



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

"Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas"

Que para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias de la Ingeniería.

Presenta.

Ing. Genaro Emmanuel Camacho Castillo

G16070525

CVU: 961030

Director de Tesis

Dr. Ulises Páramo García

CVU: 37227

Co-director de Tesis

Dr. Javier Guzmán Pantoja



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **14/Marzo/2025**

Oficio No. U11.009/2025
ASUNTO: Autorización de Impresión

C. GENARO EMMANUEL CAMACHO CASTILLO
No. DE CONTROL G16070525
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR. JAVIER GUZMÁN PANTOJA
VOCAL :	DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SUPLENTE:	DR. JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA

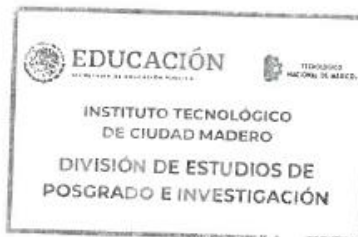
Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"RECUPERACIÓN DE SALES DE LITIO POR ELECTRODIÁLISIS
UTILIZANDO MEMBRANAS MODIFICADAS"**

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®


RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



RECIBI:

 19 de Marzo de 2025

ccp. Archivo
RCG/NRV/jar



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx
www.cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS.

En agradecimiento a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el programa de becas del que fui beneficiario durante la Maestría.

Al Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (TecNM-ITCM) por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto por facilitar el uso de equipos e instalaciones y albergar a personas sumamente capaces y valiosas para la realización de este y muchos otros proyectos.

A Dr. Ulises Páramo García mi director de tesis por todo su apoyo brindado, su orientación fue crucial en el desarrollo de este proyecto y su estilo de dirección una gran herramienta de aprendizaje, agradeciendo el esfuerzo en su trabajo y tiempo dedicado así mismo al Dr. Javier Guzmán Pantoja, co-director del presente trabajo, quien a pesar de la distancia brindó una perspectiva objetiva y completa que ayudó a este proyecto a mantenerse en el camino y llegar a buen puerto.

Al Comité Tutorial Dra. Ana Lidia Martínez Salazar y al Dr. Javier González Barbosa, por sus consejos y orientación oportunos en momentos en los que el proyecto parecía abrumador.

A los docentes que me iniciaron en este nuevo nivel de estudio por abrir mi perspectiva del conocimiento, me recordaron que aún en este nivel todavía queda mucho por delante y en muchas otras direcciones: Dr. Pedro M. García Vite, Dra. Guadalupe Castilla, Dr. Juan Frausto Solís y a la Dra. Lucila Morales. Muchas gracias.

A mis compañeros y amistades que me acompañaron a lo largo de este viaje, comenzando con literalmente el grupo que me acompañó al campus 3 durante la mayor parte de la maestría Briseyda del Angel, Robert Villanueva, Sandy Martínez y Armando Balboa. También a mis compañeras de generación Diana Ventura y Elisa Padrón, así como a las amistades que formé durante este periodo Hebe Smith, Dalia Vázquez, Daniela del Ángel, Alejandra, Martha, Rebeca y Lucero. Especialmente gracias a Armando Balboa pues desde incluso antes de ser un estudiante de Maestría cuando era un residente, me apoyó de manera que no esperaba y que no es común ver, así mismo a su esposa Sandy pues especialmente ellos fueron un gran apoyo académico y personal. A mis amigas y amigos fuera de la universidad, Jael Hernández, Rosa Alanís, Mariana Acosta, Mariel Merino, Angel Sánchez, Daniel García y a aquellos que no nombré. A mi familia por estar ahí como siempre, atravesando las subidas y bajadas propias de la vida, muchas gracias a todos.

Resumen

El litio es un recurso clave en la transición hacia energías sostenibles, especialmente debido a su uso en baterías para dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. La creciente demanda de litio, impulsada por el avance de las tecnologías de almacenamiento energético, ha generado la necesidad de métodos eficientes y sostenibles para su recuperación, tanto de fuentes naturales como de baterías desechadas. México, con sus ricos yacimientos de litio, se encuentra en una posición estratégica para implementar tecnologías que optimicen su recuperación y aprovechen el recurso de manera sustentable.

Esta investigación se enfoca en la recuperación de litio mediante electrodiálisis, utilizando membranas de intercambio catiónico modificadas. Se incorporó polianilina, un polímero conductor, y litio en la estructura de las membranas para mejorar su selectividad hacia los iones de litio. La sinergia entre polianilina y litio busca optimizar la afinidad de la membrana por el litio, aumentando la eficiencia del proceso y mejorando la recuperación desde fuentes secundarias, como baterías desechadas.

Este trabajo de tesis contribuye al diseño y optimización de membranas para la recuperación de litio, alineándose con los principios de la economía circular. Los resultados obtenidos proporcionan información clave sobre el desempeño de membranas modificadas en procesos de separación iónica, ofreciendo una alternativa viable para la recuperación de litio y contribuyendo a la reducción del impacto ambiental asociado con la explotación de fuentes primarias.

Abstract.

Lithium is a critical resource in the transition toward sustainable energy, particularly due to its application in batteries for electronic devices and electric vehicles. The increasing demand for lithium, driven by technological advancements in energy storage, has created the need for more efficient and sustainable methods to recover it, both from natural sources and from batteries that have reached the end of their useful life. Mexico, with its rich lithium deposits, is strategically positioned to implement technologies that optimize lithium recovery and promote its sustainable use.

This research focuses on lithium recovery through electrodialysis, employing modified cation exchange membranes. Polyaniline, a conductive polymer, was incorporated along with lithium into the membrane structure to enhance its selectivity for lithium ions. The synergy between polyaniline and lithium was expected to improve the membrane's affinity for lithium, thereby increasing process efficiency and recovery rates from secondary sources such as spent batteries.

This work contributes to the design and optimization of membranes for lithium recovery, aligning with the principles of a circular economy. The results obtained provide critical insights into the performance of modified membranes in ionic separation processes, offering a viable alternative for lithium recovery while reducing the environmental impact associated with the exploitation of primary sources.

Índice de contenidos.

AGRADECIMIENTOS.	iv
Resumen.....	v
Abstract.	v
Índice de contenidos.	vi
Capítulo 1. Introducción.	11
1.1 Planteamiento del problema.....	11
1.2 Objetivos.	11
1.3. Hipótesis.	11
1.4. Justificación.	11
Capítulo 2. Marco teórico.	12
Introducción.	12
2.1 El litio.....	14
2.1.1 Propiedades físicas y químicas del litio.	14
2.2 Procesos de Recuperación del Litio.....	16
Fuentes convencionales de litio:	16
Fuentes Secundarias: Reciclaje de baterías como fuente secundaria clave.	16
2.3 Baterías.	18
2.3.1 Clasificación de Baterías de Iones de Litio.....	18
2.3.2 Procesos de Recuperación de Litio desde Baterías de Reciclaje	19
2.3.3 Impacto del Reciclaje en el Futuro del Litio.....	19
2.4. Principios de funcionamiento.	20
2.4.1 Membranas.....	20
2.4.2 Electrodialisis.....	27
2.5 Mecanismo de polimerización de anilina.	29
2.6 Transferencia de Masa y Fenómenos Electrodinámicos en Membranas	30
2.6.1 Principios de Transferencia de Masa.	31
2.6.2 Principios y fenómenos electroquímicos.	40
2.7 Análisis de los fenómenos de transporte asociados al presente caso.	54
2.8 Ecuación de Nernst-Einstein.....	61
2.9 Desarrollo de propuesta de modificación de la membrana.	63
2.10 Ecuación de Cottrell.....	64

Capítulo 3. Antecedentes	66
3.1. Relevancia estratégica y económica del litio.	66
3.2. Importancia de las técnicas de recuperación de litio secundario en el desarrollo de la economía circular.....	66
3.2.1 Avances en Tecnologías de Extracción:	68
3.2.3. Panorama actual de la investigación en la recuperación de litio.	69
Capítulo 4. Metodología y experimentación.....	71
4.1 Obtención de la muestra.....	71
4.1.1 Desmantelamiento de la batería.	72
4.2 Modificación de membranas.....	74
4.3 Definición de condiciones de experimentación.	75
4.4 Configuración de la celda.	76
4.5 Caracterización.	77
4.5.1. Voltametría de barrido lineal.....	77
4.6. Estimaciones respectivas a la transferencia de masa.	78
4.6.1 Relación Teórica (Ecuación de Nernst-Einstein):	79
4.6.2. Concentración de litio en las muestras post-electrodiálisis.	82
4.6.3. Modelo de transferencia de masa.....	86
4.6.4. Ecuación de Cottrell.....	91
Capítulo 5. Resultados y discusión.	96
Introducción.	96
5.1 Pruebas preliminares.....	97
5.1.1 Material de la membrana.	97
5.3. Cronoamperometría.	101
5.4. Electrodiálisis.....	104
5.5. Caracterización.	114
5.2.1 Microscopía de barrido electrónico.	114
5.2.2 Voltametría de Barrido Lineal (VBL).	120
5.6. Parámetros calculados.....	123
5.7. Discusión de resultados.....	124
5.7.1. Perspectiva General.	124
Capítulo 6. Conclusiones.	133
Referencias.....	135

Índice de figuras.

Figura 1. Celda básica con alimentación y electrodos.....	27
Figura 2. Celda sometida a una diferencia de potencial.	28
Figura 3. Celda con arreglos de membranas.	28
Figura 4. Generación de flujos de concentrado y desmineralizado.....	29
Figura 5. Celda propuesta para el proceso de electrodiálisis.....	29
Figura 6. Fase de oxidación anódica.	30
Figura 7. Fase de acoplamiento de radicales.	30
Figura 8. Fase de propagación de polianilina.....	30
Figura 9. Fase estabilización y formación del polímero semiconductor.	30
Figura 10. Forma molecular propuesta.....	63
Figura 11. Estructura del proyecto de tesis.	71
Figura 12. Desarmado de la carcasa que contiene las baterías.	72
Figura 13. Separación de los componentes principales de la batería para su clasificación.	72
Figura 14. Diagrama de configuración de la celda.	76
Figura 15. Cronoamperograma de modificación de las muestras M4 y M6.	101
Figura 16. Cronoamperograma de modificación de las muestras M10 y M12.	103
Figura 17. Cronoamperograma de ED-01.	105
Figura 18. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-01.....	106
Figura 19. Cronoamperograma de ED-02.....	107
Figura 20. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-02.....	107
Figura 21. Cronoamperograma de ED-03.....	108
Figura 22. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-03.....	108
Figura 23. Cronoamperograma de ED-04.....	110
Figura 24. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-04.....	110
Figura 25. Cronoamperograma de ED-05.....	111
Figura 26. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-05.....	111

Figura 27. Cronoamperograma de ED-06.....	112
Figura 28. Grafica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-06.....	112
Figura 29. Datos de construcción de la curva de calibración.	120
Figura 30. Curva de calibración con curva de ajuste.	120
Figura 31. Muestra problema.	121
Figura 32. VBL de la celda receptora de ED-01, borosilicato,.....	121
Figura 33. VBL de la celda receptora de ED02, borosilicato-PAni.....	121
Figura 34. VBL de la celda receptora de ED-03, borosilicato-PAni-Li.....	121
Figura 35. VBL de la celda receptora de ED-04, Nafion.....	122
Figura 36. VBL de la celda receptora de ED-05, Nafion-PAni	122
Figura 37. VBL de la celda receptora de ED-06, Nafion-PAni-Li.....	122
Figura 38. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED01, borosilicato sin modificar.....	126
Figura 39. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED02, borosilicato-PAni.....	127
Figura 40. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED03, borosilicato-PAni-Li....	127
Figura 41. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED04, Nafion.....	128
Figura 42. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED05, Nafion-PAni.....	128
Figura 43. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría ED06, Nafion-PAni-Li.....	129

Índice tablas.

Tabla 1. Consenso de cargas.	12
Tabla 2. Procesos de recuperación de litio a partir de distintas fuentes.....	17
Tabla 3. Descripción del sistema.	54
Tabla 4. Condiciones de modificación preliminares.	75
Tabla 5. Condiciones de modificación.	75
Tabla 6. Condiciones de electrodiálisis.	76
Tabla 7. Concentraciones de las soluciones patrón.	77
Tabla 8. Parámetros de voltametría de barrido lineal.	78

Tabla 9. Nomenclatura de las muestras.	97
Tabla 10. Materiales evaluados en las pruebas preliminares. PF: Papel filtro. TFE: Tetrafluoretileno. FMB.....	97
Tabla 11. Materiales modificados en las pruebas preliminares.....	98
Tabla 12. Condiciones iniciales propuestas para la modificación.	98
Tabla 13. Corrientes finales para electrodiálisis (valores absolutos).....	113
Tabla 14. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato sin utilizar (M1) y utilizada en electrodiálisis (M2)	117
Tabla 15. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato-PAni sin utilizar (M5) y utilizada en electrodiálisis (M4).	118
Tabla 16. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato-PAni sin utilizar (M3) y utilizada en electrodiálisis (M4).	119
Tabla 17. Concentraciones estimadas en la celda receptora.....	123
Tabla 18. Coeficiente de difusión obtenidos por Ec. Cottrell.....	126
Tabla 19. Parámetros de transferencia de masa obtenidos por Ec. Nernst-Einstein.....	129
Tabla 20. Porcentaje de cambio en selectividad con relación al número de transporte entre los materiales modificados.....	130
Tabla 21. Parámetros de transferencia de masa obtenidos por Ec. Nernst-Planck.....	131

Capítulo 1. Introducción.

1.1 Planteamiento del problema.

El litio, es un material clave en la industria energética actual y juega un papel crucial de cara al futuro, por lo que el aprovechamiento de dicho metal es de vital importancia, aunque la explotación de este recurso de primer uso es importante, es tan o incluso más importante a largo plazo la recuperación de este metal desde de las aplicaciones al finalizar su vida útil, es decir, la recuperación de litio de baterías de desecho. La electrodiálisis es una técnica electroquímica que permite separar a través de la aplicación de una diferencia de potencial, sales en iones y a través de medios de filtración, separar estos selectivamente. El componente clave para esta tarea es la membrana de intercambio catiónico y sus propiedades determinan, entre otras cosas, su selectividad.

En el caso de las membranas que son fabricadas para ser selectivas pueden ser de costo elevado, lo que limita aplicaciones industriales. Además, de ser mercados super especializados ya que no es una técnica que se use comúnmente. Siendo las membranas de intercambio catiónico selectivas a litio una limitante para la técnica.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general:

- Estudiar la separación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas comerciales modificadas.

1.2.2 Objetivos específicos:

- Desarrollar una metodología para la obtención un licor enriquecido en litio a partir de baterías.
- Evaluación y modificación de membranas de intercambio catiónico.
- Aplicar membranas selectivas a electrodiálisis para la separación de litio.
- Desarrollar un modelo de transferencia de masa que se ajuste al sistema.

1.3. Hipótesis.

1.3.2 Hipótesis alternativa:

- Las membranas modificadas mejoran significativamente la transferencia de iones de litio.
- La PANi y el litio incorporado en la membrana aumenta la eficiencia de separación de litio.

1.4. Justificación.

El desarrollo de tecnologías para la recuperación de litio a partir de baterías usadas es crucial para el futuro energético de nuestro país. Este avance no solo contribuye a la sostenibilidad y reducción del impacto ambiental, sino que también fortalece la independencia energética y apoya el crecimiento económico. Dado que el litio es un recurso estratégico en la transición hacia energías limpias, su recuperación eficiente es esencial para asegurar un suministro continuo y aprovechar las oportunidades que ofrece el mercado global de baterías y energías renovables.

Capítulo 2. Marco teórico.

Introducción.

En los últimos años, el uso del litio ha aumentado significativamente debido al auge de la industria de vehículos eléctricos y la creciente demanda de dispositivos electrónicos portátiles. En este contexto, el aprovechamiento de las reservas de litio en México es crucial para el futuro. Para lograrlo, se requiere de propuestas nacionales de investigación y desarrollo. Su extracción es un desafío debido a que se encuentra en minerales cuyo proceso de extracción tiene un impacto ambiental intensivo, y en concentraciones tan pequeñas en la mayoría de las salmueras y agua de mar que resulta inviable su obtención a gran escala. Aunque existen lugares en el mundo donde el litio es más abundante, es necesario abordar la recuperación del litio como un recurso circular y desarrollar tecnologías para extraer el litio de fuentes más abundantes. Para este efecto, las tecnologías actualmente en uso consisten en dos grandes grupos, los procesos térmicos y los de membrana. En ambos, se presentan diferentes técnicas, con sus características, ventajas y desventajas. Principalmente en el aspecto energético y ambiental.

De los procesos existentes, se aborda en los procesos de membranas una técnica electroquímica denominada electrodialisis. Que consiste, a grandes rasgos, en la separación de las sales en una solución en los iones que la conforman. Debido a la fuerza aplicada por una diferencia de potencial entre los electrodos, entre los cuales se encuentra una serie de membranas alternadas entre aniónicas, con grupos iónicamente positivos, y catiónicas, con grupos iónicos negativos. Este proceso se explicará de manera más detallada en el marco teórico.

