

## Mecanismo de la formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos (\*)

J. Ipinza\*, J. P. Ibáñez\*, A. Pagliero\*\* y F. Vergara\*\*

### Resumen

Se estudió el mecanismo de formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos (180 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 50 °C, mediante experimentos potencioestáticos a un potencial constante de 2 V/ENH. En la capa de óxidos, sobre un ánodo de PbCaSn, se forma el compuesto amorfo MnOOH. Se encontró mediante DRX que la “borra anódica”, recolectada después de 3 h del fondo de la celda, estaba constituida, principalmente, por:  $\gamma\text{-MnO}_2$  y  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . Se determinó que la variedad  $\epsilon$  es de origen electroquímico, en tanto que la variedad  $\gamma$  se debe a precipitación química y que dependen de la concentración de  $\text{MnO}_4^-$  en el electrolito. La formación electroquímica de MnOOH, depende sólo de la existencia de la especie  $\text{Mn}^{3+}$  en el electrolito y este compuesto amorfo constituye la especie intermedia que da origen a  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . El  $\text{Fe}^{2+}$ , en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$ , inhibe la formación de  $\text{MnO}_2$  y en la interfase del electrodo produce la reducción del  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$  que, por su baja adherencia, pasa a formar parte de la “borra anódica”. Se estableció un nuevo mecanismo combinado electroquímico-químico para la formación de compuestos de manganeso en presencia de un ánodo de PbCaSn en electrolitos ácidos.

### Palabras clave

Ánodos de PbCaSn. Corrosión. “Borras de plomo”. “Borras de manganeso”. Electroobtención.

## Formation mechanism of manganese compounds in acidic electrolytes of copper

### Abstrac

The formation mechanism of manganese compounds in acidic electrolytes (180 g/l of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was studied by potentiostatic experiments at 50 °C. In the oxide layer on a PbCaSn anode, amorphous MnOOH was formed. XRD showed that anodic slimes collected from the cell bottom after 3 h was made up of:  $\gamma\text{-MnO}_2$  and  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . It was proved that the  $\epsilon$  type oxide was formed by an electrochemical process and the  $\gamma$  type oxide was formed by a pure chemical precipitation, the last one depends on the  $\text{MnO}_4^-$  concentration in the electrolyte. The electrochemical formation of MnOOH only depends on the concentration of  $\text{Mn}^{3+}$  in the electrolyte, and this amorphous compound is the intermediate specie for generating  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .  $\text{Fe}^{2+}$ , in the presence of  $\text{Mn}^{2+}$ , inhibited the formation of both  $\text{MnO}_2$  oxides, and in the anode interfase reduces  $\text{PbO}_2$  to  $\text{PbSO}_4$ , that repots in the anodic slime. Furthermore, the presence of ferrous ion resulted in a better distribution of the manganese compounds and originates  $\text{PbSO}_4$  precipitates, which report on the slime.

### Keywords

PbCaSn anodes. Corrosion. Lead slime. Manganese slime. Electrowinning.

\* Trabajo recibido el día 30 de agosto de 2005 y aceptado en su forma final el día 30 de octubre de 2006.

\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Arturo Prat, Av. Arturo Prat 2120, Iquique, Chile.

\*\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 285, Concepción, Chile.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la etapa de reextracción del cobre contenido en la fase orgánica, del proceso de extracción por solvente, pequeñas gotas de solución rica arrastradas en esta fase transfieren, junto a otras impurezas, cantidades significativas de ión manganoso.

El manganoso ingresa a través del flujo de “electrolito rico” al proceso de electroobtención de cobre (180 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 g/l  $\text{Cu}^{2+}$ , 1,8 g/l  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,02 g/l  $\text{Mn}^{2+}$ , potencial de celda de 2 V/ENH y 50 °C).

El manganoso tiene cinco estados de oxidación principales:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$  y  $\text{Mn}^{7+}$ . El ión  $\text{Mn}^{2+}$  es la especie de manganoso más estable en soluciones ácidas, pero puede oxidarse a estados de oxidación mayores debido al aumento del potencial. El ión mangánico,  $\text{Mn}^{3+}$ , se forma a partir del  $\text{Mn}^{2+}$  por oxidación electrolítica y es estable respecto a la hidrólisis a concentraciones elevadas de ácido. Generalmente, se acepta que no existe el anión acuoso simple del estado de oxidación del  $\text{Mn}^{4+}$ , estando su química dominada por el  $\text{MnO}_2$  insoluble. Se ha planteado, además, que los iones  $\text{Mn}^{4+}$  pueden existir en soluciones ácidas<sup>[1]</sup>. El estado de oxidación  $\text{Mn}^{6+}$  sólo existe como ión  $\text{MnO}_4^{2-}$ , que sólo es estable en soluciones muy básicas y no se forma durante la electroobtención de cobre<sup>[2 y 3]</sup>.

El permanganato produce un aumento del potencial redox del electrolito (mayor a 0,8 V/ENH) favoreciendo el desprendimiento de cloro gaseoso, lo que contribuye a la contaminación del ambiente dentro de la nave de electroobtención, al picado de la placa de acero inoxidable y a la corrosión del ánodo<sup>[4]</sup>.

