

# DESARROLLO DE UN SENSOR SÓLIDO DE $\text{MnO}_2$ PARA MEDIR pH

Carnevali, Cecilia; Pérez, Héctor; Berardo, Liliana

INTI Procesos Superficiales

ceciliac@inti.gov.ar

## INTRODUCCIÓN

En la evaluación de la corrosividad ambiental de los metales intervienen varios parámetros físicos y químicos, entre ellos, el pH de la solución en contacto con el material. La utilización de electrodos de vidrio para la medición de pH en procesos y sistemas industriales presenta limitaciones debido a su fragilidad mecánica, alto costo, inestabilidad térmica y la necesidad de acondicionamiento previo al uso.

En el presente trabajo se investiga la utilización de materiales sensibles a la concentración protónica para la fabricación de sensores de pH no convencionales en estado sólido, robustos, económicos y estables en tiempos prolongados, aún en contacto permanente con el electrolito.

Para ello se trabajó con distintos materiales metálicos recubiertos con óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), compuesto sensible a la concentración protónica. El ( $\text{MnO}_2$ ) superficial se obtuvo utilizando distintas técnicas de síntesis.

## OBJETIVO

- Preparación de sensores de pH no convencionales de  $\text{MnO}_2$ .
- Evaluación de la sensibilidad y la estabilidad de los sensores.

## DESCRIPCIÓN

El dióxido de manganeso es un compuesto que posee variadas formas cristalinas, tiene un desempeño electroquímico aceptable tanto en medio ácido como básico, es abundante en la naturaleza, de bajo costo y amigable con el medio ambiente.

El  $\text{MnO}_2$  puede ser muy útil como material sensible al pH. Existe bibliografía que confirma que los potenciales de electrodos fabricados con  $\text{MnO}_2$  son funciones lineales del pH. Se han desarrollado diferentes técnicas de preparación de  $\text{MnO}_2$  sobre una superficie metálica para este fin.

En este trabajo se utilizaron dos métodos de fabricación: a) electroformación de una película de  $\text{MnO}_2$  a potencial constante sobre electrodos de grafito y de acero inoxidable, partiendo de una solución de  $\text{MnSO}_4$  en medio ácido; y b) deposición de Mn(s) sobre una superficie de acero inoxidable a partir de una solución de  $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , seguida de una oxidación electroquímica de la película, en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El proceso de deposición está controlado por dos fenómenos: el de nucleación y el de crecimiento de cristales. Los parámetros que influyen en la formación de los cristales son la densidad de corriente, la concentración de Mn en la solución, la temperatura, el pH y la presencia de impurezas. Es esencial tener estos parámetros controlados para que no interfieran en la preparación del recubrimiento.

Los procesos de deposición, oxidación y las mediciones electroquímicas para caracterizar la película se efectuaron con un potenciostato/galvanostato marca Gamry, modelo Reference 600.

A continuación se detallan las técnicas utilizadas para obtener la película de óxido de manganeso:

### **1. Electrodeposición potenciostática**

En una celda convencional de vidrio de tres electrodos, con un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, conectado al resto de la celda a través de un capilar de Luggin, se llevó a cabo la deposición sobre electrodos de grafito y de acero inoxidable AISI 316, utilizando una solución 0,001M  $\text{MnSO}_4 + 0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$  como electrolito de trabajo.

Los electrodos fueron previamente pulidos, lavados y ultrasonificados en agua desionizada, luego con alcohol y, por último, enjuagados con la solución con la que se realiza la deposición.

El potencial conveniente para la electrodeposición de  $\text{MnO}_2$  fue seleccionado a partir de una voltametría cíclica. El valor elegido fue 1,21 V para ambos electrodos metálicos.

### **2. Depósito de Mn sobre acero inoxidable y posterior oxidación a $\text{MnO}_2$**

El manganeso es el metal menos noble que puede ser electrodepositado a partir de soluciones acuosas, a escala técnica. Es posible sólo en soluciones neutras o ácidas, si los potenciales son inferiores a -1,4 V (vs Ag/AgCl).

Se utilizó una solución 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M MnSO}_4$ , pH=5, ajustado con el agregado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a 10 °C.

Utilizando la misma celda que en la Técnica 1 y un electrodo de acero inoxidable, previamente pulido y ultrasonificado, se trazó una curva de polarización catódica, para seleccionar el potencial de electrodeposición potenciostática de manganeso. Obtenido el depósito metálico,

se oxidó a  $\text{MnO}_2$  por polarización anódica dinámica a velocidad constante.

La caracterización superficial de la película obtenida se efectuó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips, modelo 505, su composición química se analizó cualitativamente por Difracción de Rayos X (DRX) y semicuantitativamente por Fluorescencia de Rayos X (FRX), en el Laboratorio de Especies Cristalinas del Centro INTI-Química.