Tiene aplicación principalmente en desalinización y desmineralización, en las cuales a través de la técnica se obtienen flujos de agua desmineralizada o desalinizada como producto, mientras como subproducto se obtiene una salmuera con alta concentración de sales. A diferencia de estas aplicaciones, cuando se trata de obtención de litio el objetivo es el opuesto. Es decir, se busca a partir de una alimentación con concentración dada de litio, como producto, un efluente con una concentración de litio mayor a la inicial.

En comparación con otros procesos de membrana, la electrodialisis reversible se presenta como una técnica electroquímica de bajo costo energético y selectiva para ciertos iones, que permite concentrar el litio en una salmuera. Por la naturaleza del proceso, las membranas juegan un papel fundamental, sin embargo, dado que la membrana aniónica naturalmente repele los cationes por ser de carga positiva, la catiónica que es de carga opuesta, se encarga de la selección de los iones de interés. Para esclarecer el contexto cuando se habla de las cargas, en este trabajo a través de la Tabla 1 se establece el consenso de cargas en este trabajo.

Tabla 1. Consenso de cargas.

Carga	Iones	Membranas	Grupos activos	Electrodo
+	Catión	Membrana intercambio aniónico (MIA)	Positivos (no relevantes para este trabajo)	Ánodo
-	Anión	Membrana intercambio catiónico (MIC)	(-SO ₃ ⁻), (-SO ₃ H), etc.	Cátodo

Las membranas son estructuras delgadas que separan diferentes componentes de un sistema y permiten el flujo selectivo de sustancias entre ellas. En general, las membranas de intercambio iónico son barreras para el movimiento de iones y moléculas cargadas eléctricamente, pero pueden permitir el paso selectivo de moléculas neutras [1] o de un determinado cuerpo según las propiedades de la membrana como iones cargados positiva o negativamente. Estas membranas contienen grupos funcionales positivos o negativos, que interactúan con los iones de carga opuesta en la solución acuosa y los retienen. La carga y densidad de los grupos funcionales de la membrana determinan su selectividad iónica y su capacidad de intercambio iónico. Las membranas de intercambio iónico se utilizan en procesos de separación y purificación de soluciones acuosas que contienen iones, como en la producción de agua desmineralizada, la eliminación de contaminantes iónicos y la recuperación de metales de soluciones acuosas [2].

Es en este punto donde se identifica un área de oportunidad en el incrementar la selectividad de las membranas en la aplicación de obtención de litio mediante electrodiálisis lo que conlleva un estudio de los fenómenos de transferencia de masa, que se ven afectados por múltiples factores como la concentración, la competencia entre cationes, etc. Para ello, se planteó modificar la membrana catiónica, mediante la incorporación de polímeros conductores, que por su naturaleza y la del proceso, puede llegar a ser especialmente interesante, además del dopaje con litio en la misma. La metodología propuesta parte de artículos como el de Falina et al. [3] en el que se estudia la permeación y selectividad de membranas catiónicas o de intercambio catiónico con el polímero mencionado, y otros en los que hacen uso de óxidos de litio ($\text{Li-Mn}_2\text{-O}_4$ o Li-Ti-O_2) para modificar una membrana y aumentar su selectividad hacia el litio [4], qué, aunque no tienen la misma aplicación que la del presente trabajo, sus fundamentos son extrapolables al mismo.

Este trabajo se enfocó en desarrollar una modificación de la membrana catiónica que permita mejorar su desempeño en la electrodiálisis en aplicación de recuperación de litio a partir de baterías usadas de dispositivos móviles.

2.1 El litio.

Descubierto en 1817 por Johan August Arfvedson al estudiar minerales como la petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) aunque no pudo aislarlo en forma metálica lo identificó como un nuevo elemento. Inicialmente el litio tuvo aplicaciones médicas, algunas en las que actualmente se sabe no tiene efectos significativos como en el tratamiento de gota y otros en los que incluso actualmente prevalece su uso como en la psiquiatría para el tratamiento del trastorno bipolar. Posteriormente en los años setenta se empezaron las aplicaciones en baterías que siguen vigentes actualmente, aunque no en la misma forma química. A partir de los años noventa se generalizó su uso en baterías y se le conoce como la etapa de comercialización. Es hasta la entrada del nuevo milenio que comenzó el auge de las baterías de litio en aplicaciones de dispositivos móviles, especialmente aquellos de uso general como computadoras y dispositivos de comunicación, no es sino a partir de 2010 que se ubica el llamado "boom" del litio. Tras la proliferación de los dispositivos inteligentes y la masificación de su uso en todo el mundo. Además de la creciente industria de los vehículos eléctricos.

2.1.1 Propiedades físicas y químicas del litio.

El litio, tercer elemento en la tabla periódica, se encuentra en el grupo 1, siendo este un metal alcalino, el metal elemental más simple y ligero, tiene una valencia de (+1), por lo que se trata de un ion monovalente y al igual que los metales pertenecientes al grupo 1 es extremadamente reactivo, siendo encontrado en la naturaleza siempre unido a otros elementos formando compuestos típicamente hidrosolubles, por lo cual están presentes en el agua de mar y depósitos salinos [5]. Es el metal con radio atómico más pequeño, siendo de entre 150 – 156 picómetros (pm) [5], el sodio con un radio atómico de 154 – 157 pm [8, 9], sería el siguiente metal en tamaño. Esta misma relación entre la electronegatividad de Pauling de ambos elementos hace que en ambos aspectos, el sodio sea el mayor competidor en cuanto a la selectividad usando el radio atómico y la carga.

Otras propiedades químicas.

Número atómico: El litio tiene un número atómico de 3, lo que significa que tiene tres protones en su núcleo.

Peso atómico: Su peso atómico es aproximadamente 6.941 g/mol, basado en la escala en que el carbono-12 tiene una masa de 12. Su ligereza es crucial en la fabricación de baterías de alta capacidad que necesitan ser compactas y ligeras, especialmente en dispositivos portátiles y vehículos eléctricos. El bajo peso del litio reduce la masa total de las baterías y mejora la eficiencia del peso en aplicaciones móviles [8].

Densidad: El litio tiene una densidad de alrededor de 0.534 g/cm³, lo que lo convierte en el metal más liviano.

Punto de fusión: El punto de fusión del litio es de aproximadamente 180.5°C, lo que es relativamente bajo en comparación con otros metales.

Conductividad eléctrica y térmica: El litio es un excelente conductor tanto de electricidad como de calor, una propiedad clave para su uso en baterías. Su conductividad térmica es de alrededor de 85 W/m·K y su resistividad eléctrica es baja, lo que facilita el flujo de corriente eléctrica.

Configuración electrónica: La configuración electrónica del litio es $1s^2 2s^1$, lo que significa que tiene un electrón en su capa de valencia, haciéndolo altamente reactivo.

Características de aplicación energética.

Las propiedades del litio que lo hacen ideal para su uso en baterías incluyen su alta densidad de energía, bajo peso atómico, capacidad de carga rápida, y estabilidad química. A continuación, se resumen estas características aplicables a baterías según los artículos revisados:

Alta densidad de energía.

El litio tiene una de las mayores densidades de energía entre los metales, lo que significa que puede almacenar más energía por unidad de peso. Esta es una de las principales razones por las que se utiliza en baterías de iones de litio. La densidad de energía típica para baterías de litio-ion es de aproximadamente 150-250 Wh/kg, lo que permite que dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos funcionen durante largos períodos sin recarga [9].

Alta Capacidad de Carga y Descarga.

Las baterías de iones de litio son conocidas por su alta capacidad de carga rápida y su capacidad para entregar energía de manera eficiente. Esto se debe a la capacidad del ion litio para moverse rápidamente entre los electrodos durante los procesos de carga y descarga, sin sufrir una degradación significativa [10]. La capacidad de carga rápida es crucial en aplicaciones como los vehículos eléctricos, donde los tiempos de recarga cortos son un requisito esencial [10].

Amplio Rango de Ciclos de Vida.

Las baterías de iones de litio tienen un ciclo de vida largo en comparación con otras tecnologías de baterías, con la capacidad de soportar miles de ciclos de carga y descarga antes de que su capacidad disminuya significativamente. Esto se debe a la estabilidad electroquímica del litio y a su baja propensión a formar dendritas, que pueden dañar las baterías.

Estabilidad y Seguridad Relativa.

Aunque el litio es altamente reactivo en su forma pura, cuando se emplea en baterías como parte de una batería de estado sólido o iones de litio, su uso es más seguro gracias a la estabilidad de los compuestos que se forman. Las tecnologías modernas de batería han desarrollado soluciones para mitigar los riesgos de inflamabilidad y sobrecalentamiento [11].

Baja Resistencia Interna.

El litio presenta una baja resistencia interna, lo que permite un flujo eficiente de corriente dentro de la batería y contribuye a una mejor eficiencia energética y tiempos de carga más rápidos [12].

2.2 Procesos de Recuperación del Litio.

El litio se puede obtener de diferentes fuentes, que se pueden clasificar en dos grupos: fuentes sólidas y fuentes líquidas. Actualmente, el recurso más abundante pertenece al segundo grupo, donde las salmueras y el agua de mar son la principal fuente de litio. Le siguen las rocas duras, la hectorita y finalmente las salmueras geotermales [13].

La minería de litio no es renovable y puede ser ambientalmente costosa, por lo que extraer litio de salmueras se vuelve crucial para el desarrollo sostenible de esta industria a largo plazo [14]. Para extraer litio de estas fuentes pueden emplearse distintos procesos, debido a la composición de las salmueras y la naturaleza del litio, su obtención es posible por medio de procesos que tienen generalmente aplicación en la desalinización.

Por sus propiedades les permiten participar en reacciones electroquímicas con una alta velocidad y eficiencia, las cuales son propiedades deseables en aplicaciones como lo son las baterías. Es por esta baja densidad, pero alta densidad energética que es adecuado para almacenar energía.

Existen diferentes métodos de obtención del litio según la fuente de origen de este, entre ellos algunos son expresados en la Tabla 2. Estas son diferentes opciones a grandes rasgos, ya que cada una es más bien una categoría en la que se puede ahondar.

Fuentes convencionales de litio:

1. **Salmueras:** En estos depósitos, el litio se extrae mediante evaporación solar y procesos químicos para producir carbonato de litio (Li_2CO_3), que luego puede transformarse en hidróxido de litio (LiOH) [15].
2. **Minerales duros:** Principalmente se encuentran en depósitos de espodumena, que requieren procesamiento fisicoquímico intensivo para extraer litio [15].

Fuentes no convencionales de litio:

1. **Salmueras no convencionales:** Incluyen salmueras geotérmicas y de campos petrolíferos, que representan un 29% de los recursos no convencionales globales.
2. **Otros tipos de roca y arcillas:** Algunos depósitos no convencionales incluyen arcillas como la hectorita, así como depósitos de minerales como el zinnwaldita y los residuos de estaño y boro.

Fuentes Secundarias: Reciclaje de baterías como fuente secundaria clave.

Por otro lado, las fuentes secundarias son todas aquellas que involucran la recuperación de litio a partir de aplicaciones de fuentes primarias, por ejemplo, el reciclaje de baterías. Esta fuente es importante y en lo que respecta al autor debería ser desarrollada en paralelo al desarrollo de técnicas de obtención de litio de fuentes primarias ya que las fuentes secundarias ayudan a disminuir la dependencia de las primarias y además constituyen un avance hacia una economía circular.

Tabla 2. Procesos de recuperación de litio a partir de distintas fuentes [13].

Método	Mecanismo	Fuente acuosa	Madurez tecnológica	Ref.
Ósmosis inversa	Presión osmótica	Salmuera de lagos, o geotermal	Escala completa	[11, 12].
Nanofiltración	Impedimento estérico y exclusión de Donnan	Agua de mar/salmuera de lagos, o geotermal	Escala completa	[13–16]
Membrana líquida soportada	Transporte selectivo de iones por solvente impregnado en la membrana	Agua de mar/salmuera geotermal	Etapa laboratorio	[22]
Membrana con iones impresos	Adsorción selectiva de iones por quelatación	Agua de mar/salmuera geotermal	Etapa laboratorio	[18, 19]
Membrana de tamiz iónico	adsorción selectiva de iones por intercalado	Agua de mar/salmuera geotermal	Etapa laboratorio	[20–22]
Destilación cristalización de membrana	Gradiente de presión de vapor generado a través de una membrana hidrofóbica	Agua de mar/salmuera de lagos, o geotermal	Escala piloto	[23–25]
Electrodialisis selectiva	Diferencia de potencial eléctrico como fuerza impulsora para los iones móviles	Agua de mar/salmuera de lagos, o geotermal	Escala piloto	[26–33]
Desionización de membrana de intercambio permeable selectivo capacitivo	Adsorción electrostática	Agua de mar/salmuera de lagos, o geotermal	Etapa laboratorio	[12, 34, 35]

2.3 Baterías.

Las baterías de iones de litio (LIB) están compuestas por diferentes materiales que permiten un ciclo eficiente de carga y descarga a través del movimiento de los iones de litio entre el ánodo y el cátodo. La composición típica incluye:

Ánodo: Usualmente compuesto de grafito, conocido por su capacidad para intercalar iones de litio. En algunos casos se pueden usar materiales alternativos como **litio titanio (LTO)**, que mejora la seguridad y el ciclo de vida de la batería [41]

Cátodo: Se usan varias combinaciones de metales, siendo los más comunes:

Óxido de cobalto de litio (LCO), con alta capacidad energética pero costoso y menos estable a altas temperaturas.

Óxido de níquel, cobalto y manganeso (NCM), que ofrece un equilibrio entre costo, estabilidad y capacidad energética [41], [42].

Óxido de fosfato de hierro y litio (LFP), altamente estable y con larga vida útil, aunque con menor densidad de energía [43], [44].

Óxido de manganeso (LMO), con buena estabilidad térmica y menor costo, pero menor capacidad energética [41].

Electrolito: El electrolito convencionalmente utilizado en las LIB es una mezcla de carbonatos orgánicos (carbonato de etileno, carbonato de dimetilo) junto con sales de litio como **LiPF₆** [42], [45]. Sin embargo, se está investigando el uso de electrolitos sólidos para mejorar la seguridad y la densidad de energía [46].

2.3.1 Clasificación de Baterías de Iones de Litio

Las baterías de iones de litio se pueden clasificar de acuerdo con la química del cátodo y el ánodo, así como por sus aplicaciones:

Según la química del cátodo [42], [44], [45]:

- **LCO (Óxido de litio-cobalto, siglas del inglés: lithium cobalt oxide):** Alta capacidad energética, pero costoso y menos seguro a altas temperaturas.
- **NCM (Óxido de níquel cobalto manganeso, siglas del inglés: nickel cobalt manganese oxide):** Popular en vehículos eléctricos debido a su equilibrio entre capacidad, seguridad y costo.
- **LFP (Fosfato de litio hierro, siglas del inglés; lithium iron phosphate):** Seguro y con larga vida útil, aunque su densidad de energía es más baja.

Según la aplicación:

- **Dispositivos electrónicos portátiles:** Se utilizan cátodos de alta densidad energética como LCO.
- **Vehículos eléctricos:** Las baterías de NCM y NCA son las más utilizadas debido a su balance entre capacidad y seguridad.

2.3.2 Procesos de Recuperación de Litio desde Baterías de Reciclaje

El reciclaje de baterías de iones de litio es esencial para reducir la dependencia en la extracción de litio de fuentes naturales como las salmueras y las minas. Los métodos de recuperación se centran en separar y purificar los materiales del cátodo y electrolito, especialmente el litio, que es el componente más valioso.

- **Electrodiálisis:** Este método ha demostrado ser efectivo para la recuperación selectiva de litio desde materiales de cátodo como LiCoO_2 , LiFePO_4 y NCM. La electrodiálisis puede extraer litio en soluciones acuosas derivadas del desecho de baterías, evitando la coprecipitación de otros metales como el cobalto y níquel [45], [46].
- **Membranas Nanofiltrantes:** Se han utilizado para recuperar litio de salmueras y residuos líquidos generados durante el reciclaje de baterías, proporcionando una alternativa más económica en comparación con métodos piro e hidrometalúrgicos tradicionales [45], [46]. Estas membranas permiten la separación efectiva de iones de litio de impurezas presentes en los electrolitos y materiales de cátodo.
- **Proceso de Electromembrana:** Utilizado en combinación con intercambiadores de iones, este proceso es eficaz para concentrar soluciones de litio y reducir las pérdidas de litio durante el reciclaje. Este método es particularmente útil para obtener hidróxido de litio de grado batería, que es un precursor clave para la producción de cátodos de alto rendimiento [47].

2.3.3 Impacto del Reciclaje en el Futuro del Litio

El reciclaje de baterías de iones de litio es crucial para mitigar el impacto ambiental asociado a la extracción de litio de fuentes primarias. Según estudios recientes, la implementación de procesos como la **electrodiálisis**, junto con el tratamiento adecuado de los residuos de cátodo y electrolito, puede recuperar una gran cantidad de litio de alta pureza, que puede ser reutilizado en la fabricación de nuevas baterías. Además, la posibilidad de desarrollar procesos híbridos que combinen técnicas piro e hidrometalúrgicas aumenta la eficiencia del reciclaje y reduce los costos [45], [47].