Cheng *et al.*<sup>[2]</sup>, mediante experimentos intensios-táticos (50 g/l  $\text{Cu}^{2+}$ , 1 g/l  $\text{Mn}^{2+}$ , 150 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250 A/m<sup>2</sup>, 23 °C, 42 h), lograron cuantificar las especies de manganoso presentes durante la electroobtención del cobre en función del tiempo. Durante las primeras 24 h, observaron una significativa disminución del  $\text{Mn}^{2+}$  desde 1,0 a 0,2 g/l, lo cual estuvo acompañado de un importante incremento de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  desde 0 hasta 0,6 g/l. Durante este período, no detectaron la presencia de permanganato. En el rango de 24 a 42 h, observaron una importante disminución de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  desde 0,6 a 0 g/l y de  $\text{Mn}^{2+}$  de 0,2 a cerca de 0,1 g/l, junto con un incremento de la concentración de  $\text{MnO}_4^-$  desde 0 a cerca de 0,4 g/l. Además, estos autores informaron que la concentración de  $\text{MnO}_2$  creció linealmente con el tiempo, registrándose una concentración de 0,2 y 0,5 g/l, a las 24 y 42 h, respectivamente. Estos resultados indican que la formación de  $\text{MnO}_2$ , para potenciales menores al de la oxidación a permanganato, sólo se relaciona con la

existencia de  $\text{Mn}^{3+}$  en el electrolito, obtenido por oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$ . Con esta información entregada por Cheng *et al.*<sup>[2]</sup>, se podría inferir que, la rápida caída de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  en electrolito podría asociarse con un aumento importante de la concentración de  $\text{MnO}_4^-$ .

Ghaemi *et al.*<sup>[5]</sup> publicaron que, junto con las condiciones de acidez y temperatura del electrolito, la formación de compuestos sólidos de manganoso requiere potenciales superiores a 1,6 V y la oxidación a permanganato un valor mayor a 1,8 V.

Durante la electroobtención del cobre, el  $\text{Mn}^{2+}$  primeramente se oxida a  $\text{Mn}^{3+}$  y, éste a su vez, se oxida a  $\text{MnO}_4^-$ , junto con la formación de partículas sólidas de  $\text{MnO}_2$ . La existencia de especies de alto estado de oxidación es consistente con los altos potenciales redox de la solución. El dióxido de manganoso formado sobre el ánodo, al desprenderse de la superficie, puede arrastrar consigo una fracción significativa de la capa de óxidos de plomo (la adherencia de los óxidos de plomo depende de las propiedades de la aleación base plomo) que, en su conjunto, forman la llamada “borra anódica”, término dado en plantas de electroobtención a este lodo, para diferenciarlo del “barro anódico” formado en el proceso de electrorrefinación de cobre<sup>[6 y 7]</sup>. El deterioro parcial de esta capa, deja expuesta la aleación de plomo que vuelve enseguida a oxidarse.

La corrosión de ánodos de plomo en electrolitos ácidos en presencia de iones manganoso es mucho menor que cuando se compara con un electrolito que sólo contiene iones de cobalto y de cobre. De esta forma, los iones manganoso tienen gran influencia en la reducción de la corrosión del ánodo de plomo, la cual se refuerza en la medida que aumenta la concentración de este ión en solución. El producto de oxidación anódica (es decir, dióxido de manganoso) formaría un depósito adherente sobre los óxidos de  $\text{PbO}_2$  del ánodo de plomo<sup>[8]</sup>. El alto potencial de la semi-reacción  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$  (1,23 V/ENH) confiere una alta nobleza al ánodo de plomo y, de esta forma, su protección anódica<sup>[9]</sup>. A pesar de este escudo físico que impone una capa consistente de dióxido de manganoso, que reduce el área de  $\text{PbO}_2$  que está en contacto con el electrolito, la corrosión del substrato base plomo resulta dependiente de las características físicas de esta capa, como grietas, porosidades, etc.<sup>[10]</sup>.

Las características físicas de los óxidos de plomo, principalmente en términos de su adherencia al substrato, están estrechamente asociadas a la morfología de la estructura de grano obtenida por la laminación en caliente y su posterior ciclo de enfriamiento<sup>[11]</sup>. Esto, resulta determinante para asegurar que los compuestos de manganoso que se forman

en el ánodo puedan permanecer adheridos a la base de óxidos y no se desprenda con el consecuente deterioro superficial del ánodo. La adecuada fijación de óxidos de manganeso, no sólo contribuye a disminuir la corrosión del ánodo, sino que provee una superficie semi-conductora para la oxidación del agua, que disminuye su sobrepotencial en alrededor de 0,1 V<sup>[12]</sup>.

El objetivo de este trabajo es presentar los mecanismos de la formación de compuestos de manganeso sólidos sobre un ánodo PbCaSn en electrolitos ácidos, bajo condiciones fijas de temperatura y potencial, normalmente utilizadas en la electroobtención del cobre.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. En todas las experiencias se empleó una matriz de una solución de 180,0 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las soluciones de manganeso se obtuvieron disolviendo una cantidad determinada de sulfato de manganeso para obtener 0,7 g/l de Mn<sup>2+</sup>. Para evitar la formación de permanganato se adicionó 4,0 g/l de Fe<sup>2+</sup>, como FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Los valores, relativamente altos, de concentración de manganeso empleados favorecen la formación de compuestos de manganeso en la capa, en un período de tiempo corto, permitiendo que la concentración de este ión en el seno de la solución permanezca aproximadamente constante.