Los estudios de FRX indicaron sólo la presencia de Mn y los de DRX revelaron que la película depositada es  $\text{MnO}_2$ , de naturaleza cristalina.

La película de óxido de manganeso depositado mediante la Técnica 1 sobre un electrodo de grafito estudiada con MEB mostró ser continua, con un espesor aceptable; no se observó grafito expuesto. El análisis simultáneo con microsonda dispersiva en energía (EDAX) detectó sólo Mn y O.

El comportamiento electroquímico de los óxidos de manganeso electroformados sobre los diferentes sustratos fue estudiado en soluciones alcalinas, utilizando técnicas de polarización lineal y voltametría cíclica.

Se analizó su estabilidad en el tiempo en soluciones "buffer" neutras y alcalinas, observando una relación lineal del potencial de los electrodos en función del pH, con una variación de las pendientes asociada a las diferentes técnicas de síntesis empleadas.

Para analizar la evolución del potencial en función del tiempo y del pH, se sumergieron los electrodos en soluciones de pH 7; 8; 9; 9,6; 11 y 12, sucesivamente, durante 10 días en cada solución, midiendo diariamente el pH con un pHmetro convencional y el potencial vs. Ag/AgCl, con un potencióstato/galvanostato marca AUTOLAB, modelo 302N.

Las soluciones "buffer" fueron preparadas según procedimientos del Handbook of Chemistry and Physics 69th Ed. 1988-1989.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos con los electrodos de  $\text{MnO}_2$  electrodepositados sobre acero inoxidable mediante la Técnica 1, son dispersos y presentan un bajo coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ).

La respuesta potenciométrica en función del pH de los electrodos de  $\text{MnO}_2$  sobre acero inoxidable desarrollados a partir de la Técnica 2 y de los electrodos de grafito obtenidos mediante la Técnica 1, se representan en la Figura 1.

Según datos bibliográficos, la pendiente en pH básicos es de  $-59 \text{ mV/pH}$  (a 298 K). El valor obtenido experimentalmente para los electrodos de  $\text{MnO}_2$  sobre grafito, es  $-75,4$

$\text{mV/pH}$  y para los electrodos de  $\text{MnO}_2$  sobre acero inoxidable es  $-53,9 \text{ mV/pH}$ . Si bien la pendiente obtenida con estos últimos se asemeja más a la de la bibliografía, los resultados son más dispersos y tienen menor coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) que los obtenidos con los electrodos  $\text{MnO}_2$  sobre grafito. Esto se asocia a propiedades de la película formada de  $\text{MnO}_2$ , obteniendo mejores resultados con los electrodos de  $\text{MnO}_2$  sobre grafito.

Es muy importante, para la reproductibilidad de los resultados, el control de los parámetros operativos.

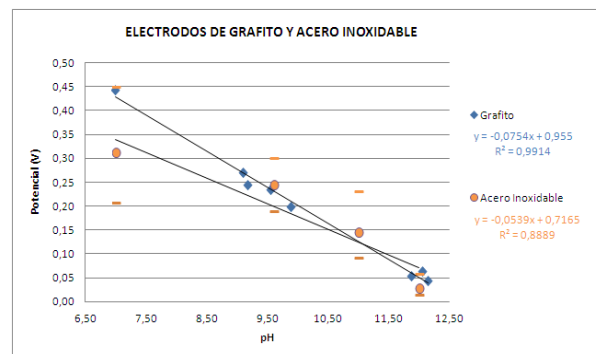


Figura 1: Comparación entre electrodos de  $\text{MnO}_2$  sobre grafito (Técnica 1) y sobre acero inoxidable (Técnica 2)

## CONCLUSIONES

De los electrodos desarrollados, el electrodo de grafito con una película de  $\text{MnO}_2$  electroformada potencióstáticamente, es el que presenta mejor comportamiento como sensor de pH en estado sólido.

## BIBLIOGRAFIA

- "Active mass analysis on thin films of electrodeposited manganese dioxide for electrochemical capacitors"; Electrochimica Acta, Volume 87(1) 2013, p. 133-139.
- "Effect of electrodeposition conditions on the electrochemical capacitive behavior of synthesized manganese oxide electrodes", Banafsheh Babakhani, Douglas G. Ivey; Journal of Power Sources. Volume 196 (24), December 2011, p. 10762–10774.
- "Manganese electrodeposition - A literature review", Jianming Lu, David Dreisinger, Thomas Glück; Hydrometallurgy. Volume 141, January 2014, p. 105-116.
- "Pseudocapacitive characteristics of manganese oxide anodized from manganese coating electrodeposited from aqueous solution". Ya Chen, Jia-Wei Wang, Xi-Chang Shi, Bai-Zhen Chen; Electrochimica Acta. Volume 109 (30) 2013, p. 678-683.