La composición de las baterías de iones de litio, su clasificación por tipos de cátodo y sus aplicaciones varían significativamente, pero todas dependen del litio como un recurso clave. El reciclaje eficiente de baterías de litio mediante procesos como la **electrodiálisis** y la **nanofiltración** ofrece una vía prometedora para recuperar litio y otros metales valiosos de los desechos de baterías. Esto no solo ayuda a satisfacer la creciente demanda de litio, sino que también promueve la sostenibilidad en la cadena de suministro de baterías de alta tecnología.

¿Por qué el cátodo es considerado el electrodo de interés?

En una batería de ion litio, durante la descarga, el litio se desplaza del ánodo hacia el cátodo a través del electrolito. Durante este proceso, los iones de litio se insertan en la estructura del material del cátodo. Entonces, en una batería descargada, la mayor cantidad de litio se encuentra en el cátodo.

Durante la carga, la corriente eléctrica se invierte, y los iones de litio se desplazan desde el cátodo hacia el ánodo, donde se insertan en la estructura del material del ánodo. Por lo tanto, en una batería cargada, la mayor cantidad de litio se encuentra en el ánodo.

En una batería de ion litio descargada, la mayor cantidad de litio está en el cátodo, mientras que, en una batería cargada, la mayor cantidad de litio está en el ánodo.

2.4. Principios de funcionamiento.

Electrodiálisis y Membranas de Intercambio Iónico

En la electrodiálisis, la fuerza impulsora principal es la fuerza eléctrica, que mueve los iones a través de las membranas de intercambio iónico (MIC). Debido a la distribución de cargas en el material de la membrana y a la aplicación de un potencial eléctrico, las moléculas del fluido se disocian en iones con diferentes cargas. Es esta diferencia de cargas y el potencial aplicado lo que genera el movimiento de los iones.

Los aniones que se generan durante la operación de electrodiálisis son conocidos como co-iones. Dependiendo de su carga y de las propiedades de la matriz polimérica de la membrana, los co-iones pueden ser más o menos repelidos. Este principio da lugar a la selectividad de la membrana: si la membrana repele a los aniones, entonces permite el paso de los cationes. Además de la selectividad por carga, las membranas también discriminan por tamaño de ion, permitiendo el paso únicamente de aquellos iones cuyo tamaño es igual o menor que el diámetro de los "poros" de la membrana que están en contacto con la solución.

2.4.1 Membranas.

Antes de profundizar en el estudio de las membranas de intercambio iónico, es necesario definir lo que es una membrana. Una membrana es una barrera semipermeable que permite el paso de ciertas especies mientras restringe el de otras. Las características de cada membrana definen su selectividad y el mecanismo por el cual se discrimina entre las especies contenidas en el fluido.

En las membranas convencionales, el transporte de las especies a través de la membrana está impulsado por una fuerza impulsora. Estas fuerzas incluyen la diferencia de presión, diferencia de concentración, fuerza química, difusión térmica y diferencia de potencial eléctrico.

Por otro lado, las membranas de intercambio iónico, aunque son similares a las membranas convencionales en cuanto a su estructura básica, presentan una característica distintiva: la carga eléctrica de los materiales juega un papel crucial en el transporte de masa [48]. En este tipo de membranas, la fuerza impulsora esencial es la diferencia de potencial eléctrico, lo que las hace fundamentales en aplicaciones donde se requiere el transporte selectivo de iones.

Los procesos de membrana pueden clasificarse según la fuerza que impulsa el transporte de masa [49]. Estos procesos se pueden dividir en tres grupos principales:

Procesos impulsados por la diferencia de presión: En estos procesos, la relación entre el tamaño de los poros de la membrana y la presión aplicada es crucial [50].

Procesos impulsados por la diferencia de concentración: En estos casos, factores como el peso molecular y el tipo de membrana juegan un papel determinante.

Procesos impulsados por la fuerza eléctrica (diferencia de potencial eléctrico): Dentro de este grupo, existen varios tipos de comportamiento dependiendo del fenómeno de transferencia de masa con respecto al potencial aplicado.

Entre los procesos eléctricos, destaca el uso de una diferencia de potencial aplicada en una celda electroquímica, que provoca la separación de las sales en sus respectivos iones, atrayéndolos hacia los electrodos de carga opuesta. Este fenómeno genera una corriente y se aplica en procesos como la electrodiálisis y la deionización capacitiva de membrana, que serán los principales temas de estudio en este trabajo. En estos casos, la relación entre la corriente y el potencial aplicado sigue la ley de Ohm.

Un segundo tipo de procesos eléctricos involucra una reacción electroquímica, donde se generan nuevas especies. Este tipo de reacción se utiliza en la producción de productos como cloro en el proceso cloro-alcalino, aunque no será el enfoque de este trabajo. Por último, existe un tercer tipo de procesos donde se convierte energía química en energía eléctrica [48]. En este trabajo, nos concentraremos en el primer tipo de proceso, relacionado con la electrodiálisis.

Clasificación de las Membranas de Intercambio Iónico

Las membranas de intercambio iónico, tanto las catiónicas (MIC) como las aniónicas (MIA), se clasifican en ácidas o básicas, y en fuertes o débiles, dependiendo del grado de disociación de sus grupos cargados en una solución acuosa. Las membranas ácidas fuertes contienen grupos ácido sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) como grupos cargados, lo que resulta en una fuerte repulsión de los aniones. Este comportamiento es clave en la selección de la membrana adecuada para diversas aplicaciones.

Propiedades Deseadas de las Membranas de Intercambio Iónico

Las propiedades más importantes de las membranas de intercambio iónico para procesos como la electrodiálisis incluyen:

- Alta permeabilidad y selectividad.
- Baja resistencia eléctrica.
- Buena estabilidad mecánica y estructural.
- Alta estabilidad química, lo que asegura su durabilidad en condiciones operativas difíciles [48].

Tipos de membranas de intercambio iónico.

Existen diferentes tipos de membranas de intercambio iónico dependiendo de la técnica para la que serán utilizadas. Pero en cuanto a funcionamiento las membranas se dividen en tres tipos, membranas de intercambio catiónico, de intercambio aniónico y membranas bipolares.

Existen varios tipos de membranas de intercambio iónico (MIIs) que se diferencian por su estructura, funcionalidad y el tipo de iones que permiten pasar. Estas membranas son cruciales en aplicaciones como la electrodiálisis, la desalinización y la remoción selectiva de iones, y su clasificación se basa principalmente en los grupos funcionales que contienen y las propiedades fisicoquímicas que exhiben.

Membranas de Intercambio Catiónico (MIC)

Las membranas de intercambio catiónico (MIC) contienen grupos cargados negativamente que atraen y permiten el paso de cationes (iones con carga positiva) mientras que repelen los aniones (iones con carga negativa). Estas membranas se utilizan ampliamente en la electrodiálisis para la separación de sales, y su selectividad depende del tamaño de los iones, la carga y el potencial aplicado. Dentro de las MIC se encuentran diferentes tipos, como las membranas ácidas fuertes (que contienen grupos sulfónicos) y las membranas ácidas débiles (que contienen grupos carboxílicos) [48], [51].

Un ejemplo de aplicación de las MIC es el uso de membranas especializadas para el particionado selectivo entre iones divalentes y monovalentes en soluciones binarias de sales. Las membranas exhiben un comportamiento de partición controlado por las propiedades de los grupos de carga fija y el tamaño de los contraiones. Este tipo de membranas es crucial para aplicaciones donde la discriminación entre iones divalentes como el calcio (Ca^{2+}) y los monovalentes como el sodio (Na^+) es esencial [51].

Membranas de Intercambio Aniónico (MIA)

Las membranas de intercambio aniónico (MIA) contienen grupos cargados positivamente que permiten el paso de aniones y repelen los cationes. Estas membranas se utilizan en la producción de hidróxido de sodio (NaOH) o en la desalinización por electrodiálisis. Un ejemplo relevante es su uso combinado con membranas bipolares para producir ácidos y bases a partir de sales, un proceso que se utiliza ampliamente en la industria química [52].

Membranas Bipolares

Las membranas bipolares son un tipo especializado de IEM que combina una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico. Estas membranas permiten la disociación de agua en protones (H^+) y iones hidroxilo (OH^-) bajo la influencia de un campo eléctrico. Se utilizan en procesos como la producción de ácidos y bases en el proceso de electrodiálisis con membrana bipolar (BMED) [48].

Un ejemplo de uso de las membranas bipolares es la remineralización de permeados de ósmosis inversa, donde se combinan con resinas de intercambio iónico para equilibrar la dureza del agua mediante la recuperación selectiva de iones como el calcio y el magnesio [52].

Resinas de Intercambio Iónico y su Combinación con Membranas Bipolares

Además de las membranas, las resinas de intercambio iónico juegan un papel importante en procesos híbridos donde se combinan con membranas bipolares para separar y remineralizar soluciones acuosas. Las resinas pueden ser ácidas fuertes o débiles, dependiendo de su capacidad para intercambiar iones de manera eficiente. Estas resinas suelen usarse en procesos de equilibrio de sorción y cinética de transferencia de masa para seleccionar preferentemente iones divalentes sobre monovalentes [52].

Materiales y composición de las membranas.

Los materiales de las membranas de intercambio iónico (MICs) juegan un papel crucial en sus aplicaciones, ya que las propiedades fisicoquímicas de estos materiales determinan la eficiencia de separación iónica, la estabilidad mecánica y química, así como la selectividad iónica. A continuación, se presenta una descripción de los materiales más comunes utilizados en diferentes tipos de membranas de intercambio iónico, vinculando sus propiedades con sus funciones.

Membranas de Intercambio Catiónico (MIC)

Las MIC están hechas generalmente de polímeros fluorados o hidrocarburos que contienen grupos cargados negativamente, como los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3^-$) o carboxílicos ($-\text{COOH}$). Estos materiales confieren a las MIC la capacidad de permitir el paso de cationes mientras repelen aniones.

Materiales basados en fluoro polímeros (como Nafion): Las MIC de fluoro polímeros, como Nafion, son muy utilizadas debido a su excelente estabilidad química y térmica, lo que las hace ideales para aplicaciones en condiciones agresivas. La estructura del Nafion consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) con grupos sulfónicos que actúan como sitios de intercambio catiónico, proporcionando alta conductividad iónica y baja resistencia eléctrica [48], [51].

Membranas de intercambio catiónico de hidrocarburos: Este tipo de membranas, que utiliza polímeros como el poliestireno sulfonado, también tiene buenos niveles de conductividad iónica, aunque pueden ser menos estables en ambientes extremos en comparación con los fluoro polímeros. Estas membranas son más baratas de producir y se utilizan en aplicaciones menos demandantes en términos de resistencia química [48].

Propiedades clave:

Alta selectividad catiónica: Los grupos sulfónicos o carboxílicos permiten un paso eficiente de cationes como el Na^+ , K^+ o Li^+ .

Estabilidad química: Los fluoro polímeros proporcionan alta estabilidad en ambientes agresivos (altas temperaturas, ácidos fuertes).

Baja resistencia eléctrica: Los grupos funcionales de intercambio facilitan la conducción iónica a través de la membrana [48].

2. Membranas de Intercambio Aniónico (MIA)

Las MIA utilizan materiales cargados positivamente para atraer y transportar aniones como Cl^- o SO_4^{2-} . Al igual que las MIC, las MIA pueden estar compuestas de polímeros fluorados o de hidrocarburos, con modificaciones para agregar grupos funcionales como aminas cuaternarias.

Materiales basados en polímeros de hidrocarburos: Las membranas de intercambio aniónico hechas de polietileno o polipropileno modificados con grupos aminas cuaternarias (NR_4^+) permiten un transporte eficiente de aniones. Estos materiales son más fáciles de producir en comparación con los fluoro polímeros, aunque pueden ser menos resistentes a la degradación química [48], [52].

Materiales de fluoro polímeros modificados: Aunque menos comunes que sus equivalentes catiónicos, algunas MIA utilizan polímeros fluorados modificados con aminas cuaternarias para mejorar la estabilidad química en aplicaciones donde se utilizan bases fuertes o se necesita alta resistencia térmica [48].

Propiedades clave:

Selectividad aniónica: Las aminas cuaternarias atraen y transportan aniones.

Estabilidad química y térmica: Los fluoro polímeros modificados con aminas proporcionan estabilidad en aplicaciones que involucran soluciones alcalinas fuertes [52].

3. Membranas Bipolares

Las membranas bipolares combinan una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico, lo que permite la disociación del agua en protones (H^+) y iones hidroxilo (OH^-). Estas membranas suelen estar compuestas por materiales híbridos que combinan polímeros fluorados con hidrocarburos modificados.

Materiales híbridos: Se utilizan estructuras de fluoro polímeros y polímeros de hidrocarburos que soportan los grupos funcionales tanto catiónicos como aniónicos. La capa catiónica puede contener grupos sulfónicos, mientras que la capa aniónica utiliza aminas cuaternarias. Esto permite una alta eficiencia en la disociación de agua y una excelente estabilidad en un amplio rango de pH [52].

Propiedades clave:

Eficiencia de disociación del agua: La estructura bipolar permite la separación eficiente de H^+ y OH^- .

Alta estabilidad química: Los materiales híbridos son altamente resistentes a condiciones ácidas y alcalinas [48].

4. Resinas de Intercambio Iónico

Las resinas de intercambio iónico se utilizan comúnmente en combinación con las membranas bipolares para procesos de mineralización o separación selectiva. Las resinas están hechas de polímeros reticulados, como el poliestireno sulfonado, y pueden intercambiar cationes o aniones dependiendo de los grupos funcionales presentes. Su aplicación en sistemas híbridos de electrodiálisis con membrana bipolar permite una separación altamente eficiente de iones divalentes y monovalentes [52].

Propiedades clave:

Alta capacidad de intercambio: Los polímeros reticulados proporcionan una alta capacidad de intercambio iónico.

Aplicaciones híbridas: Utilizadas en combinación con membranas para mejorar la eficiencia de separación iónica [52].

Factores que afectan el desempeño de las membranas de intercambio iónico.

El rendimiento de las **membranas de intercambio iónico (MIIs)** depende de diversos factores, entre los cuales se encuentran las propiedades del material, las condiciones de operación y el tipo de iones que se desean separar. Estos factores impactan directamente en la eficiencia de separación iónica, la vida útil de la membrana y la estabilidad del proceso. A continuación, se describen los factores clave que influyen en el desempeño de las MIIs, haciendo referencia a las fuentes proporcionadas.

1. Material de la Membrana

El material de la membrana es fundamental para determinar su resistencia química, estabilidad térmica, y capacidad de intercambio iónico. Por ejemplo, las membranas basadas en polímeros fluorados como el Nafion son conocidas por su alta estabilidad en entornos agresivos y su baja resistencia eléctrica, lo que las convierte en opciones ideales para procesos de electrodiálisis en los que se requiere una alta conductividad iónica y resistencia al ensuciamiento [51], [52]. Por otro lado, las membranas basadas en hidrocarburos son más económicas, aunque ofrecen menor resistencia química y térmica, por lo que se utilizan en aplicaciones menos demandantes [48].

2. Selectividad Iónica

La selectividad iónica es crucial para la eficiencia de las membranas de intercambio catiónico y aniónico. Esta selectividad está relacionada con la capacidad de las membranas para discriminar entre diferentes iones según su carga y tamaño. Las membranas de intercambio catiónico (MIC), por ejemplo, permiten el paso de cationes como el sodio (Na^+) o el calcio (Ca^{2+}) y bloquean los aniones. Esta selectividad depende de la naturaleza de los grupos funcionales en el polímero, como los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3^-$), que repelen los aniones y permiten el paso de los cationes [48], [52].

3. Resistencia Eléctrica

La **resistencia eléctrica** de las membranas es un factor determinante en la eficiencia energética de los procesos de separación iónica, como la electrodiálisis. Las membranas con menor resistencia permiten una mayor conductividad iónica, lo que se traduce en una operación más eficiente desde el punto de vista energético. En particular, los polímeros fluorados como el Nafion presentan una baja resistencia eléctrica, lo que los hace adecuados para procesos de alta eficiencia [52].

4. Condiciones Operativas: Concentración y Temperatura

Las condiciones de operación, como la concentración de iones en la solución y la temperatura, también influyen en el rendimiento de las MICs. Un aumento en la concentración de iones generalmente mejora la conductividad de la solución, lo que reduce la resistencia total del sistema. De igual manera, una temperatura elevada incrementa la movilidad de los iones, lo que también reduce la resistencia eléctrica y mejora la eficiencia del transporte iónico a través de la membrana [53].

5. Estabilidad Química y Mecánica

La estabilidad química es esencial para garantizar que las membranas mantengan su funcionalidad en ambientes corrosivos o con fluctuaciones de pH. Las membranas basadas en polímeros fluorados, como el Nafion, exhiben una alta resistencia a ácidos fuertes y condiciones alcalinas, lo que les permite operar de manera eficiente en entornos agresivos sin degradarse. La estabilidad mecánica, por otro lado, es crucial para evitar la degradación física de la membrana durante la operación prolongada [48].