Experimentos potencioestáticos a 2,0 V (ENH) durante 3,0 h se realizaron en una celda rectangular de PVC con una capacidad de 4,0 l, lo que, junto a la corta duración de los experimentos, fortalece el hecho de que la concentración de manganeso permanezca aproximadamente constante. El electrodo de trabajo (ánodo) corresponde a una aleación con la siguiente composición: 98,598 % Pb, 0,073 % Ca y 1,331 % Sn. El área efectiva del ánodo fue de 7,0 cm<sup>2</sup>. Los electrodos, auxiliar y referencia, fueron de platino y Ag/AgCl, respectivamente. El electrodo de trabajo fue rigurosamente pulido y lavado, antes de su instalación en la celda. Adicionalmente, se realizó un pulido electroquímico a -1,5 V durante 0,25 h. El potencial constante aplicado a la celda fue suministrado por un potencioestato-galvanostato. Todos los experimentos se condujeron isotérmicamente a 50,0 ± 0,1 °C, empleando un baño de agua termostatizado.

Al finalizar cada experimento, los sólidos formados sobre la superficie del ánodo se analizaron por DRX, SEM y EPMA-EDX. Las "borras anódicas" generadas fueron recolectadas desde el fondo de la celda, lavadas con agua destilada y etanol, secadas y finalmente almacenadas en un desecador. Las "borras anódicas" se analizaron mediante las mismas técnicas instrumentales.

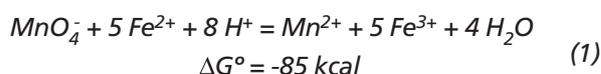
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1-A, 1-B y 1-C muestran la imagen SEM, análisis EPMA y análisis de DRX, respectivamente, de la superficie del electrodo de PbCaSn, en un electrolito ácido (180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en ausencia de manganeso. Se puede apreciar una formación incipiente de óxidos de plomo (PbO y PbO<sub>2</sub>), puesto que aún se alcanzan a observar las líneas de pulido mecánico. Durante la corta duración del experimento no se formó "borra anódica". Este experimento constituye la base de comparación para los siguientes experimentos en presencia de iones manganeso.

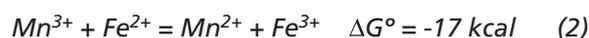
La figura 2-A, muestra la imagen SEM de la superficie del electrodo de PbCaSn, en el electrolito ácido con 0,7 g/l Mn<sup>2+</sup>. Se puede apreciar la formación de una capa compacta, formada principalmente por manganeso, de acuerdo a lo indicado en el análisis EPMA (Fig. 2-B). Sin embargo, el análisis de DRX (Fig. 2-C) no muestra la presencia de compuestos de manganeso. En publicaciones anteriores, los autores han mostrado que los compuestos de manganeso formados sobre los óxidos de plomo son de naturaleza amorfa y se han asociado al compuesto MnOOH<sup>[7 y 13]</sup>. Adicionalmente, la comparación de los difractogramas (Figs. 1-C y 2-C) muestra que el manganeso reduce significativamente la intensidad de los picos asociados al PbO y no afectan los correspondientes al PbO<sub>2</sub>, lo que indica que este elemento reduce la oxidación del ánodo.

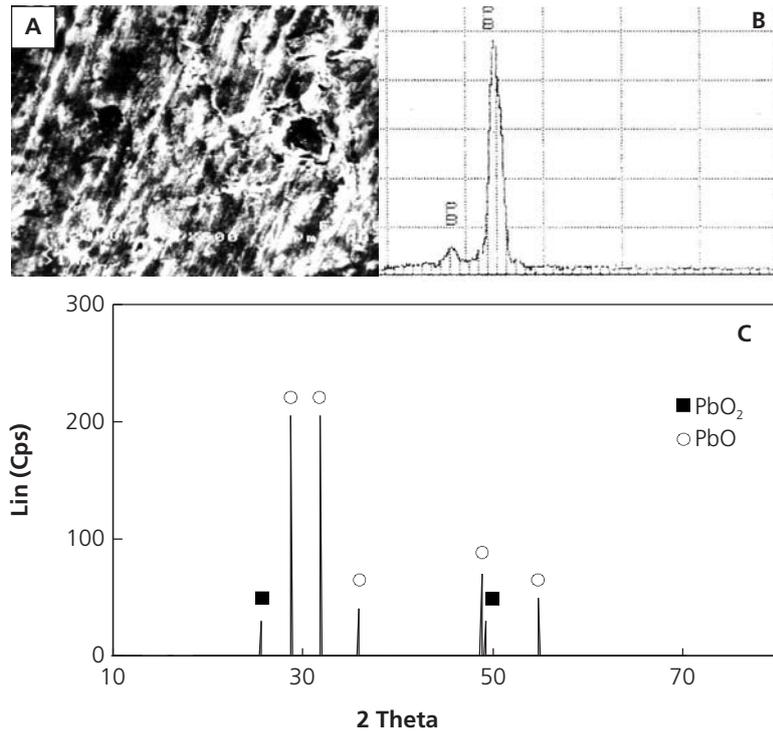
Además de la formación de estas capas amorfas de manganeso (MnOOH) sobre la superficie del ánodo, se observa una abundante formación de "borra anódica" que se inicia junto con la tinción violeta del electrolito, señalando la participación del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en este fenómeno. El análisis DRX (Fig. 3) de dicha muestra señala que está constituido por γ-MnO<sub>2</sub> (tetragonal) y ε-MnO<sub>2</sub> (hexagonal), no bien cristalizados. En esta "borra", no se observa la presencia de compuestos de plomo, lo cual se asocia a la corta duración de los experimentos. La existencia de estas dos formas alotrópicas de óxidos de manganeso en este material, hace suponer que una de ellas se origine electroquímicamente en el ánodo, a partir del compuesto amorfo.

