutivamente en la misma ventana de potencial y la misma velocidad de barrido de potencial para determinar si las membranas están modificando su comportamiento.

En la Figura 3 se muestran los 6 voltamperogramas obtenidos al utilizar la membrana AMX en una celda de placas paralelas de compartimentos separados con cátodo de titanio y ánodo de Ti/RuO₂.

En la Figura 3 se observa que al menos las primeras 3 pruebas se desarrollan de manera similar alcanzando corrientes máximas de reducción y oxidación similares; a partir de la cuarta prueba se observan picos de oxidación y reducción mayores, aunque la divergencia entre los valores obtenidos también incrementa.

Este comportamiento se atribuye a que la membrana AMX sufre alteraciones relacionadas con el contacto con las soluciones electrolíticas utilizadas que se hacen más significativas al incrementar el tiempo de interacción; en este caso, se evidencia que las modificaciones son capaces de aumentar la transformación de masa de las especies iónicas reducidas.

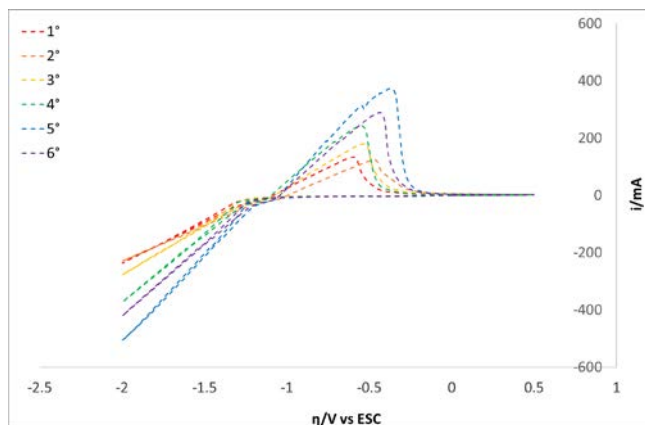


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMX con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO₂ a 25 mV/s.

Este comportamiento no se relaciona al depósito manganeso en el electrodo de Ti por que las condiciones iniciales para cada prueba voltamperométrica fueron idénticas en cada caso y, por lo tanto, la cantidad de depósito obtenido debería ser la misma. Es importante señalar que las alteraciones en la membrana AMX no afectan las condiciones termodinámicas en las que se desarrollan los procesos electroquímicos de reducción, dado que los potenciales donde comienzan son prácticamente los mismos. Sin embargo, los picos de oxidación si sufren un desplazamiento de potencial; esto es atribuible a que el manganeso metálico obtenido durante el barrido catódico reacciona espontáneamente con el medio electrolítico y altera la respuesta electroquímica del barrido anódico.

Por otro lado, en la Figura 4 se muestran los voltamperogramas obtenidos al utilizar la membrana AMI en un sistema electroquímico con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO₂.

En este caso, en la Figura 4 se observa que únicamente las primeras dos pruebas arrojan resultados similares; mientras que la tercera prueba muestra cambios en los potenciales a los que se desarrollan los procesos electroquímicos.

En la Figura 4 se evidencia que a partir de la cuarta prueba se alcanzan valores menores de corriente tanto en reducción como en oxidación y presentan variaciones considerables entre ellos. El comportamiento de AMI indica que sufre alteraciones por la interacción con las soluciones iónicas, las cuales merman la capacidad de transformación de las especies iónicas reducidas y repercuten en las condiciones termodinámicas requeridas por los procesos electroquímicos.

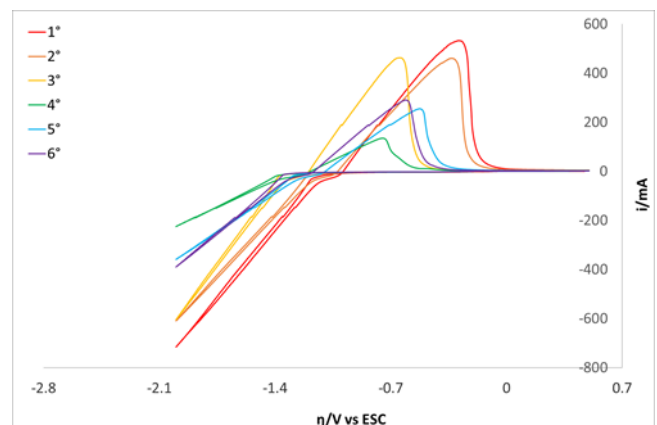


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMI con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y ánodo de Ti/RuO₂ a 25 mV/s.

Los cambios de comportamiento observados con ambas membranas son atribuidos a que las altas concentraciones de SO₄²⁻ sustituyen paulatinamente a los iones Cl⁻ contenidos en la resina de intercambio iónico de la membrana; de manera que conforme incrementa el tiempo de interacción; los procesos de reducción se modifican más, debido al transporte de los iones sulfato que pasan por las membranas aniónicas. La tendencia de la membrana aniónica AMX a obtener mayores corrientes que AMI 7001s es atribuible a la diferencia de espesores ya que el transporte iónico presenta mayor resistencia conforme incrementa el espesor de la membrana. [7]

Conclusiones

Las membranas aniónicas Neosepta AMX y AMI 7001s alteran su comportamiento debido a la interacción con altas concentraciones de iones sulfato.

Dependiendo del espesor de cada membrana, las modificaciones generadas tendrán efectos diferentes; en el caso de AMX incrementa la capacidad de transformación de las especies iónicas reducidas mientras que en AMI las disminuye.

Sin embargo, en ambos casos existe un aumento en la variabilidad de los resultados obtenidos.

Las variaciones en el comportamiento de las membranas son capaces de influir en productos obtenidos, de manera que pueden disminuir la eficiencia del proceso de depósito de Mn; a causa de la incidencia en la formación de MnS y la evolución de hidrógeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por la beca de posgrado concedida y a la UAEH por la formación otorgada.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- [1] Díaz-Arista P, Antaño-López R, Meas Y, Ortega R, Chaínet E, Ozil P, Trejo G. EQCM study of the electrodeposition of manganese in the presence of ammonium thiocyanate in chloride-based acidic solutions. *Electrochemical acta*. 2006; 51(21), 4393-4404.
- [2] Barrera-Franco A, Pulido-Morán A. The Mexican Automotive Industry: Current Situation, Challenges and Opportunities. *ProMexico*. 2016; 1(2), 22-42.
- [3] Liu B, Zhang Y, Lu M, Su Z, Li G, Jiang T. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: a review. *Minerals Engineering*. 2019; 131, 286-303.
- [4] Zhang W, Cheng C Y. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*. 2007; 89(3-4), 137-159.
- [5] 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. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*. 2014; 161, D67-D72.
- [6] Pechini M P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent No. 3330697. 1967.
- [7] Lee E K, Koros W J. Membranes, Synthetic, Applications. *Encyclopedia of physical science and technology*. 2002; 9, 279-344.