6. Ensuciamiento y Escalado

El ensuciamiento (fouling) y el escalado son problemas comunes en el uso de membranas, particularmente en procesos de larga duración. Las partículas coloidales, el biofouling y la precipitación de sales como el calcio y el magnesio pueden reducir la eficiencia de las membranas. En este contexto, el uso de membranas permselectivas o el tratamiento adecuado del agua de entrada pueden mitigar estos problemas, extendiendo la vida útil de las membranas [53].

Desafíos y mejoras en el diseño de membranas.

Los factores clave que afectan el desempeño de las MICs incluyen el material de la membrana, la selectividad iónica, la resistencia eléctrica, las condiciones operativas (concentración y temperatura), la estabilidad química y mecánica, y el control del ensuciamiento y escalado. Estos factores deben ser cuidadosamente optimizados para garantizar un rendimiento eficiente y duradero en aplicaciones como la electrodiálisis.

Uno de los principales retos en las membranas de intercambio iónico es la selectividad insuficiente entre iones de diferente valencia o tamaño, lo que limita su eficiencia en procesos como la electrodiálisis o la recuperación selectiva de litio. Por ejemplo, en aplicaciones donde es necesario separar iones divalentes como Ca^{2+} de iones monovalentes como Na^+ , las membranas

convencionales a menudo muestran un rendimiento limitado debido a la falta de selectividad controlada por tamaño o carga [51].

La resistencia eléctrica de las membranas afecta directamente la eficiencia energética de los procesos de separación iónica. Las membranas con alta resistencia incrementan los costos energéticos y reducen el rendimiento de procesos como la **electrodiálisis** [53].

Las MICs enfrentan el desafío de la degradación química cuando se operan en ambientes agresivos, como soluciones ácidas o alcalinas fuertes. Las membranas basadas en hidrocarburos suelen ser menos resistentes a estos entornos en comparación con las membranas fluoradas, lo que puede limitar su vida útil [52].

El ensuciamiento es un problema recurrente en el uso de membranas de intercambio iónico, ya que los contaminantes como coloides, sales precipitadas o biomoléculas pueden bloquear los poros de la membrana, reduciendo su eficacia y su capacidad de separación [53].

Las membranas deben mantener su integridad mecánica durante períodos prolongados de operación bajo condiciones de estrés físico y fluctuaciones de presión. Las membranas basadas en hidrocarburos o con estructuras poliméricas menos rígidas pueden ser propensas a deformarse o romperse [48].

2.4.2 Electrodiálisis.

Consiste en la aplicación de un potencial a través de electrodos, un cátodo y un ánodo, que se encuentran dentro de una pila. La pila se compone de una serie de celdas, que a su vez se conforman de membranas de intercambio iónico, catiónica y aniónica y un medio dentro del cual se encuentran disueltos los cationes y aniones de interés en forma de sales [54], como se muestra en la Figura 1. La forma más simple de esta técnica es una celda conformada por ambos electrodos y ambas membranas, llamada celda de separación de sal.

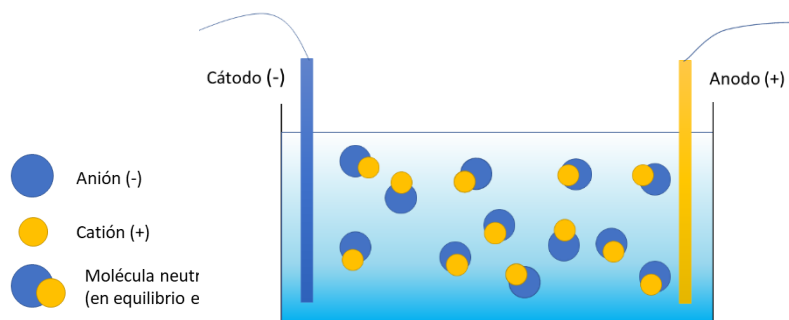


Figura 1. Celda básica con alimentación y electrodos

La separación de la sal en iones se da a través de una diferencia de potencial eléctrico (voltaje) entre los electrodos, el paso de los electrones a través de la celda generará una respuesta observable en el equipo, como resultado de la relación del voltaje entre la resistencia total del sistema [41, 42]. La diferencia de potencial provoca el rompimiento de la molécula en sus iones componentes dando paso a su migración hacia el electrodo de carga opuesta, como se muestra en la Figura 2. El arreglo de membranas, dentro de la celda es tal que los iones que son atraídos hacia el electrodo

de carga opuesta deben pasar a través de la membrana con la misma carga que el electrodo al que son atraídos, esta dejará pasar iones de su misma carga, mientras retiene a los de carga opuesta [53]. En la Figura 2 se observa como las celdas de electrodiálisis se conforman por una membrana catiónica y una aniónica, a los compartimentos que se generan entre las membranas se les llama espaciadores y al conjunto se le denomina celda. Al conjunto de celdas se denomina pila. Las celdas que contienen los electrodos se llenan con un líquido diferente de la alimentación que no contiene cloro para evitar su formación [48].

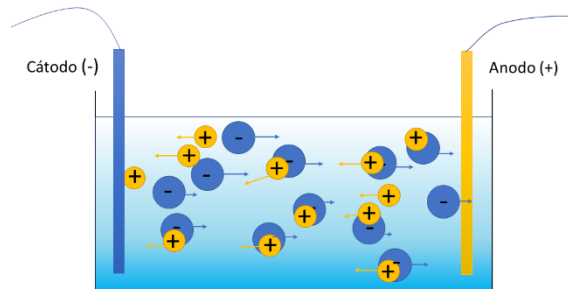


Figura 2. Celda sometida a una diferencia de potencial.

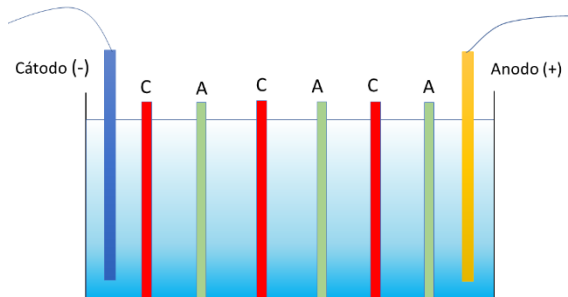


Figura 3. Celda con arreglos de membranas.

C: membrana de intercambio catiónico (-)
A: Membrana de intercambio aniónico (+)

El proceso genera a partir de un flujo de alimentación, dos flujos de salida, el de producto y el subproducto como puede apreciarse en la Figura 4. En aplicaciones de desalinización, la alimentación es agua rica en sales, generalmente cloruro de sodio, lo que da paso a un flujo desalinizado y uno concentrado, el producto y el subproducto respectivamente. En el caso de la aplicación para recuperación de litio esto es al revés, es decir, el flujo de concentrado será el producto, un flujo enriquecido en litio; mientras el desconcentrado será el subproducto del proceso, que debería ser separado de la fuente de salmuera de litio original, puesto que a largo plazo podría suponer reducir la concentración de la alimentación reduciendo su eficiencia. En la Figura 4 se muestra el proceso descrito gráficamente de manera más detallada.

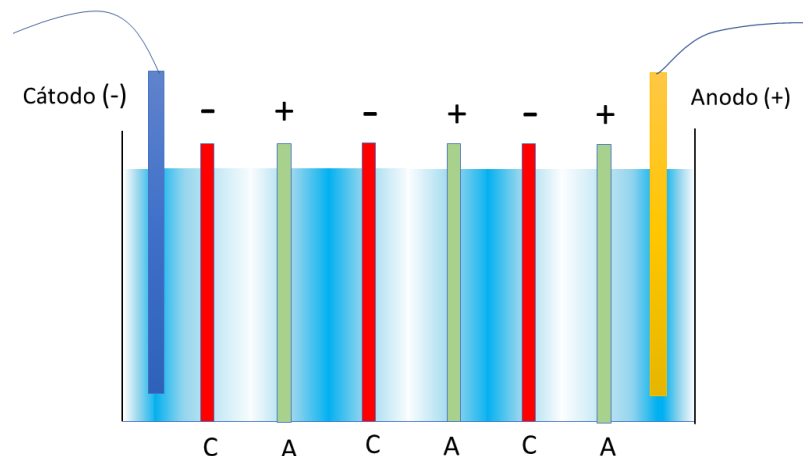


Figura 4. Generación de flujos de concentrado y desmineralizado

Para este trabajo se propone una celda compuesta únicamente por una membrana, ya que el litio durante el proceso de electrodiálisis se presenta en forma de catión, la membrana de interés es la membrana de intercambio catiónico. Por lo que la celda propuesta quedó como se expresa en la Figura 5, que consiste en una celda H que contará con una membrana de intercambio catiónico que será evaluada respecto a la obtención de litio a partir de una muestra de cátodo de batería de un dispositivo portátil.

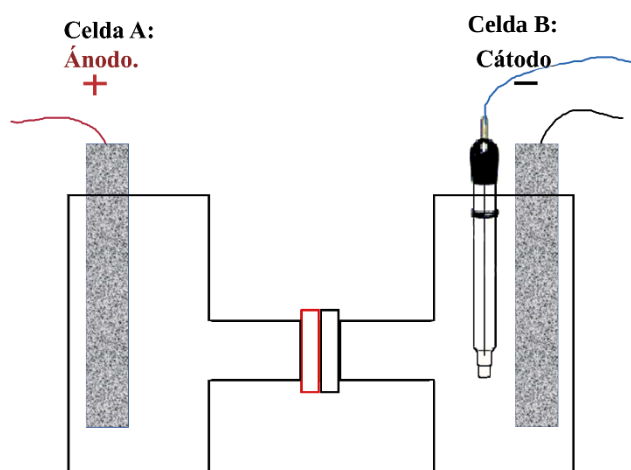


Figura 5. Celda propuesta para el proceso de electrodiálisis.

2.5 Mecanismo de polimerización de anilina.

Según el mecanismo de polimerización propuesto por Gvozdenovic et al. [55], mostrado en las siguientes figuras, existen momentos durante la polimerización de la anilina, en la que se forman oligómeros con carga positiva y negativa, la carga parcial de las moléculas causa que el acomodo molecular de la anilina forme las cadenas poliméricas a través de los enlaces del grupo amina, de carga positiva. Someter a esta molécula a condiciones de tensión eléctrica provoca el estado de oxidación anódica, es decir, el grupo amina requiere un electrón para estabilizarse. Posteriormente, más oligómeros en el mismo estado. En este mecanismo propuesto se menciona un paso donde los oligómeros entran en un estado de oxidación anódica, en la que el grupo amina NH_2 pierde un electrón y se forma un radical anódico, de carga positiva (R1-NH^{2+}). Esto a su vez provoca una

reducción en el oligómero, esta etapa intermedia solo se genera durante la aplicación del potencial y al unirse a otros oligómeros permite la estabilización de la molécula y al mismo tiempo genera las cadenas poliméricas.

Es durante este proceso de oxidación aniónica y de acoplamiento de radicales que se plantea introducir la especie catiónica litio, este obtenido de la especie LiOH o LiClO₄ que, en teoría, durante su disociación se acoplarán durante la etapa de acoplamiento de radicales a la cadena polimérica en lugar del grupo amina que esté en el estado de oxidación anódica, cuyo nombre es catión anilinio.

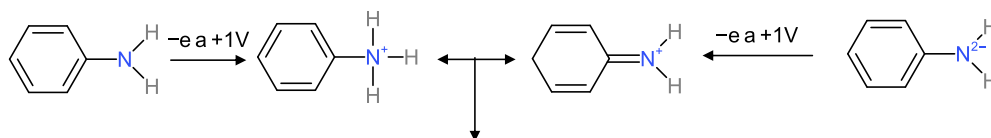


Figura 6. Fase de oxidación anódica.

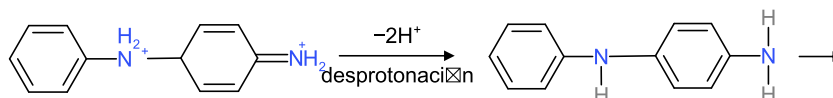


Figura 7. Fase de acoplamiento de radicales.

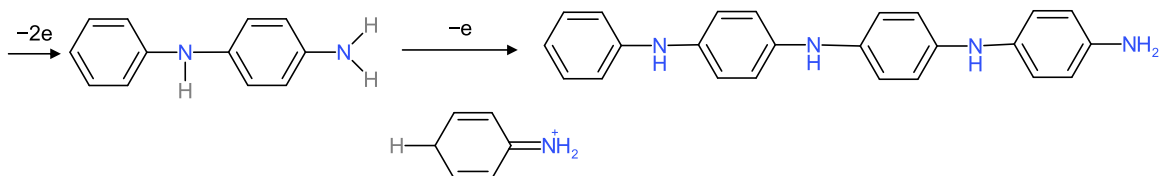


Figura 8. Fase de propagación de polianilina.

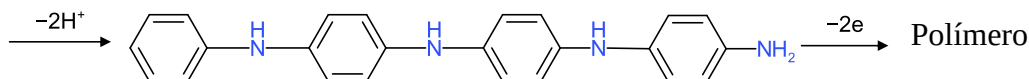


Figura 9. Fase estabilización y formación del polímero semiconductor.

2.6 Transferencia de Masa y Fenómenos Electrodinámicos en Membranas

La electrodinámica y la transferencia de masa son disciplinas que tradicionalmente se estudian por separado, pero en este trabajo se aborda electrodiálisis, qué junto a baterías y celdas de combustible, se entrelazan de manera crucial ambas disciplinas. Los fenómenos electrodinámicos involucran la interacción entre campos eléctricos y las partículas cargadas, mientras que la transferencia de masa describe cómo las especies moleculares se desplazan a través de un medio bajo diferentes fuerzas impulsoras, como gradientes de concentración o presión.

Cuando se aplica un potencial eléctrico en un sistema, se genera un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora para el movimiento de especies iónicas. Este fenómeno es central en procesos como la separación iónica mediante membranas, donde el transporte no solo depende de

las características del gradiente químico, sino también de la fuerza del campo eléctrico aplicado. Las membranas de intercambio iónico, como las utilizadas en la electrodiálisis, permiten la migración selectiva de cationes o aniones hacia sus respectivos electrodos, regulando el flujo de masa en función de la carga de las especies transportadas [56], [57].

El uso de membranas en aplicaciones electroquímicas refleja cómo los principios de la transferencia de masa se modifican al incorporar fenómenos eléctricos. Los iones en la solución responden tanto a gradientes de concentración como al campo eléctrico aplicado, lo que introduce un comportamiento complejo que involucra difusión, migración iónica y resistencia de transferencia de carga. Este tipo de sistema se ve afectado por la estructura de la membrana, las interacciones de superficie, y la eficiencia del transporte a través de la doble capa eléctrica [58], [59].

Por lo tanto, la electrodinámica aplicada a la transferencia de masa es un marco teórico indispensable para el diseño y optimización de sistemas como la recuperación de litio, las celdas de combustible y los sistemas de electrodiálisis, donde la eficiencia del transporte iónico determina el rendimiento final. En estos procesos, la comprensión simultánea de la dinámica del campo eléctrico y los mecanismos de transporte de masa permite desarrollar modelos precisos y realizar ajustes que maximizan la selectividad, eficiencia y estabilidad de los sistemas electroquímicos.

2.6.1 Principios de Transferencia de Masa.

Difusión iónica.

La difusión iónica es uno de los fenómenos principales que describe el movimiento de iones en un sistema de electrodiálisis. Se refiere al transporte de iones desde una región de alta concentración hacia una de baja concentración, impulsado por un gradiente de concentración, con el fin de alcanzar un equilibrio en el sistema.

En sistemas de membranas, la difusión iónica se describe mediante la Primera Ley de Fick, que establece que el flujo de iones J es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde:

J es el flujo de difusión (en $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$),

D es el coeficiente de difusión del ion ($\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$), y

$\frac{dC}{dx}$ es el gradiente de concentración a lo largo de la dirección x .

El coeficiente de difusión, D , varía según el ion y el medio en el que se encuentra y es fundamental para caracterizar la movilidad iónica dentro de la membrana [58], [60]. La capacidad de los iones de moverse a través de la membrana de intercambio iónico está directamente relacionada con el valor de D ; un coeficiente de difusión más alto implica que los iones pueden desplazarse más rápidamente hacia el lado de menor concentración, mejorando el transporte de masa en el sistema [61].

Difusión en membranas de intercambio iónico.

En el contexto de sistemas de electrodiálisis con membranas, la difusión de iones a través de una membrana de intercambio iónico se ve influenciada no solo por el gradiente de concentración, sino también por la carga y selectividad de la membrana. La estructura de la membrana introduce una capa límite de difusión, que limita el flujo de masa de los iones y establece un gradiente de concentración en la interfaz membrana-solución. Esta capa de difusión representa una barrera adicional que los iones deben atravesar y, a medida que se establece un gradiente de concentración en esta región, la velocidad de difusión disminuye, afectando el flujo total [62].

Importancia de la difusión en el proceso de electrodiálisis.