Para estudiar la influencia del permanganato en la formación de depósitos de compuestos de manganeso sobre el ánodo y sobre la "borra", se agregó 4 g/l de Fe<sup>2+</sup> al electrolito, para reducir el permanganato a especies de menor estado de oxidación. La reacción (1) da cuenta de esto<sup>[2]</sup>:



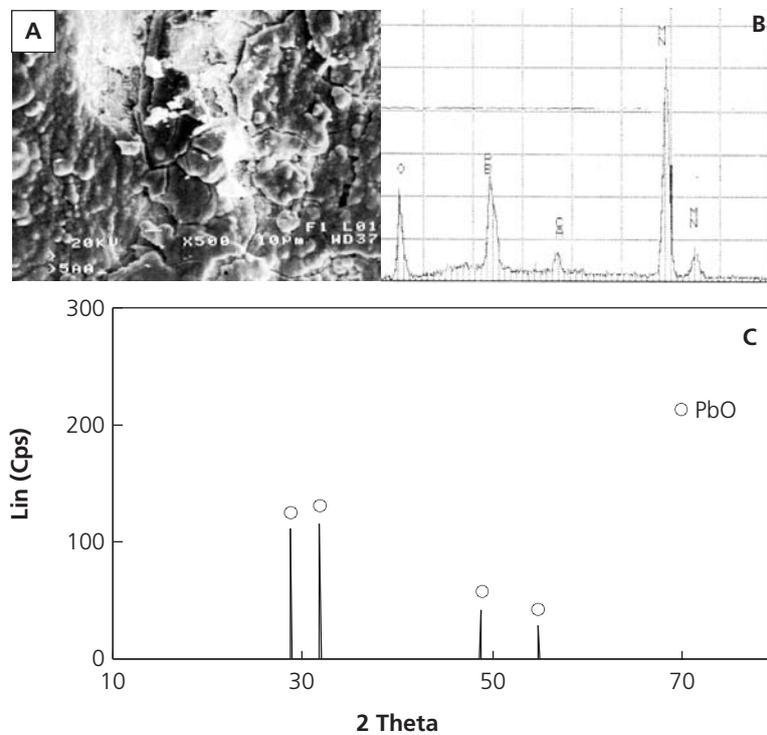
Sin embargo, también es posible la reducción del ión mangánico, de acuerdo con:





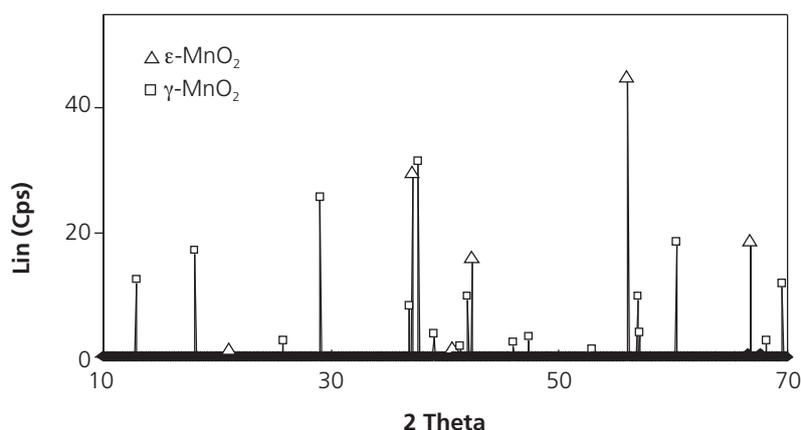
**Figura 1.** Imagen SEM (A), análisis EPMA (B) y análisis DRX (C) de la superficie anódica después de una electrólisis en ausencia de impurezas.

Figure 1. SEM image (A), EPMA pattern (B) and XRD analysis (C) of the anodic surface after an electrolysis with no impurities.



**Figura 2.** Imagen SEM (A), análisis EPMA (B) y análisis DRX (C) del depósito producido por electrólisis a 2 V de un electrolito con 0,7 g/l de  $Mn^{2+}$  durante 3 h.

Figure 2. SEM image (A), EPMA pattern (B) and XRD analysis of the deposit generated by electrolysis with 0.7 g/l of  $Mn^{2+}$  at 2 V for 3 h.



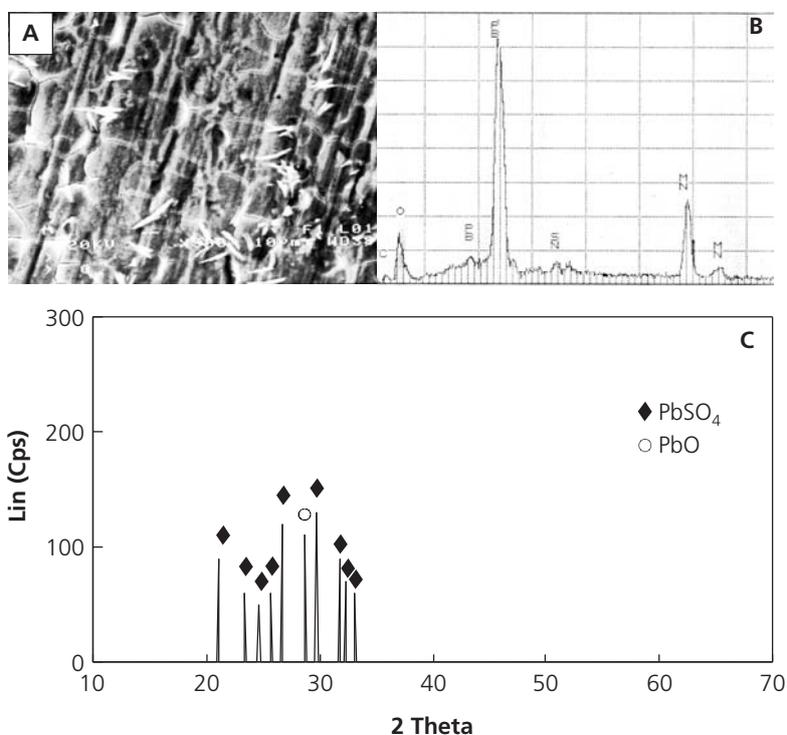
**Figura 3.** Análisis de DRX (ánodo: Cu WL1:1.5406) a una muestra de borra obtenida por electrolisis con 0.7 g/L Mn<sup>2+</sup>.

*Figure 3.* XRD patterns of MnO<sub>2</sub> for slimes generated by electrolysis of 0.7 g/L of Mn<sup>2+</sup> (anode: Cu WL1:5406)

En presencia de iones ferroso, no se observa la formación de MnO<sub>2</sub> y, tampoco, la característica tinción violeta asociada a la presencia de permanganato. La figura 4-A, muestra la imagen SEM de la superficie del ánodo. En ella se puede observar la existencia de un depósito de compuestos de manganeso amorfo, no detectados por DRX, mucho más adherente que el visualizado en la figura 2-A. El análisis EPMA (Fig. 4-B),

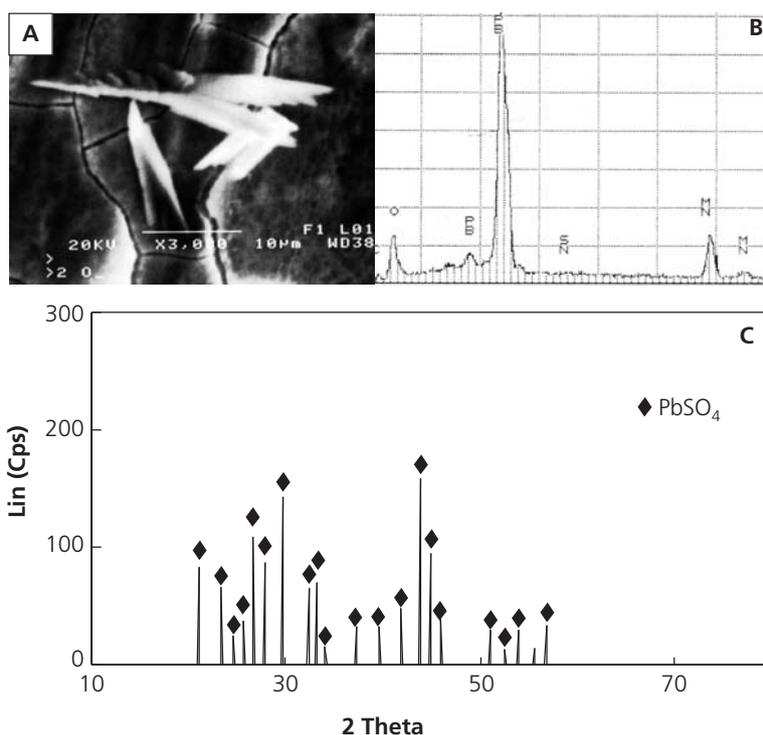
señala que el contenido de manganeso es inferior cuando se compara con la figura 2-B. Además, sobre esta capa amorfa, se aprecia una abundante cantidad de pequeñas partículas de forma acicular, identificadas como PbSO<sub>4</sub> mediante análisis de DRX.

La figura 5-A muestra la imagen SEM de partículas aciculares localizadas sobre la superficie del ánodo, que se sometieron a análisis EPMA y DRX. La figura



**Figura 4.** Imagen SEM (A), análisis EPMA (B) y análisis DRX (C) de la superficie del ánodo después de la electrólisis de un electrolito que contenía iones de hierro y manganeso.

*Figure 4.* SEM image (A), EPMA pattern (B) and XRD analysis (C) of the anode surface after electrolysis with an electrolyte having iron and manganese.



**Figura 5.** Imagen SEM (A) y análisis EPMA (B) de partículas aciculares generadas en la superficie del ánodo cuando se agregó  $Fe^{2+}$  al electrolito. El análisis DRX (C) se realizó sobre partículas recolectadas del fondo de la celda.

Figure 5. SEM image (A) and EPMA pattern (B) of the acicular particles observed in the anode surface when  $Fe^{2+}$  was added to the base electrolyte. DRX analysis (C) was made on particles collected from the bottom of the cell.

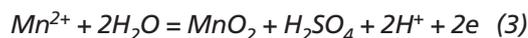
ra 5-B, muestra el análisis EPMA realizado a estas partículas, indicando una elevada presencia de plomo y cantidades despreciables de manganeso y antimonio. Este último, corresponde a un constituyente de la aleación del ánodo. El análisis DRX (Fig. 5-C) de las partículas desprendidas desde la superficie del ánodo, muestra que están formadas exclusivamente por  $PbSO_4$ .

Los análisis anteriores permiten establecer que la reacción de formación de “borra anódica” depende de la existencia de permanganato en el electrolito y que éste, a su vez, no incide significativamente sobre la reacción que da cuenta de la existencia de compuestos amorfos de manganeso sobre el ánodo. La existencia de la especie  $\epsilon$ - $MnO_2$ , a partir de la transformación del  $MnOOH$ , ha sido analizada anteriormente por los autores<sup>[13]</sup>.

El mecanismo propuesto para la formación de compuestos de manganeso en la electroobtención del cobre, se fundamenta en los recientes mecanismos planteados para la formación de dióxido de manganeso y en que son análogos a los observados para la formación del dióxido de plomo<sup>[14-16]</sup>, incorporando en ellos las formas alotrópicas de dichos óxidos encontradas en este estudio.