La difusión iónica es esencial en el proceso de electrodiálisis porque, junto con la migración impulsada por el campo eléctrico, permite el transporte eficiente de iones a través de la membrana. Durante el proceso de electrodiálisis, el gradiente de concentración se establece principalmente entre las celdas de ánodo y cátodo, lo que promueve el flujo de iones hacia el compartimiento de menor concentración [63], [64]. Sin embargo, este flujo difusivo puede verse limitado por la formación de capas límite de difusión y por la polarización de concentración, lo cual puede reducir la eficiencia de separación en el sistema [61].

Coefficiente de difusión.

Los **coeficientes de difusión** (D) son parámetros fundamentales que cuantifican la velocidad a la cual los iones se desplazan en un medio bajo el efecto de un gradiente de concentración. En el contexto de la **celda H de electrodiálisis**, el coeficiente de difusión de los iones, como los de litio, determina la rapidez con la que estos pueden moverse a través de la membrana en respuesta a diferencias de concentración y, en menor medida, bajo la influencia del campo eléctrico aplicado.

Definición y significado de los coeficientes de difusión.

El coeficiente de difusión es una medida de la movilidad de una especie química (en este caso, un ion) en un medio específico. Este valor depende de varios factores, como:

Naturaleza del ion: Los iones más pequeños y ligeros suelen tener coeficientes de difusión más altos debido a su menor resistencia al desplazarse en el medio.

Propiedades del medio: La viscosidad y la estructura del medio afectan la movilidad de los iones. En medios más viscosos la difusión es más lenta, mientras que, en medios menos viscosos, los iones pueden moverse con mayor libertad.

Temperatura: A medida que aumenta la temperatura, los iones ganan energía cinética, incrementando su movilidad y, por tanto, el coeficiente de difusión [58], [60], [65].

Ley de Fick y el coeficiente de difusión.

En sistemas de transferencia de masa, el coeficiente de difusión es clave en la Ley de Fick, la cual establece que el flujo de difusión (J) es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde:

J es el flujo de difusión en $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,

D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), y

$\frac{dC}{dx}$ es el gradiente de concentración.

Este valor de D permite predecir el flujo de partículas en función de la concentración y es crucial para diseñar sistemas de separación y optimizar la transferencia de masa en membranas [61], [64].

Coeficiente de difusión en membranas de intercambio iónico.

En el caso de membranas de intercambio iónico utilizadas en electrodiálisis, el coeficiente de difusión no solo depende de las propiedades del ion y del medio, sino también de la estructura de la membrana y de sus propiedades de selectividad iónica. Las membranas cargadas, como las de intercambio catiónico, muestran una mayor selectividad hacia ciertos iones, lo cual influye en su coeficiente de difusión efectivo dentro de la membrana. Por ejemplo, los coeficientes de difusión en el interior de las membranas suelen ser menores que en solución, debido a la estructura densa y los canales específicos que restringen el movimiento iónico [60], [61].

Importancia del coeficiente de difusión en electrodiálisis.

En sistemas de electrodiálisis, el coeficiente de difusión del ion de interés (litio en este caso) es fundamental para:

Determinar la velocidad de separación: Un coeficiente de difusión más alto permite un transporte más rápido de los iones a través de la membrana, incrementando la eficiencia del proceso.

Controlar la polarización de concentración: Cuando el transporte de masa está limitado, se forma una capa límite de difusión que afecta la eficiencia. Un coeficiente de difusión bajo puede aumentar el grosor de esta capa límite, restringiendo el flujo de masa y afectando la eficiencia de separación [63], [65].

Determinación experimental del coeficiente de difusión.

Para evaluar la eficiencia del sistema y ajustar sus parámetros, el coeficiente de difusión puede medirse experimentalmente mediante técnicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE o, por sus siglas en inglés EIS), que permite obtener el valor de D analizando la respuesta del sistema bajo ciertas condiciones de frecuencia y corriente [64].

Capa límite de difusión.

La capa límite de difusión es una región clave en el proceso de transporte de masa en sistemas de membranas, especialmente en aplicaciones de electrodiálisis. Esta capa se forma cerca de la superficie de la membrana y representa una región en la que el transporte de iones es dominado principalmente por difusión. La capa límite es esencial para entender las restricciones en el flujo de iones hacia y a través de la membrana.

Definición y características de la capa límite de difusión.

La capa límite de difusión es una zona de transición entre el medio de mayor concentración y la membrana de intercambio iónico, donde el gradiente de concentración se establece de manera predominante debido a la difusión. Esta región se caracteriza por un cambio de concentración que disminuye a medida que los iones se acercan a la superficie de la membrana. El espesor de esta capa límite, denotado como δ , puede ser pequeño, pero tiene un gran impacto en el transporte de masa total en el sistema [58], [60], [65].

Importancia en sistemas de electrodiálisis.

En sistemas de electrodiálisis, la capa límite de difusión afecta la eficiencia del transporte de iones, ya que impone una resistencia adicional al flujo de masa. Dado que el transporte en esta zona depende en gran medida del coeficiente de difusión, el gradiente de concentración establecido en esta capa determina la cantidad de iones que pueden alcanzar la superficie de la membrana y, por lo tanto, la densidad de corriente límite que el sistema puede soportar [61], [63].

Cuando el sistema opera a altas densidades de corriente, la capa límite de difusión se vuelve más importante debido a la formación de un gradiente de concentración más pronunciado. Esto puede provocar polarización de concentración, donde los iones se agotan cerca de la superficie de la membrana, limitando la eficiencia de la separación [61], [64], [65].

Ecuación de transporte en la capa límite.

La ecuación que describe el flujo de iones a través de la capa límite de difusión se basa en la Ley de Fick, con el gradiente de concentración adaptado al espesor de la capa límite:

$$J = -D \frac{C_{\text{ánodo}} - C_{\text{cátodo}}}{\delta} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde:

J es el flujo de iones ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$),

D es el coeficiente de difusión del ion,

$C_{\text{ánodo}}$, $C_{\text{cátodo}}$: son las concentraciones de iones en los lados del ánodo y cátodo de la capa límite, respectivamente, y

δ : es el espesor de la capa límite de difusión.

Factores que afectan el espesor de la capa límite.

El espesor de la capa límite de difusión, δ depende de varios factores:

Velocidad de agitación o Flujo: En sistemas con agitación o flujo forzado, la capa límite de difusión puede reducirse, disminuyendo la resistencia al transporte de masa.

Propiedades de la membrana y del ion: La interacción entre la membrana y los iones puede afectar la estructura de la capa límite, modificando el espesor efectivo para cada especie iónica.

Densidad de corriente aplicada: A mayores densidades de corriente, la capa límite se vuelve más pronunciada debido al aumento en el consumo de iones en la superficie de la membrana, lo que puede llevar a polarización de concentración [58], [65].

Impacto de la capa límite en la densidad de corriente límite.

La presencia de la capa límite impone un límite al flujo de iones que el sistema puede soportar sin polarización de concentración, conocida como densidad de corriente límite. A medida que la corriente se incrementa y se acercan al límite, el agotamiento de iones en la capa límite afecta la eficiencia de separación y puede resultar en una reducción de la corriente efectiva transportada en el sistema [61], [63].

Conclusión.

La capa límite de difusión es un fenómeno esencial en el transporte de masa a través de membranas de intercambio iónico en sistemas de electrodiálisis. Comprender y controlar el espesor de esta capa es crucial para optimizar el flujo de iones y maximizar la eficiencia de separación en la electrodiálisis.

Densidad de corriente límite.

La densidad de corriente máxima antes de que el transporte de masa se vuelva el paso limitante debido a la polarización de concentración.

La densidad de corriente límite I_{lim} es un concepto fundamental en la electrodiálisis y en sistemas de transferencia de masa controlados por membranas. Este valor representa el límite máximo de corriente que puede pasar a través del sistema antes de que el transporte de masa se vuelva el paso limitante debido a la polarización de concentración. A medida que la corriente se aproxima a I_{lim} , el gradiente de concentración cerca de la membrana se vuelve pronunciado, disminuyendo la eficiencia de la separación.

Definición y significado de la densidad de corriente límite.

La densidad de corriente límite se define como la máxima densidad de corriente en la cual el sistema puede operar de manera eficiente antes de que la concentración de iones en la capa límite de difusión (cerca de la membrana) se agote completamente, reduciendo la transferencia de masa. Cuando la corriente aplicada sobrepasa este límite, no se puede mantener el flujo de iones hacia la membrana a la misma velocidad, y el sistema experimenta una caída en la eficiencia de separación debido a la formación de una zona de concentración muy baja [58].

Ecuación de la densidad de corriente límite.

La densidad de corriente límite puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$I_{lim} = -\frac{zFDc_{i0}}{\delta} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde:

I_{lim} : es la densidad de corriente límite (A/m²),

z: es el número de carga del ion,

F: es la constante de Faraday (96485 C/mol),

D: es el coeficiente de difusión del ion en el medio (m²/s),

C_{i0} : es la concentración inicial del ion en la solución (mol/m³),

δ : es el espesor de la capa límite de difusión (m).

Esta ecuación muestra cómo la densidad de corriente límite está influenciada por la concentración inicial del ion (C_{i0}), el coeficiente de difusión (D), y el espesor de la capa límite de difusión (δ). A medida que cualquiera de estos factores cambia, el valor de I_{lim} también se ajusta, lo cual es importante para controlar el sistema [61], [65].

Factores que afectan la densidad de corriente límite.

Concentración Inicial del Ion: A mayor concentración inicial (C_{i0}), la densidad de corriente límite aumenta, ya que hay más iones disponibles para el transporte. Sin embargo, al disminuir C_{i0} , el sistema se acerca más rápido a I_{lim} limitando la eficiencia de separación.

Coeficiente de Difusión: Un coeficiente de difusión mayor (D) permite que los iones se muevan más rápidamente a través de la capa límite, elevando I_{lim} y permitiendo un transporte de masa más eficiente. Esto es crucial para optimizar la velocidad de separación en el sistema.

Espesor de la Capa Límite de Difusión: A menor espesor de la capa límite (δ), mayor es la densidad de corriente límite, ya que los iones pueden llegar a la membrana de forma más eficiente. En sistemas de electrodiálisis, se suele minimizar δ mediante agitación o flujo forzado para optimizar el transporte de masa [58], [63].

Importancia de la densidad de corriente límite en la electrodiálisis.

La densidad de corriente límite es un parámetro operativo fundamental en la electrodiálisis, ya que define el rango seguro de operación. Operar por debajo de I_{lim} asegura que el transporte de iones sea constante y eficiente, sin agotamiento en la superficie de la membrana. Cuando se excede I_{lim} , la eficiencia disminuye drásticamente debido a la polarización de concentración, generando zonas de baja concentración que limitan el transporte iónico [61], [64].

Además, alcanzar y superar I_{lim} puede llevar a efectos no deseados como el aumento en la caída de voltaje en el sistema y potenciales problemas de precipitación en la superficie de la membrana si la concentración de ciertos iones se eleva demasiado.

Mitigación de problemas relacionados con la densidad de corriente límite.

Para evitar problemas asociados a la polarización de concentración y a la densidad de corriente límite, se pueden implementar las siguientes estrategias:

Ajuste de la Concentración Inicial: Incrementar la concentración inicial de iones para evitar llegar a I_{lim} .

Control de la Capa Límite: Reducir el espesor de la capa límite (δ) mediante agitación o circulación del electrolito.

Optimización del Voltaje Aplicado: Controlar el voltaje para operar justo por debajo de I_{lim} , maximizando la eficiencia sin llegar a la polarización excesiva.

Polarización de concentración.

La polarización de concentración es un fenómeno crítico en sistemas de transferencia de masa impulsados por un campo eléctrico, como en los procesos de electrodiálisis. Ocurre cuando los iones en una solución se acumulan o se agotan cerca de la superficie de una membrana, lo que genera un cambio abrupto en la concentración de iones en esa zona y puede afectar la eficiencia del proceso de separación.

Descripción de la polarización de concentración.

En un sistema de electrodiálisis, cuando se aplica un campo eléctrico, los iones migran hacia la membrana para moverse a través de ella hacia el compartimiento de carga opuesta. Con el tiempo, los iones en las cercanías de la membrana tienden a agotarse o acumularse, lo que crea una zona de concentración alterada conocida como capa límite de concentración o capa límite de difusión. La polarización de concentración se refiere a esta situación en la que la concentración de los iones disminuye en exceso en la interfaz de la membrana en el lado de alimentación, o aumenta excesivamente en el lado de recepción [58], [60].

Efectos de la polarización de concentración.

Disminución de la eficiencia de transferencia de masa: A medida que los iones se agotan en la superficie de la membrana, el gradiente de concentración en esta área disminuye, lo que limita el flujo de iones hacia la membrana, reduciendo la eficiencia de la transferencia de masa.

Densidad de corriente límite. La polarización de concentración establece un límite en la densidad de corriente que el sistema puede soportar antes de que el transporte de masa se vuelva el paso limitante. A este límite se le llama densidad de corriente límite I_{lim} . Al alcanzar I_{lim} , cualquier aumento adicional en el voltaje no incrementará el flujo de iones, ya que los iones necesarios para el transporte simplemente no están disponibles en la interfaz [61], [65].

Formación de gradientes de concentración pronunciados. La polarización de concentración genera un gradiente de concentración muy alto en la capa límite de difusión cerca de la membrana. Este gradiente puede ser difícil de superar mediante migración y difusión en ausencia de otros mecanismos, como la convección o la agitación.

Posibles efectos indeseados. En algunos sistemas, una polarización de concentración extrema puede inducir fenómenos no deseados, como la precipitación de solutos debido a la alta concentración acumulada en la superficie de la membrana o cambios en el pH en electrodos, afectando la estabilidad del sistema.

Mecanismos para reducir la polarización de concentración.

Existen varias estrategias para mitigar los efectos de la polarización de concentración en procesos de electrodiálisis:

Agitación del electrolito: La agitación o circulación del electrolito ayuda a reducir el espesor de la capa límite de difusión, facilitando que nuevos iones lleguen a la interfaz de la membrana.

Ajuste del voltaje aplicado: Trabajar por debajo de la densidad de corriente límite permite operar en condiciones de transferencia de masa más estables, evitando la polarización excesiva.

Diseño de membranas con alta permeabilidad iónica: Las membranas con un diseño optimizado para el ion de interés pueden reducir el efecto de la polarización al facilitar un transporte más uniforme de los iones [61], [63].

Importancia de la polarización de concentración en electrodiálisis.

La polarización de concentración representa una de las principales limitaciones en la eficiencia de procesos de electrodiálisis. Entender y mitigar este fenómeno es esencial para mejorar el rendimiento de los sistemas de separación iónica y optimizar la eficiencia energética en aplicaciones industriales de electrodiálisis, donde se busca la separación eficiente de iones como el litio.

Número de transporte.

Fracción de la corriente transportada por un ion específico en la solución o la membrana, lo que afecta la selectividad y eficiencia del transporte de iones.

El número de transporte es una propiedad fundamental en sistemas de transferencia de masa y carga, como los procesos de electrodiálisis. Representa la fracción de corriente transportada por un ion específico dentro de una solución o a través de una membrana. Este valor es crucial para comprender la contribución de cada ion al flujo de corriente total y para evaluar la eficiencia de separación en sistemas de membranas de intercambio iónico.

Definición del número de transporte.

El número de transporte de un ion i (denotado como t_i) se define como la fracción de la corriente total transportada por ese ion en particular. Matemáticamente, el número de transporte puede expresarse como:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{z_i J_i}{\sum z_j J_j} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde:

t_i : es el número de transporte del ion i ,

I_i : es la corriente parcial del ion i ,

I : es la corriente total del sistema,

z_i : es la valencia (carga) del ion i ,

F : es la constante de Faraday (96485 C/mol), y

J_i : es el flujo de iones del ion i (en mol/cm²·s).

El número de transporte es adimensional y toma valores entre 0 y 1, indicando la fracción de corriente que un ion específico contribuye en el sistema [58], [60].

Importancia del número de transporte en electrodiálisis.

En sistemas de electrodiálisis, el número de transporte ayuda a determinar la eficiencia del transporte de masa a través de la membrana. Un número de transporte alto para el ion de interés (como el litio) indica que ese ion es el principal contribuyente al flujo de corriente, lo cual es deseable para maximizar la eficiencia de separación. Por otro lado, si otros iones no deseados tienen números de transporte altos, la selectividad de la membrana puede estar comprometiendo el proceso de separación.

Número de transporte y selectividad de la membrana.

La selectividad de una membrana de intercambio iónico está relacionada con los números de transporte de los iones que se mueven a través de ella. En una membrana de intercambio catiónico, por ejemplo, se busca que los números de transporte para los cationes de interés (como el litio) sean altos, mientras que los números de transporte para otros iones, como los aniones, sean bajos o prácticamente cero. Esto se logra mediante un diseño adecuado de la membrana, que favorece la permeabilidad de ciertos iones según su carga y tamaño [63], [64].

2.6.2 Principios y fenómenos electroquímicos.

Cómo cambia la conductividad equivalente con la concentración.

Ecuación de Nernst-Planck.

Describe el transporte de especies iónicas en una solución bajo la influencia combinada de varios fenómenos de transporte. Esta ecuación es fundamental en electroquímica, transferencia de masa en membranas y sistemas similares. En términos generales, la ecuación se expresa como:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} D_i C_i E - D_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde:

- J_i : Flujo del ion i ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).
- D_i : Coeficiente de difusión (m^2/s).
- C_i : Concentración de la especie i .
- z_i : Carga del ion.
- F : Constante de Faraday (96485 C/mol).
- R : Constante de gases ideales ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$).
- T : Temperatura absoluta (K).
- E : Campo eléctrico (V/m).
- ϕ es el potencial químico o de presión.

La ecuación tiene 3 términos.

Difusión: $-D_i \frac{dC_i}{dx}$

Migración iónica: $\frac{z_i F}{RT} D_i C_i E$

Electro-osmosis o gradiente de potencial químico: $-D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$

Difusión ($-D_i \frac{dC_i}{dx}$).

Este término describe el movimiento de iones debido a un **gradiente de concentración**. Cuando existe una diferencia en la concentración de una especie iónica en distintos puntos de un sistema, las partículas tienden a moverse desde regiones de mayor concentración a regiones de menor concentración. Este fenómeno se conoce como **difusión** y es impulsado por el deseo de alcanzar un equilibrio de concentración.

Explicación teórica: Según la ley de Fick, el flujo de una especie debido a la difusión es proporcional al gradiente de concentración. Cuanto mayor sea el gradiente (es decir, la diferencia de concentración a lo largo de una distancia), mayor será el flujo de difusión. Este término es fundamental en sistemas donde el transporte de masa es dominado por diferencias de concentración.

Término de Migración Iónica ($\frac{z_i F}{RT} D_i C_i E$).

Este término representa el flujo debido a la **migración iónica** en presencia de un **campo eléctrico**. Cuando se aplica un campo eléctrico, las partículas cargadas (iones) experimentan una fuerza que los hace moverse hacia el electrodo opuesto (los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo). Esta fuerza es proporcional a la carga del ion y al campo eléctrico aplicado.

Explicación teórica: Este término es particularmente importante en sistemas electroquímicos donde se aplica un potencial externo para dirigir el movimiento de los iones. La migración contribuye al flujo de iones en soluciones cargadas y es responsable del transporte de carga en celdas de electrodos y membranas de intercambio iónico.

Gradiente de potencial químico o presión ($-D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$).

Este término describe el movimiento de los iones debido a un **gradiente de potencial químico o presión**. En sistemas de membranas o en entornos donde se puede aplicar una diferencia de presión o de potencial químico, este término refleja la contribución de estas fuerzas externas al movimiento de los iones.

Explicación teórica: En muchos sistemas, el potencial químico (que incluye efectos de energía libre) puede variar espacialmente debido a gradientes de presión u otros efectos termodinámicos. Esto genera un movimiento de las especies para minimizar la diferencia de potencial químico, similar al proceso de ósmosis o al flujo de masa en sistemas presurizados. Este término se vuelve relevante en aplicaciones como sistemas de membranas y procesos de ósmosis inversa.

La ecuación completa de Nernst-Planck combina estos tres mecanismos de transporte, proporcionando una visión integral del movimiento de iones en un sistema:

- Cuando hay un gradiente de concentración, los iones se difunden.
- Si se aplica un campo eléctrico, los iones también migran debido a la fuerza ejercida por el campo.
- Si hay un gradiente de potencial químico o de presión, esto también contribuye al movimiento de los iones.

La ecuación es particularmente útil en condiciones donde los tres efectos están presentes simultáneamente, como en sistemas de membranas y celdas electroquímicas. Sin embargo, en muchos casos prácticos, uno o dos de los términos pueden ser insignificantes o incluso nulos, permitiendo simplificaciones.

En electrodialisis, un proceso que separa iones utilizando una membrana bajo un campo eléctrico, el término de migración iónica es dominante, ya que el campo eléctrico aplicado dirige el movimiento de los iones.

$$J_{\text{migración}} = \frac{zF}{RT} DCE \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde:

$J_{\text{migración}}$: es el flujo de migración ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$),

z : es el número de carga del ion,

F : es la constante de Faraday (96485 C/mol),

D : es el coeficiente de difusión del ion en el medio (cm^2/s),

C : es la concentración del ion (mol/cm^3),

R : es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$),

T : es la temperatura (K), y

E : es el campo eléctrico aplicado (V/cm).

Este término muestra que el flujo de migración es proporcional a la carga del ion y a la intensidad del campo eléctrico. En sistemas de electrodiálisis, el flujo de migración es dominante, ya que el campo eléctrico es la fuerza impulsora principal que desplaza los iones a través de la membrana [61], [65].

Migración Iónica.

La migración iónica es un fenómeno fundamental en procesos de electrodiálisis y otros sistemas de transferencia de masa donde se aplica un campo eléctrico. En la migración iónica, los iones se mueven hacia el electrodo de carga opuesta impulsados por el campo eléctrico aplicado, lo que facilita la separación de especies iónicas y permite la transferencia de masa a través de membranas de intercambio iónico.

Concepto de migración iónica.

La migración iónica es el movimiento de iones en respuesta a un campo eléctrico. Cuando se aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo, los iones cargados positivamente (cationes) migran hacia el cátodo, mientras que los iones cargados negativamente (aniones) se mueven hacia el ánodo. Este movimiento se da debido a la fuerza ejercida por el campo eléctrico sobre las partículas cargadas, acelerando su desplazamiento en la dirección del electrodo de carga opuesta [58], [60].

Migración iónica en la ecuación de Nernst-Planck.

El flujo de iones debido a la migración en presencia de un campo eléctrico se incluye en la ecuación de Nernst-Planck, que describe el transporte de masa de los iones bajo los efectos combinados de migración, difusión y, en algunos casos, convección. Para la migración iónica, el término de flujo se expresa a continuación.

Factores que afectan la migración iónica.

Carga del Ion (z): Los iones con una carga más alta (por ejemplo, $z=2$ para Ca^{2+}) experimentan una mayor fuerza de migración bajo el mismo campo eléctrico, lo que aumenta su velocidad y eficiencia de transporte.

Campo Eléctrico Aplicado (E): Un campo eléctrico más intenso produce un movimiento iónico más rápido. Sin embargo, al aumentar el campo eléctrico, se puede llegar a la densidad de corriente límite, donde el transporte de masa se ve limitado por la disponibilidad de iones en la capa límite de concentración [58], [63]

Concentración y Movilidad Iónica: Una mayor concentración de iones en el medio aumenta el flujo de migración, mientras que la movilidad del ion (relacionada con el coeficiente de difusión) afecta la facilidad con la que el ion responde al campo eléctrico.

Migración iónica en membranas de intercambio iónico.

En sistemas de electrodiálisis, las membranas de intercambio iónico juegan un rol importante en la migración iónica al permitir solo el paso de iones de una carga específica (cationes o aniones), dependiendo de su diseño. Por ejemplo, las membranas de intercambio catiónico permiten el paso de cationes, bloqueando a los aniones. Esta selectividad se basa en la carga y estructura de la membrana, que permite maximizar la eficiencia de separación bajo la aplicación de un campo eléctrico [61], [64].

Migración iónica y polarización de concentración.

La migración iónica también puede conducir a la polarización de concentración en la superficie de la membrana, especialmente cuando la densidad de corriente se aproxima a la densidad de corriente límite. Esto ocurre cuando el flujo de iones hacia la membrana se vuelve insuficiente para mantener el transporte de masa en la misma proporción que el flujo de migración, lo que genera una zona de baja concentración de iones en la interfaz [63], [65].

Importancia de la migración iónica en electrodiálisis.

La migración iónica es el mecanismo de transporte predominante en sistemas de electrodiálisis, ya que permite la separación de iones de manera eficiente bajo la aplicación de un campo eléctrico. Entender y controlar este fenómeno es clave para optimizar el rendimiento de sistemas de electrodiálisis, ya que permite ajustar el voltaje y las condiciones de operación para maximizar el flujo de iones y evitar problemas como la polarización de concentración.

Campo eléctrico aplicado (potencial eléctrico).

Fuerza impulsora clave en la electrodiálisis que causa la migración de iones a través de la membrana, aumentando el transporte de masa.

El campo eléctrico aplicado es la fuerza impulsora principal en sistemas de electrodiálisis y procesos de separación que involucran membranas de intercambio iónico. Al aplicar un potencial eléctrico entre dos electrodos en un sistema de electrodiálisis, se genera un campo eléctrico en el electrolito que impulsa a los iones hacia el electrodo de carga opuesta, permitiendo su transporte

a través de la membrana. Este fenómeno es crucial para facilitar la migración iónica, que es el mecanismo dominante de transporte de masa en estos sistemas.

Concepto de campo eléctrico aplicado en electrodiálisis.

En una celda de electrodiálisis, el campo eléctrico es el responsable de inducir el movimiento de los iones a través de la solución y las membranas de intercambio iónico. Este campo se establece mediante un voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo, y su magnitud afecta directamente la eficiencia del sistema. A medida que se incrementa el potencial aplicado, el campo eléctrico se vuelve más intenso, y los iones migran con mayor rapidez hacia el electrodo de carga opuesta [58], [60].

El campo eléctrico, E , se define matemáticamente como:

$$E=Vd \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde:

E : es el campo eléctrico (V/cm),

V : es el voltaje aplicado (V),

d : es la distancia entre los electrodos (cm).

Importancia del campo eléctrico aplicado en el transporte de iones.

Migración Iónica Dominante: En sistemas de electrodiálisis, el campo eléctrico es el principal factor que impulsa la migración iónica. La fuerza ejercida por el campo sobre cada ion depende de su carga, haciendo que los cationes se desplacen hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo [61], [63].

Densidad de Corriente Límite: El campo eléctrico aplicado también determina la densidad de corriente en el sistema. A medida que el voltaje aumenta, se incrementa la densidad de corriente hasta alcanzar la densidad de corriente límite. Este punto marca el máximo flujo de iones que el sistema puede soportar sin que la polarización de concentración afecte significativamente la eficiencia de separación [65].

Optimización del Proceso de Separación: Ajustar el campo eléctrico es fundamental para maximizar la eficiencia del sistema de electrodiálisis. Un campo eléctrico adecuado permite obtener un transporte de iones eficiente, mientras que un campo excesivo puede llevar a problemas como el sobrecalentamiento del sistema o la generación de reacciones secundarias indeseadas en los electrodos [64].

Factores que afectan el campo eléctrico aplicado.

Distancia entre Electrodos: A medida que se incrementa la distancia entre los electrodos, el campo eléctrico disminuye, lo que puede reducir la velocidad de migración iónica. Una disposición óptima de la celda permite maximizar el campo eléctrico y mejorar la eficiencia del sistema.

Voltaje Aplicado: Incrementar el voltaje aplicado genera un campo eléctrico más fuerte, pero también aumenta el riesgo de alcanzar la densidad de corriente límite, lo cual puede reducir la eficiencia y provocar efectos indeseables en el sistema.

Propiedades de la Solución y de la Membrana: La conductividad del electrolito y la resistencia de la membrana también afectan la intensidad del campo eléctrico efectivo, ya que el voltaje debe superar la resistencia del sistema para que el campo se transmita adecuadamente [63], [65].

Impacto del campo eléctrico en la polarización de concentración.

Cuando el campo eléctrico aplicado se incrementa, se puede alcanzar la densidad de corriente límite, lo que resulta en una polarización de concentración en la superficie de la membrana. Esto limita el transporte de masa y reduce la eficiencia de separación en el sistema. Controlar el campo eléctrico para operar justo por debajo de esta densidad de corriente límite es esencial para evitar la formación de una capa límite de concentración muy marcada y mantener un flujo de iones constante [61], [64].

El campo eléctrico aplicado es el factor central en el diseño y operación de sistemas de electrodiálisis. Determina la velocidad y eficiencia del transporte de masa, y su ajuste cuidadoso permite optimizar el rendimiento del sistema. A través del control del campo eléctrico, es posible maximizar la migración iónica y minimizar problemas como la polarización de concentración y la densidad de corriente límite.

Conductividad del electrolito.

La capacidad del electrolito para conducir corriente eléctrica, que depende de la concentración de iones, la movilidad iónica y la temperatura.

La conductividad del electrolito es una propiedad fundamental en sistemas de electrodiálisis, ya que determina la facilidad con la cual los iones pueden moverse a través de la solución bajo un campo eléctrico. Esta propiedad es esencial para el transporte de masa en procesos de separación de iones, como la electrodiálisis, donde la eficiencia y el consumo de energía dependen en gran medida de la conductividad del medio.

Definición de conductividad del electrolito.

La conductividad del electrolito (κ) mide la capacidad de una solución para conducir corriente eléctrica. Esta propiedad depende de factores como:

Concentración iónica: A mayor concentración de iones en la solución, mayor es la conductividad.

Movilidad iónica: Iones con mayor movilidad contribuyen más a la conductividad de la solución.

Temperatura: La conductividad aumenta con la temperatura, ya que la movilidad iónica se incrementa.

La conductividad se mide en siemens por centímetro (S/cm) y se expresa mediante la siguiente fórmula [58], [60]:

$$\kappa = \sum_i z_i^2 F^2 C_i \frac{u_i}{RT} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde:

κ : es la conductividad del electrolito (S/cm),

z_i : es la valencia (carga) del ion i ,

F : es la constante de Faraday (96485 C/mol),

C_i : es la concentración del ion i (mol/cm³),

u_i : es la movilidad iónica del ion i ,

R : es la constante de los gases (8.314 J/(mol·K)), y

T : es la temperatura en Kelvin (K).

Importancia de la conductividad del electrolito en electrodiálisis.

Facilita el Transporte de Masa: Una mayor conductividad permite que los iones se muevan más fácilmente a través del electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico, mejorando el flujo de iones hacia la membrana y, en consecuencia, la eficiencia de separación [61], [65].

Reducción de la Resistencia del Sistema: Un electrolito con alta conductividad reduce la resistencia eléctrica total del sistema. Esto disminuye la caída de voltaje necesaria para generar un flujo de corriente específico, lo cual ahorra energía y mejora la eficiencia del proceso [60].

Optimización de la Densidad de Corriente: En sistemas de electrodiálisis, operar cerca de la densidad de corriente límite es más seguro y eficiente cuando la conductividad es alta, ya que los iones pueden moverse más rápido, disminuyendo el riesgo de polarización de concentración.

Factores que afectan la conductividad del electrolito.

Concentración Iónica: A mayor concentración de iones, mayor es la conductividad. Sin embargo, existe un límite, ya que concentraciones extremadamente altas pueden generar una alta viscosidad, lo que reduce la movilidad iónica y, por lo tanto, la conductividad.

Tipo de Ion y Movilidad: Los iones con menor tamaño o mayor carga suelen ser más móviles, lo que contribuye a una mayor conductividad. Por ejemplo, el ion H^+ y el ion OH^- tienen una alta movilidad y contribuyen significativamente a la conductividad en soluciones acuosas.

Temperatura: La conductividad del electrolito aumenta con la temperatura debido a la mayor energía cinética de los iones, que mejora su movilidad. Sin embargo, el control de la temperatura es crucial para evitar efectos no deseados como la descomposición del electrolito o la degradación de las membranas [58], [63].

Cálculo y medición de la conductividad del electrolito.

La conductividad del electrolito se mide comúnmente utilizando un conductímetro, que aplica un voltaje entre dos electrodos en una celda y mide la corriente resultante. La conductividad se calcula a partir de la corriente y del área de los electrodos, ajustando por el factor de celda para obtener la conductividad específica.

Relación entre conductividad del electrolito y resistencia de la solución.

La resistencia de la solución (R_s) es inversamente proporcional a la conductividad del electrolito:

$$R_s = \frac{L}{\kappa A} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde:

R_s : es la resistencia de la solución (ohmios, Ω)

L : es la distancia entre los electrodos (cm),

κ : es la conductividad del electrolito (S/cm),

A : es el área del electrodo (cm^2).

Una mayor conductividad implica una menor resistencia de la solución, lo que reduce la caída de voltaje y mejora la eficiencia de separación en el sistema de electrodiálisis [64], [65].

Optimización de la conductividad en sistemas de electrodiálisis.

Para optimizar la eficiencia de un sistema de electrodiálisis, es importante ajustar la conductividad del electrolito, lo cual se logra mediante:

Ajuste de la Concentración del Electrolito: Elegir concentraciones óptimas que maximicen la conductividad sin afectar la estabilidad del sistema.

Control de Temperatura: Mantener una temperatura ideal para garantizar una alta movilidad iónica sin dañar la membrana.

Selección de Iones Adecuados: En algunos sistemas, se eligen electrolitos con iones específicos que tengan una alta movilidad para maximizar la conductividad y reducir la resistencia [61], [63].

La conductividad del electrolito es esencial para asegurar un transporte de masa eficiente y un consumo energético óptimo en sistemas de electrodiálisis. Mediante un control adecuado de esta propiedad, es posible optimizar el rendimiento del sistema, asegurando un flujo de iones constante y reduciendo la resistencia eléctrica total.

Distribución de potencial.