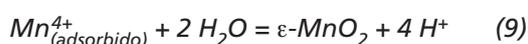
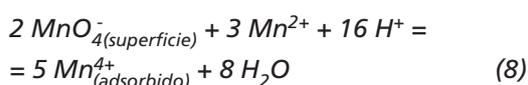
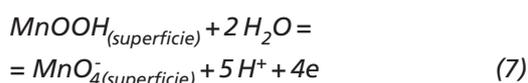
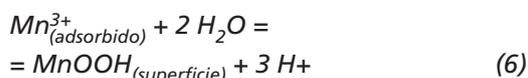
El mecanismo se describe a través de dos etapas de ocurrencia simultánea:

- La formación electroquímica de  $MnO_2$ , ha sido propuesta por Ruetschi<sup>[17]</sup> y se representa por la reacción (3):



Sin embargo, los resultados experimentales de este estudio muestran la formación de un compuesto amorfo de manganeso (Fig. 2-C) que se ha asociado con la especie  $MnOOH$ <sup>[14]</sup>. Como se indicó en la figura 3, existen dos alotropías de compuestos de manganeso ( $\epsilon$  y  $\gamma$ ). Dado que la variedad  $\gamma$  se asocia exclusivamente con una precipitación química, la forma  $\epsilon$  se ha asociado a la transformación del  $MnOOH$ , que depende de la existencia de  $MnO_4^-$  y probablemente del tiempo.

Se plantea entonces, una etapa basada en los modelos presentados por Andrade<sup>[18]</sup> y Ruetschi<sup>[17 y 19]</sup>, para substratos distintos al  $PbCaSn$ . Considerando que, desde un punto de vista termodinámico, no es probable un cambio de estado de oxidación de +2 a +4, se propone la siguiente secuencia de reacciones:



En esta etapa se distinguen 6 pasos: el primer paso (reacción (4)) corresponde al transporte del ión manganeso; el segundo (reacción (5)) y el cuarto paso (reacción (7)) son reacciones electroquímicas; en tanto que, el tercer, quinto y sexto pasos (reacciones (6), (8) y (9)) son reacciones químicas. En general, la reacción se controla por difusión de los iones  $Mn^{2+}$  a través del  $MnOOH$ , que forma una capa pobremente conductora que se comporta como un semiconductor<sup>[20 y 21]</sup>. La etapa planteada es consistente con los resultados experimentales, puesto que evidencia que al no existir el permanganato en el electrolito sólo es posible formar el compuesto amorfo  $MnOOH$  en la capa de óxidos de plomo sobre el ánodo. Es decir, sólo ocurrirían las reacciones (4), (5) y (6). La formación exclusiva del  $MnOOH$ , puede darse cuando existe un agente reductor importante en el electrolito (como el ión ferroso) o bien cuando el potencial aplicado es inferior al requerido para la formación de permanganato.

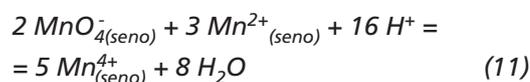
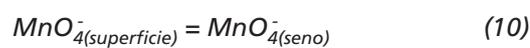
La altura relativa de los picos del manganeso en el análisis EPMA del ánodo se asocia a la abundancia de compuestos de manganeso superficiales. Se observa una menor abundancia de compuestos de manganeso sobre la superficie del ánodo, bajo una concentración inicial de 1,4 g/l  $Mn^{2+}$  y 4,0 g/l  $Fe^{2+}$  (Fig. 4-B) respecto a una concentración menor de ion manganeso (0,7 g/l  $Mn^{2+}$ ) pero en ausencia de ión ferroso (Fig. 2-B). Considerando la acción reductora del ión ferroso sobre los estados más oxidados del manganeso, queda de manifiesto que el  $Mn^{2+}$  no actúa directamente en la for-

mación del  $MnOOH$ , sino a través de los iones  $Mn^{3+}$ .

Por lo tanto, la transformación del  $MnOOH$  a  $\epsilon-MnO_2$  requiere la participación del ion  $MnO_4^-$ .

El  $MnOOH$  está directamente relacionado con la corrosión del ánodo PbCaSn. Si los óxidos de plomo poseen una adecuada adherencia a la aleación, el  $MnOOH$  determina su acción protectora, al formar una barrera física para el contacto entre la aleación y el electrolito ácido. En caso contrario, el sobrepeso de la capa aportado por el  $MnOOH$ , contribuiría al desprendimiento de las capas de óxidos de plomo, exponiendo continuamente el ánodo al electrolito, acelerando el proceso de corrosión. La disminución del sobrepotencial del electrodo, en más de 100 mV/ENH, sería consecuencia de esta capa de  $MnOOH$ .

- La formación por precipitación química de  $\gamma-MnO_2$ . El permanganato es un oxidante suficientemente fuerte para oxidar el  $Mn^{2+}$  a  $MnO_2$  de acuerdo con las reacciones (7), (10), (11) y (12).