La **distribución de potencial a través de la membrana** es un aspecto clave en sistemas de electrodiálisis y otros procesos de separación iónica. Esta distribución de potencial, generada al aplicar un campo eléctrico, influye en el transporte de iones y en la eficiencia de separación, pues afecta la **fuerza impulsora de migración iónica** a través de la membrana. La comprensión de cómo el potencial se distribuye en la membrana es fundamental para optimizar el transporte de iones y minimizar problemas como la polarización de concentración.

Descripción de la distribución de potencial en la membrana.

Al aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de un sistema de electrodiálisis, se establece un **campo eléctrico** en el electrolito y a través de la membrana. Este campo no es uniforme, ya que los iones en la solución y los grupos cargados en la membrana modifican la distribución del potencial, creando una región donde el potencial eléctrico varía de un lado de la membrana al otro.

La distribución del potencial a través de la membrana depende de factores como:

- **Carga de la membrana:** Las membranas de intercambio iónico poseen cargas fijas que influyen en cómo el potencial se distribuye internamente.
- **Concentración y tipo de iones** en la solución: La presencia de iones y sus interacciones con la membrana afectan la caída de potencial en sus interfaces.
- **Resistencia de la membrana:** Una membrana con alta resistencia experimentará una mayor caída de potencial, afectando la eficiencia del transporte iónico[58], [61].

Ecuación de Nernst-Planck y distribución de potencial.

El transporte de iones a través de una membrana en presencia de un campo eléctrico se describe mediante la ecuación de Nernst-Planck, que considera tanto la migración iónica impulsada por el campo eléctrico como el gradiente de concentración. La ecuación en términos de flujo de iones (J) incluye el potencial eléctrico (ϕ):

Esta ecuación muestra cómo el gradiente de potencial eléctrico ($\frac{d\phi}{dx}$) a través de la membrana es una de las fuerzas impulsoras del transporte iónico, junto con el gradiente de concentración. En sistemas donde el campo eléctrico es la principal fuerza impulsora, el término de migración debido a $\frac{d\phi}{dx}$ predomina sobre el gradiente de concentración [60], [65].

Importancia de la distribución de potencial en electrodiálisis.

Optimización del Transporte de Iones: La distribución de potencial afecta directamente el flujo de iones a través de la membrana. Una distribución de potencial uniforme es ideal para maximizar el transporte, mientras que una distribución desigual puede limitar la eficiencia del proceso.

Polarización de Concentración y Densidad de Corriente Límite: Una caída de potencial elevada puede inducir polarización de concentración en la superficie de la membrana, al reducir la

disponibilidad de iones en la capa límite de difusión. Este fenómeno es más común cuando la densidad de corriente aplicada se aproxima a la densidad de corriente límite, lo cual limita la eficiencia de separación [61], [63].

Pérdida de Eficiencia Energética: Una alta caída de potencial en la membrana aumenta la resistencia total del sistema, lo que exige un mayor voltaje para mantener la misma densidad de corriente. Esto genera pérdidas de energía y aumenta el costo de operación en sistemas de electrodiálisis.

Distribución de potencial en membranas de intercambio iónico.

En membranas de intercambio iónico, la distribución de potencial también se ve afectada por las cargas fijas en la matriz de la membrana, que interfieren con el movimiento de los iones. Estas cargas producen un efecto de exclusión electrostática que contribuye a la selectividad de la membrana y a la diferenciación de co-iones y contra-iones, alterando la distribución de potencial y generando una separación más efectiva [61], [63].

Medición y control de la distribución de potencial.

Para entender y controlar la distribución de potencial a través de una membrana en sistemas de electrodiálisis, se pueden utilizar técnicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la medición de la caída de voltaje en múltiples puntos. Estas técnicas permiten observar cómo se distribuye el potencial a lo largo de la membrana y ajustar el voltaje aplicado para optimizar el transporte iónico y minimizar pérdidas de energía.

La distribución de potencial a través de la membrana es un aspecto fundamental en el transporte de masa en sistemas de electrodiálisis. Comprender y controlar esta distribución permite optimizar la eficiencia del transporte de iones, minimizar la polarización de concentración y reducir la pérdida de energía en procesos de separación.

Ley de Faraday

Relación entre la cantidad de carga transferida y la cantidad de sustancia transportada, fundamental para calcular la eficiencia del transporte de masa.

La Ley de Faraday es un principio fundamental en electroquímica, especialmente relevante en sistemas de electrodiálisis y otros procesos de transferencia de masa que involucran reacciones electroquímicas. Esta ley describe la relación entre la cantidad de electricidad (carga eléctrica) aplicada a un sistema y la cantidad de sustancia que se transporta o reacciona en los electrodos.

Enunciado de la Ley de Faraday.

La Ley de Faraday establece que la cantidad de sustancia que se deposita o disuelve en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que pasa a través del sistema. La cantidad de sustancia transformada está relacionada con el número de moles de electrones transferidos en la reacción y la carga del ion.

Fórmula de la Ley de Faraday.

La ley se expresa matemáticamente como:

$$m = \frac{Q}{F \cdot z}$$

donde:

m: es la masa de sustancia transportada (g),

Q: es la carga eléctrica total aplicada (C),

F: es la constante de Faraday (96485 C/mol), que representa la carga de un mol de electrones,

Z: es el número de electrones transferidos en la reacción redox para cada ion.

En términos de la corriente (I) y el tiempo (t), la carga Q se puede expresar como:

$$Q = I \cdot t \text{ (Ec. 2.11)}$$

Por lo tanto, la ley de Faraday también puede expresarse como:

$$m = I \cdot t \cdot F \cdot z \text{ (Ec. 2.12)}$$

Aplicación de la Ley de Faraday en electrodiálisis.

Determinación de la Cantidad de Iones Transportados: En electrodiálisis, la Ley de Faraday permite calcular cuántos iones se transportan a través de la membrana en función de la corriente aplicada y el tiempo de operación. Esto es crucial para determinar la eficiencia del proceso de separación de iones en sistemas de recuperación de litio u otros cationes [57], [58].

Estimación de la Eficiencia de Transporte: La Ley de Faraday también ayuda a evaluar la eficiencia del transporte de masa al relacionar la cantidad de carga aplicada con la cantidad de sustancia separada. Las desviaciones de la cantidad teórica calculada pueden indicar pérdidas en el sistema o fenómenos secundarios, como reacciones parásitas en los electrodos [65].

Diseño y Optimización del Sistema: En el diseño de sistemas de electrodiálisis, la Ley de Faraday se utiliza para dimensionar los electrodos y calcular el tiempo de operación necesario para alcanzar un nivel específico de separación iónica. Esto permite estimar el consumo de energía y optimizar los parámetros operativos [59], [62].

Limitaciones y consideraciones de la Ley de Faraday en sistemas de electrodiálisis

Reacciones Parásitas: La Ley de Faraday asume que toda la corriente aplicada contribuye al transporte de los iones de interés. Sin embargo, en la práctica, pueden ocurrir reacciones secundarias en los electrodos (como la producción de gas hidrógeno o cloro) que reducen la eficiencia del transporte iónico.

Polarización de Concentración: A altas densidades de corriente, la polarización de concentración puede limitar el transporte de iones en la membrana, desviando la relación entre la carga aplicada y la cantidad de sustancia transferida. Esto debe considerarse para operar el sistema eficientemente [57], [64].

Interacciones con la Membrana: La selectividad de la membrana y las interacciones de los iones en la matriz de la membrana pueden afectar la cantidad de iones transferidos, alterando la relación ideal predicha por la Ley de Faraday. En sistemas donde la membrana tiene una alta resistencia o baja selectividad, es posible que se necesite aplicar una mayor carga para lograr el mismo nivel de separación.

Importancia de la Ley de Faraday en electroquímica y transporte de masa.

La Ley de Faraday es fundamental en la electroquímica y la ingeniería de sistemas de separación, ya que permite relacionar la corriente aplicada con la cantidad de sustancia transportada o transformada. En procesos de electrodiálisis, esta ley proporciona una base para calcular la eficiencia de transporte de iones y para diseñar sistemas de separación energéticamente eficientes, maximizando la productividad mientras se minimiza el consumo de energía.

Equilibrio de Donnan.

Fenómeno que describe la distribución de iones entre una membrana selectiva y la solución adyacente debido a las diferencias en la carga de los iones y la membrana.

El Equilibrio de Donnan es un fenómeno que ocurre en sistemas de membranas de intercambio iónico cuando se establece un equilibrio entre las concentraciones de iones a ambos lados de la membrana. Este equilibrio es fundamental en el transporte de masa en procesos de electrodiálisis y otros sistemas de separación iónica, ya que permite entender cómo la membrana discrimina entre diferentes especies iónicas y contribuye a la selectividad iónica.

Se establece cuando una membrana semipermeable separa dos soluciones con concentraciones distintas de iones y permite el paso de ciertos iones pero bloquea otros debido a su carga. Por ejemplo, en una membrana de intercambio catiónico, los cationes pueden moverse libremente a través de la membrana, mientras que los aniones están excluidos debido a la carga negativa fija en la estructura de la membrana. Esta distribución desigual de iones genera una diferencia de concentración y un potencial eléctrico a ambos lados de la membrana, conocido como potencial de Donnan.

Ecuación del Equilibrio de Donnan.

En el equilibrio de Donnan, el producto de las concentraciones de iones en un lado de la membrana es igual al producto de las concentraciones de iones en el otro lado, teniendo en cuenta solo los iones que pueden atravesar la membrana. Matemáticamente, para una membrana que separa dos soluciones con iones A^+ y B^- , el equilibrio de Donnan se expresa como:

$$[C_{A^+}]_{Lado\ 1} \cdot [C_{B^-}]_{Lado\ 1} = [C_{A^+}]_{Lado\ 2} \cdot [C_{B^-}]_{Lado\ 2} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Este equilibrio causa una diferencia de potencial a través de la membrana, conocida como potencial de Donnan, que se puede calcular para iones monovalentes mediante la siguiente ecuación simplificada:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[C_{solución1}]}{[C_{solución2}]} \right) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde:

$\Delta\phi$: es el potencial de Donnan (V),

R: es la constante de los gases (8.314 J/(mol·K)),

T: es la temperatura (K),

z: es la valencia del ion,

F: es la constante de Faraday (96485 C/mol),

$[C_{solución1}]$, $[C_{solución2}]$: son las concentraciones de los iones en cada lado de la membrana.

Importancia del Equilibrio de Donnan en Sistemas de Electrodiálisis.

Selectividad iónica de la Membrana: El equilibrio de Donnan ayuda a explicar por qué las membranas de intercambio iónico son selectivas hacia ciertos iones. Debido a la carga fija en la membrana, los iones de carga opuesta (contra iones) se ven favorecidos para atravesarla, mientras que los iones de la misma carga (co-iones) son repelidos, promoviendo así la selectividad [58], [60].

Establecimiento del potencial de Donnan: La diferencia de potencial establecida por el equilibrio de Donnan contribuye al campo eléctrico que facilita la migración de iones en sistemas de electrodiálisis. Este potencial es un factor importante para entender la eficiencia de transporte de iones a través de la membrana.

Impacto en la polarización de concentración: El equilibrio de Donnan también afecta la polarización de concentración en la superficie de la membrana, ya que la exclusión de ciertos iones provoca una acumulación de carga y diferencias de concentración a ambos lados de la membrana. Esto es relevante para optimizar la operación de electrodiálisis y minimizar los efectos de la polarización [63], [65].

Ejemplo de equilibrio de Donnan en una membrana de intercambio catiónico.

Consideremos una membrana de intercambio catiónico con grupos sulfonato cargados negativamente. Al sumergir la membrana en una solución que contiene NaCl, los cationes Na^+ podrán moverse a través de la membrana debido a su carga opuesta, mientras que los aniones Cl^- serán repelidos. Esto genera una distribución desigual de iones a ambos lados de la membrana y un potencial de Donnan, que regula el transporte de iones y establece un equilibrio de concentración en ambos lados de la membrana.

Limitaciones y consideraciones del equilibrio de Donnan.

Interacciones **iónicas** complejas: En soluciones con múltiples especies iónicas y cargas distintas, el equilibrio de Donnan se vuelve más complejo debido a las interacciones entre los diferentes tipos de iones y la necesidad de considerar la selectividad de cada especie.

Desviaciones por convección y difusión: El equilibrio de Donnan asume que no hay flujo de convección significativo y que el sistema está en equilibrio. En sistemas donde hay convección o efectos de difusión, las concentraciones pueden desviarse de los valores predichos por el equilibrio de Donnan.

Condiciones de campo eléctrico aplicado: En sistemas de electrodiálisis donde se aplica un campo eléctrico constante, el equilibrio de Donnan puede alterarse debido a la migración continua de iones, lo que debe considerarse al calcular la distribución de iones y el potencial.

El equilibrio de Donnan es un principio fundamental para comprender el transporte de masa y la selectividad iónica en membranas de intercambio iónico. Este equilibrio determina la distribución de concentraciones y el potencial a través de la membrana, y es crucial para optimizar la eficiencia de sistemas de electrodiálisis y otros procesos de separación.

2.7 Análisis de los fenómenos de transporte asociados al presente caso.

Para abordar este análisis, podemos aplicar la teoría de la ecuación de Nernst-Planck y otros conceptos de transporte iónico en sistemas de membranas, centrándonos en la función de las membranas catiónicas en la separación y transporte de iones en un sistema de electrolitos. En la Tabla 3 se describe del sistema y los casos de estudio para el análisis en términos de transferencia de masa considerando las especificaciones y condiciones experimentales descritas a continuación:

Tabla 3. Descripción del sistema.

Sistema	Celda H
Celda A.	
Celda A.	Ánodo.
Electrolito:	Solución problema.
	H ₂ SO ₄ 0.5 M
Celda B.	Cátodo.
Electrolito:	H ₂ SO ₄ 0.5 M
Membranas:	1
Función de la membrana:	Intercambio catiónico.
Temperatura	Constante ~ 20°C

Caso 1.

Prueba 1. ED01. Membrana de borosilicato.

Prueba 2. ED02. Membrana de borosilicato-PAni.

Prueba 3. ED03. Membrana de borosilicato-PAni-Li.

Caso 2.

Prueba 1. ED04. Membrana de Nafion.

Prueba 2. ED05. Membrana de Nafion-PAni.

Prueba 3. ED06. Membrana de Nafion-PAni-Li

Consideraciones:

1. En todas las pruebas, la cara modificada se orientó hacia la celda A.
2. **Solución problema:** 1 gramo de cátodo de batería de concentración (respecto a litio) es desconocida.
3. **Técnica:** Cronoamperometría potenciostática.
 - a. **Potencial:** 1000mV
 - b. **Tiempo:** 1800 s
4. **Flujo:** No.
5. **Agitación:** No.
6. **Distancia entre electrodos:** 10 cm.
7. **Área activa de la membrana:** 1.76 cm².
8. **Es r membrana borosilicato:** 0.0485 cm
9. **Espesor membrana Nafion:** 0.0183 cm
10. **Espesor de membranas modificadas:** desconocido.

Contexto del sistema y objetivo del análisis.

El sistema consiste en una celda de electrodiálisis con un electrolito de ácido sulfúrico (H₂SO₄) de 0.5 M en ambas celdas (A y B). La membrana de intercambio catiónico permite el paso selectivo de cationes desde la celda A hacia la celda B, con un ánodo en la celda A y un cátodo en la celda B, bajo la aplicación de un potencial constante de 1000 mV. La técnica de cronoamperometría se usó para observar la respuesta de corriente a lo largo del tiempo, proporcionando información sobre el transporte iónico en presencia de diferentes membranas, incluidas las membranas modificadas con polianilina (PAni) y litio (Li).

Términos de la Ecuación de Nernst-Planck.

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} D_i C_i E - D_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

La ecuación de Nernst-Planck considera tres mecanismos de transporte: difusión, migración iónica y el gradiente de potencial químico o presión. Dado que no hay flujo ni agitación en el sistema, el transporte dependerá en gran medida de la migración iónica y posiblemente de la difusión. Analizaremos cómo estos términos aplican en cada caso:

Difusión ($-D_i \frac{dC_i}{dx}$).

En este sistema, la difusión puede ser importante en ausencia de un campo eléctrico o para mantener el equilibrio de concentración en las celdas. Sin embargo, como el sistema está impulsado por un potencial eléctrico constante, la difusión será secundaria al transporte por migración.

Migración iónica ($\frac{z_i F}{RT} D_i C_i E$).

Este es el término dominante debido al potencial de 1000 mV aplicado en la celda. La migración será la fuerza principal que impulsa a los cationes (por ejemplo, H⁺ y Li⁺) hacia el cátodo. La

membrana de intercambio catiónico juega un rol crucial en permitir el paso de los cationes mientras bloquea los aniones, manteniendo la eficiencia del transporte iónico hacia el cátodo.

La eficiencia de la migración iónica puede verse afectada por el tipo de membrana (borosilicato o Nafion) y sus modificaciones con PAni y Li, ya que cada una puede alterar las propiedades de selectividad y conductividad de la membrana.

Gradiente de potencial químico o presión ($-D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$).