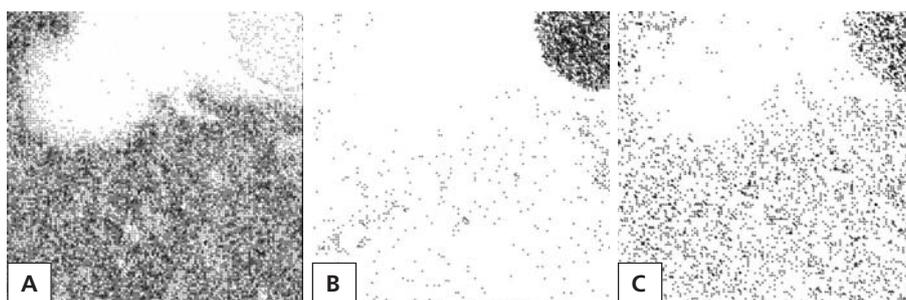


Estas reacciones son consistentes con lo que se plantea. En química analítica se plantea que un pequeño exceso de permanganato en el punto final de la titulación es suficiente para dar origen a la precipitación de algo de  $\gamma-MnO_2$ <sup>[22]</sup>; y el dióxido de manganeso formado cataliza la reducción del permanganato.

El  $\gamma-MnO_2$  se produce en el seno del electrolito y en consecuencia no tendría un efecto directo en la corrosión del ánodo PbCaSn. Sin embargo, contribuye al volumen de "borra anódica" de manera significativa. Este óxido de manganeso ha sido sintetizado y caracterizado para su uso en baterías<sup>[23-25]</sup>.

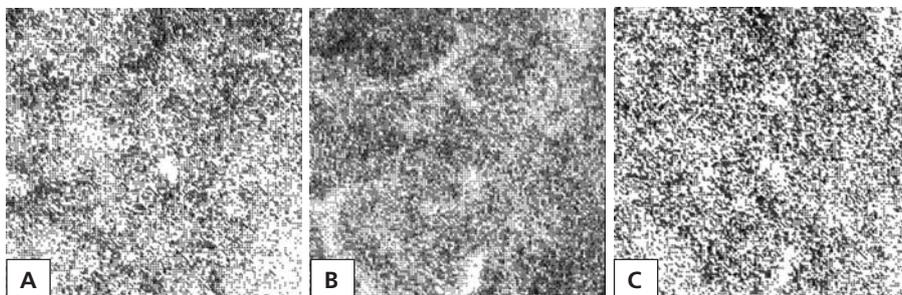
En consecuencia, se verifica experimentalmente la existencia de un mecanismo complejo para la formación de compuestos de manganeso.

Cuando se incorporó  $Fe^{2+}$ , como reductor, se observó lo siguiente en el ánodo: i) la formación de  $PbSO_4$  en la capa de óxidos, ii) la homogenización de la capa de  $MnOOH$ .



**Figura 6.** Mapping del depósito producido por electrolisis a 2 V de un electrolito con 0,7 g/l de  $Mn^{2+}$  durante 3 h; A) plomo, B) manganeso y C) oxígeno

*Figure 6. Mapping analysis of the precipitate generated after electrolysis of an electrolyte having 0.7 g/l of  $Mn^{2+}$ : A) lead, B) manganese and C) oxygen.*

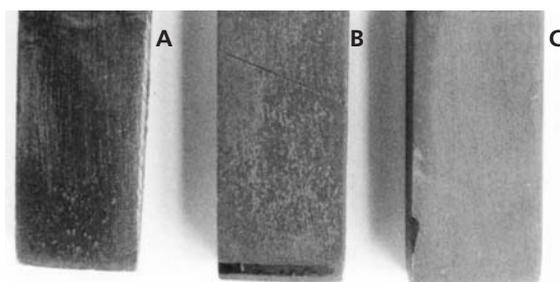


**Figura 7.** Mapping de la superficie del ánodo después de la electrólisis de un electrolito que contenía iones de hierro y manganeso; A) plomo, B) manganeso y C) oxígeno.

*Figure 7. Anode surface mapping analysis after electrolysis of an electrolyte having iron and manganese: A) lead, B) manganese and C) oxygen.*

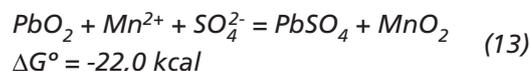
El barrido químico de la superficie del electrodo, mostrado en las figuras 6 y 7, muestra, a través de puntos negros, la concentración de plomo (A), manganeso (B) y oxígeno (C). La comparación de estas figuras muestra que el ión ferroso permite una mejor distribución del compuesto amorfo de manganeso sobre el ánodo. La menor abundancia de manganeso (reflejada por una menor intensidad del pico del manganeso en el análisis EPMA), en estos compuestos, estaría asociada a la reducción del  $Mn^{3+}$  (reacción (5)). La mejor distribución incide sobre la apariencia física del ánodo como se puede apreciar en la figura 8.

Las reacciones (1) y (2) promueven una elevada concentración de  $Mn^{2+}$  en el seno de la solución y, con ello, en la interfase, que en contacto con sitios emergentes de óxidos de plomo, llevaría a la formación de  $PbSO_4$  y  $MnO_2$  (que promueve la homogeneidad de la capa de  $MnOOH$  formada y, por otro lado, la disolución del  $PbO_2$ ) según la siguiente reacción:



**Figura 8.** Vista de la superficie del ánodos después de la electrolisis de 3 h de duración; A) en ausencia de impurezas, B) 0,7 g/l  $Mn^{2+}$ , C) 0,7 g/l  $Mn^{2+}$  + 4 g/l  $Fe^{2+}$ .

*Figure 8. View of the anode surface after electrolysis for 3 h; A) with no impurities, B) with 0.7 g/l of  $Mn^{2+}$ , C) 0.7 g/l of  $Mn^{2+}$  + 4 g/l of  $Fe^{2+}$ .*



Se ha podido observar que el  $PbSO_4$  en la superficie del ánodo, se desprende por la ac-

ción erosiva del oxígeno gaseoso generado por la oxidación del agua, pasando a formar parte de la llamada "borra anódica".

## CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de esta investigación son:

- En el ánodo PbCaSn, sobre los óxidos de plomo se forma el MnOOH amorfo. Su formación electroquímica requiere la existencia de  $Mn^{3+}$ .
- La transformación en el tiempo del MnOOH en  $\epsilon$ - $MnO_2$  ocurre con la participación del ión  $MnO_4^-$ .
- La existencia de  $MnO_4^-$  y  $Mn^{2+}$  produce la precipitación química de  $\gamma$ - $MnO_2$  en el seno del electrolito.
- Se validó un mecanismo combinado electroquímico-químico, para la formación de compuestos de manganeso en presencia de un ánodo PbCaSn en electrolitos ácidos.
- La "borra anódica" está constituida por óxidos y sulfato de plomo, y los óxidos de manganeso del tipo  $\epsilon$  y  $\gamma$ .
- La presencia del ión  $Fe^{2+}$  en el electrolito, inhibe la formación de  $MnO_2$  y promueve la formación de  $PbSO_4$  en la "borra anódica".

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Profesor Jean Luc Delplancke, colaboradores y personal técnico de las Universidades: Libre de Bruselas (Bélgica), Concepción (Chile) y Arturo Prat (Chile), por su apoyo en el desarrollo del trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

- [1] R. SPERLINE, Y. SONG, E. MA Y H. FREISER, *Hydrometallurgy* 50 (1998) 1-21.
- [2] C. CHENG, C. HUGHES, K. BARNARD Y K. LARCOMBE, *Hydrometallurgy* 58 (2000) 135-150.
- [3] L. FARIAS, A. REGHEZZA Y J. VERGARA, *A. Sutulov Memorial Volume, Vol. II*, Eds. I. Wilkomirsky, M. Sánchez y C. Hecker, Universidad de Concepción, Concepción-Chile, 1994, pp. 137-162.
- [4] D. SHAW, D. DREISINGER, D. READETT Y T. LANCASTER, *Proc. Copper 99 Int. Conf., Electrefining and Electrowinning of Copper, Vol. III*, 1999, p. 653-669.
- [5] M. GHAEMI, Z. BIGLARI Y L. BINDER, *J. Power Sourc.* 102 (2001) 29-34.
- [6] J. IPINZA Y J.P. IBÁÑEZ: *I Cong. Macroreg. de Metalurgia, I COMMET-2003*, Tacna, Perú, 2003.
- [7] J. IPINZA, J.P. IBÁÑEZ, F. VERGARA Y A. PAGLIERO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 13-20.
- [8] K. RAVINDRAN, L. HEERMAN Y L. VAN SIMAEYS, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 83-90.
- [9] S. BODOARDO, J. BRENET, M. MAJA Y P. SPINELLI, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1.999-2.004.
- [10] S. DONNE, G. LAWRENCE Y D. SWINKELS, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2.954-2.960.
- [11] A. PAGLIERO, F. VERGARA, J. IPINZA Y J. DELPLANCKE, *II Encuentro Minero del Cono Sur de América, VII Encuentro Minero de Tarapacá*, Eds. J.P. Ibáñez, E.Patiño, X. Veloso, Iquique, Chile, 2001, pp. I-123-I-132.
- [12] F. VERGARA, A. PAGLIERO Y J. IPINZA, *IBEROMET VI, Ciencia y Tecnología de los Materiales*, Eds. J.M. Guilemany y F. Vivas, Barcelona, España, 2000.
- [13] J. IPINZA, J.P. IBÁÑEZ, F. VERGARA Y A. PAGLIERO: *5th Int. Symp. Hydrometallurgy, 2003*, Eds. C. Young *et al.*, Volume 2, 1267, TMS-EPD, Vancouver, Canada, 2003.
- [14] B. MONAHOV, D. PAVLOV, *J. Electrochem.* 23 (1993) 1.244-1.250.
- [15] P. MATTESCO, N. BUI, P. SIMON, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1977) 443-449.
- [16] T. OHZUKU Y T. HIRAI, *Proc. Symp. Manganese dioxide electrode theory and practice for electrochemical applications*, Eds. B. Schumm, R. Middaugh, M. Grotheer y J. Hunter, Vol. 85-4, 1985, pp. 141-157.
- [17] P. RUETSCHI, *Proc. Symposium Manganese dioxide electrode theory and practice for electrochemical applications*, Eds. B. Schumm, R. Middaugh, M. Grotheer y J. Hunter, Vol. 85-4, 1985, pp. 112-139.
- [18] C. ANDRADE, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2004
- [19] P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* (1976) 495-500.
- [20] H. FINKLEA, *Semiconductor Electrodes*, Department of Chemistry, West Virginia University, Ed. Elsevier, Morgantown, WV 26506, EE.UU., 1988.
- [21] N. SATO, Tesis Doctoral, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 1998.
- [22] D. SKOOG, D. WEST, F. HOLLER, *Química analítica*, Ed. Mc Graw-Hill, Sexta Edición, 1999, p. 312-315.
- [23] J. KOSHIBA Y S. NISHIZAWA, *Electrochemistry of manganese dioxide and manganese dioxide batteries on Japan*, V.2, p.85, Eds. K. Takahashi, S. Yoshizawa y A. Kozawa, published by the US Branch Office of the Electrochemical Soc. Of Japan, Cleveland, 1981.
- [24] D. FIEDLER, J. BESENHARD Y M. FOCKEN, *J. Power Sourc.* 69 (1997) 157-160.
- [25] A. LE GAL, S. SARCIAUX, A. VERBAERE, Y. PIFFARD Y D. GUYOMARD, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 945-952