Este término es generalmente relevante en sistemas donde hay una diferencia significativa de presión o un potencial químico en el sistema. Sin embargo, en este caso no hay flujo ni agitación, por lo que el gradiente de presión es insignificante. El gradiente de potencial químico podría influir en el transporte debido a diferencias en la concentración de iones a medida que los iones se acumulan o depletan en las proximidades de la membrana, pero este efecto es pequeño en comparación con el efecto del campo eléctrico.

Caso 1: Membranas de Borosilicato

ED01 (Borosilicato puro):

Esta membrana se espera que permita el transporte de cationes como H^+ de manera selectiva, pero podría no ser tan eficiente en términos de conductividad y selectividad en comparación con Nafion. Su espesor mayor también podría ofrecer una resistencia adicional al flujo iónico.

ED02 (Borosilicato-PAni):

La incorporación de PAni puede mejorar la conductividad de la membrana debido a las propiedades electrónicas de la polianilina, aumentando potencialmente el flujo de iones. Esta modificación podría también mejorar la selectividad para cationes específicos debido a la interacción entre PAni y los cationes.

ED03 (Borosilicato-PAni-Li):

La adición de litio (Li) junto con PAni podría generar un efecto sinérgico al proporcionar sitios específicos de intercambio de iones que favorezcan el transporte de cationes. Sin embargo, también podría aumentar la resistencia iónica si el contenido de litio es excesivo.

Caso 2: Membranas de Nafion

ED04 (Nafion puro):

Nafion es una membrana de intercambio catiónico altamente conductiva y selectiva que permite el transporte de cationes de manera efectiva. Se espera que esta membrana tenga un buen desempeño en términos de eficiencia de transporte iónico y menor resistencia debido a su espesor reducido y alta conductividad.

ED05 (Nafion-PAni):

La modificación de Nafion con PAni podría mejorar aún más la selectividad y conductividad de la membrana. PAni puede proporcionar sitios adicionales de transporte y mejorar la conductividad electrónica, lo cual puede mejorar la migración iónica bajo el campo eléctrico.

ED06 (Nafion-PAni-Li):

La inclusión de litio en la membrana de Nafion junto con PAni puede crear sitios específicos para el transporte de Li^+ , aunque esto depende de la concentración de litio y su distribución en la matriz de Nafion. Este diseño puede ofrecer una ventaja si se requiere un transporte selectivo de Li^+ desde la solución problema.

Factores Adicionales en el Análisis

Cronoamperometría: Al mantener el potencial constante, la cronoamperometría permitirá observar cómo cambia la corriente a lo largo del tiempo. Una corriente constante indicaría un transporte iónico estable, mientras que una disminución de la corriente podría reflejar la formación de una capa de agotamiento de iones cerca de la membrana o un incremento en la resistencia de la membrana.

Influencia del Espesor de la Membrana: El espesor de la membrana afecta la resistencia al flujo iónico. La membrana de borosilicato es más gruesa que la de Nafion, lo que podría limitar el flujo en las pruebas del caso 1. Las modificaciones con PAni y Li también podrían alterar el espesor efectivo y, por tanto, la resistencia.

Distancia entre Electroodos (10 cm): Una mayor distancia implica un camino más largo para los iones, aumentando la resistencia del sistema. Esto hará que el campo eléctrico necesario para un flujo constante de iones sea mayor, pero en este caso, la diferencia de potencial aplicada es alta (1000 mV), lo cual debería ser suficiente para superar esta resistencia en ausencia de flujo y agitación.

Resumen y Predicciones

Caso 1: Las membranas de borosilicato, especialmente las modificadas con PAni y Li, pueden mostrar una mejora en la conductividad y selectividad de iones en comparación con el borosilicato puro. Sin embargo, debido a su mayor espesor, es probable que estas membranas presenten una resistencia más alta que Nafion.

Caso 2: Las membranas de Nafion, y en particular las modificadas con PAni y Li, probablemente ofrezcan el mejor rendimiento en términos de flujo iónico debido a su alta conductividad, selectividad y menor espesor. Se espera que estas pruebas muestren un flujo de corriente más constante en comparación con el caso 1.

Adaptación de la ecuación de Nernst-Planck al sistema presente.

Para simplificar la ecuación de Nernst-Planck y adaptarla al sistema experimental descrito, se requiere analizar los términos de la ecuación y ver cuáles son relevantes para el caso. A partir de la ecuación completa de Nernst-Planck (Ec. 2.6). Se realiza el siguiente análisis y simplificación de la misma ecuación.

Difusión: $-D_i \frac{dC_i}{dx}$

Este término representa el flujo de iones debido al gradiente de concentración $\frac{dC_i}{dx}$. En el presente sistema, al no haber flujo ni agitación y estar las celdas separadas por una membrana de intercambio catiónico, es probable que se genere un gradiente de concentración a medida que los iones se transfieren desde la solución problema hacia el otro compartimento.

Este término debe mantenerse, ya que puede haber un gradiente de concentración cerca de la membrana a medida que los iones migran debido al campo eléctrico. Este efecto puede ser reducido en el caso de la membrana Nafion, pero no puede ser despreciado en el caso del borosilicato.

Migración iónica: $\frac{z_i F}{RT} D_i C_i E$

Este término describe la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico EEE. En tu sistema, se aplica un potencial constante de 1000 mV, lo que significa que los iones experimentarán una fuerza eléctrica que impulsa su movimiento a través de la membrana. La migración es el mecanismo principal de transporte en este sistema, ya que el campo eléctrico es la fuerza impulsora primaria para el movimiento de los cationes (principalmente H^+ y Li^+).

Este término es clave en la ecuación y no debe descartarse.

Electro-osmosis o gradiente de potencial químico: $-D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$

Este término representa el transporte debido a un gradiente de potencial químico o presión. En el sistema no se indica la presencia de una diferencia de presión ni otros factores que generen un gradiente de potencial químico significativo. Además, el sistema está en condiciones sin flujo ni agitación, lo que reduce la posibilidad de un gradiente de presión o potencial químico relevante.

Este término puede descartarse, ya que no se espera que el potencial químico o de presión sea significativo en el sistema.

Simplificación de la Ecuación

Luego de este análisis, podemos simplificar la ecuación de Nernst-Planck manteniendo solo los términos de difusión y migración iónica. La ecuación simplificada es:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F}{RT} D_i C_i E \quad (\text{Ec. 2.155})$$

- J_i : es el flujo de iones ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$),
- D_i : es el coeficiente de difusión del ion ($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$),
- $\frac{dC}{dx}$: es el gradiente de concentración ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^4}$),
- z_i : es la valencia del ion (adimensional),
- F : es la constante de Faraday ($96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$),
- R : es la constante universal de los gases ($8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$),
- T : es la temperatura absoluta (K),
- C : es la concentración del ion ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$),
- E : es el campo eléctrico ($\frac{\text{V}}{\text{m}}$).

Aplicación de la Ecuación Simplificada al Sistema Experimental.

Constante de Campo Eléctrico (Migración Dominante): El potencial constante de 1000 mV impulsa la migración de iones a través de la membrana, lo que significa que el término de migración iónica es esencial en todos los casos.

Posible Gradiente de Concentración: A medida que los iones se acumulan en un lado de la membrana (celda B) y se depletan en el otro (celda A), se puede generar un gradiente de concentración a lo largo de la membrana. Por esta razón, el término de difusión también debe considerarse, aunque será secundario al término de migración en presencia del campo eléctrico.

Irrelevancia del Gradiente de Potencial Químico o Presión: Dado que no hay flujo ni agitación, y no se ha aplicado una diferencia de presión entre las celdas, el gradiente de potencial químico o de presión es despreciable en este contexto.

Interpretación Física de la Ecuación Simplificada.

La ecuación simplificada se interpreta como una combinación de dos procesos:

Migración Iónica: El campo eléctrico aplicado empuja los cationes (como H^+ y Li^+) hacia el cátodo. Este es el término dominante en el flujo total.

Difusión: A medida que los cationes se mueven hacia el cátodo, se crea un gradiente de concentración que impulsa un flujo adicional de iones en el sentido de compensar la diferencia de concentración.

Análisis de Resultados Esperados

Al medir la corriente en cada prueba usando cronoamperometría, los resultados reflejarán cómo cambia el flujo de iones bajo el campo eléctrico con las diferentes membranas:

1. **Pruebas con Membranas sin Modificación (ED01 y ED04):** La corriente reflejará el transporte estándar de cationes a través de membranas de borosilicato y Nafion sin modificaciones. Se espera que Nafion, con su mayor selectividad y conductividad, muestre una corriente estable y superior en comparación con el borosilicato.
2. **Pruebas con Membranas Modificadas con PANi (ED02 y ED05):** La incorporación de polianilina (PANi) puede mejorar la conductividad iónica de la membrana, incrementando el flujo y la corriente observada, especialmente en el caso de la membrana de Nafion-PANi.
3. **Pruebas con Membranas Modificadas con PANi y Li (ED03 y ED06):** La inclusión de Li en las membranas podría favorecer el transporte selectivo de Li^+ , si está presente en la solución problema. Esto podría reflejarse en un cambio en la corriente o en una mayor eficiencia en el transporte de litio específico, además de los protones H^+ .

2.8 Ecuación de Nernst-Einstein.

La ecuación de Nernst-Einstein es una de las relaciones fundamentales en la electroquímica y fisicoquímica, que describe la movilidad de los iones y su relación con el coeficiente de difusión. Esta ecuación es de particular interés cuando se estudian sistemas electroquímicos, como el proceso de electrodiálisis o cualquier proceso que involucre transferencia de masa iónica en una solución bajo la influencia de un campo eléctrico o gradiente de concentración.

La ecuación de Nernst-Einstein se deriva del principio fundamental que conecta la difusión de partículas con su movilidad iónica cuando están en presencia de un gradiente de concentración o de potencial. En resumen, la ecuación relaciona la difusión y el transporte iónico en medios conductores como soluciones electrolíticas.

¿Qué nos dice la ecuación de Nernst-Einstein?

La ecuación de Nernst-Einstein expresa que el coeficiente de difusión D_i de un ion en una solución depende de su movilidad iónica μ_i y de las propiedades termodinámicas del sistema (temperatura y constante de los gases ideales):

$$D_i = \frac{\mu_i RT}{F} \text{ (Ec.2.16)}$$

Donde:

D_i : es el coeficiente de difusión del ión i (en unidades de $\frac{m^2}{s}$),

μ_i : es la movilidad iónica del ión i (en unidades de $\frac{m^2}{V \cdot s}$),

R : es la constante de los gases ideales ($8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}$),

T : es la temperatura en Kelvin (K),

F : es la constante de Faraday ($96485.3329 \frac{C}{mol}$).

Conceptos clave involucrados

Difusión y movilidad iónica: La difusión de iones es el proceso mediante el cual los iones se mueven a través de una solución, impulsados por un gradiente de concentración. La movilidad iónica μ_i describe cuán fácilmente se mueve un ion bajo la influencia de un campo eléctrico. Cuanto mayor es la movilidad, mayor es la tasa a la que un ion puede moverse, y por ende mayor será el coeficiente de difusión D_i .

Relación con el potencial eléctrico: Aunque la ecuación de Nernst-Einstein es independiente del campo eléctrico explícitamente, está relacionada con la movilidad iónica, que se ve afectada por la presencia de un campo eléctrico. Cuando un campo eléctrico está presente, los iones se mueven no solo por difusión (debido al gradiente de concentración) sino también por migración (debido al gradiente de potencial eléctrico).

Base termodinámica: La ecuación de Nernst-Einstein también tiene una base termodinámica, ya que conecta la energía térmica (a través de la temperatura T) con el movimiento iónico. En otras

palabras, la ecuación refleja cómo la temperatura afecta la tasa de difusión: a mayor temperatura, mayor será la energía cinética de los iones, lo que facilita su movimiento y, por ende, aumenta su coeficiente de difusión.

La ecuación de Nernst-Einstein puede interpretarse como una descripción del equilibrio entre la difusión y la migración iónica. La difusión, que ocurre debido a un gradiente de concentración, está gobernada por el coeficiente de difusión D_i . Por otro lado, la migración, que ocurre debido a un campo eléctrico, está gobernada por la movilidad μ_i . Ambas contribuciones son proporcionales a la energía térmica del sistema, lo que refleja que, a mayor temperatura, los iones tienen mayor energía cinética y, por ende, mayor facilidad para moverse en el medio.

¿Por qué se usa esta ecuación?

Estimación del coeficiente de difusión (D_i): En sistemas electroquímicos, uno de los parámetros clave es el coeficiente de difusión de los iones, ya que describe cuán rápidamente se difunden en la solución. Este valor es crucial para modelar el transporte de iones entre electrodos o a través de membranas de intercambio iónico. La ecuación de Nernst-Einstein proporciona una forma directa de estimar este parámetro a partir de la movilidad iónica μ_i , la temperatura T , y otros factores como la constante de Faraday.

Predicción de la transferencia de iones: La ecuación ayuda a predecir cómo se moverán los iones bajo la influencia de un gradiente de concentración, lo que es esencial para entender fenómenos como la electrodiálisis o el transporte de masa iónica.

Facilita la relación entre parámetros macroscópicos y microscópicos: La ecuación permite conectar propiedades macroscópicas como la temperatura y la conductividad eléctrica con propiedades microscópicas como la movilidad iónica y el coeficiente de difusión. Este enfoque permite extrapolar resultados experimentales a sistemas más grandes o a condiciones experimentales donde los datos directos no están disponibles.

Para modelar el comportamiento de los iones en soluciones electrolíticas, particularmente en sistemas electroquímicos como el proceso de electrodiálisis, es esencial conocer el coeficiente de difusión D_i de los iones involucrados. Este parámetro describe la tasa a la que un ión se difunde a través de un medio debido a un gradiente de concentración. En este contexto, utilizamos una adaptación de la ecuación de Nernst-Einstein, que originalmente relaciona la movilidad de los iones con su coeficiente de difusión. Esta adaptación nos permitirá estimar el coeficiente de difusión en función de las propiedades de la solución y las condiciones experimentales.

Para esto se realizó la implementación de la ecuación Nernst-Einstein para estimar los coeficientes de difusión de cada prueba de electrodiálisis.

2.9 Desarrollo de propuesta de modificación de la membrana.

Las modificaciones propuestas se encuentran respaldadas por diversos artículos, en los que se utiliza la polianilina (PAni) para mejorar las propiedades de permeabilidad selectiva de una membrana hacia cationes monovalentes [3] y, por otro lado, proponiendo la integración de litio a esta capa para incrementar su selectividad hacia el litio usando el radio atómico como criterio de discriminación. Esto tomado de propuestas en las que se utilizaron compuestos que incluían litio en su composición para modificar MICs como lo son el óxido de litio manganeso (LiMnO) y el óxido de litio titanio (LiTiO) [66], pero en cambio proponiendo enlazar litio a la polianilina, usando la naturaleza de la polimerización de esta para lograrse usando técnicas electroquímicas para formar un oligómero organometálico en la cadena polimérica de la PAni. Como se muestra en la Figura 10, donde R1 representa los grupos activos de la membrana de intercambio catiónico.

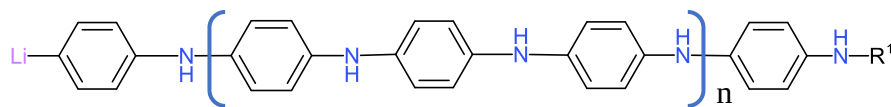


Figura 10. Forma molecular propuesta.

Durante el trayecto de este proyecto se ha cuestionado y reflexionado respecto al planteamiento de esta propuesta. Y dada la naturaleza iónica de cada una de las partes que tienen lugar tanto en la modificación como en el proceso de electrodiálisis se ha desarrollado una segunda propuesta teórica de cómo se integrarían ambos, litio y polianilina a la membrana de intercambio catiónico.

Dopaje Directo con Sales de Litio:

La polianilina puede ser dopada con sales de litio, como LiClO₄, en lugar de protones provenientes de ácidos convencionales. Durante este dopaje, los iones de litio (Li⁺) ocupan posiciones entre las cadenas de polianilina, estabilizando la estructura y contribuyendo a la conductividad. En esta configuración, el litio se incorpora en la estructura sin formar un enlace covalente, sino mediante interacciones iónicas y enlaces con grupos aminos de la polianilina.

Modificación de la Membrana con Litio y Polianilina:

Otra estrategia es aprovechar grupos sulfonato (-SO₃⁻) en la estructura de la membrana. Estos grupos son funcionales en membranas catiónicas y pueden interactuar con los iones de litio. Aquí, el litio compite con la polianilina por los sitios de sulfonato en la membrana.

Cuando el litio está presente en la solución y se encuentra con una membrana dopada con grupos sulfonato, el Li⁺ puede unirse a estos grupos, estabilizando la membrana y aumentando la selectividad para el litio frente a otros cationes más grandes. Sin embargo, si la polianilina también tiene grupos funcionales que interactúan con los sulfonatos, habrá una competencia por estos espacios. La estructura de la polianilina puede ser modificada para que no bloquee completamente los sitios sulfonato, permitiendo así una integración de ambos componentes.

Forma emeraldina y dopaje de litio.

La **forma emeraldina** es la más estable y es conductora cuando está dopada (es decir, en un estado parcialmente oxidado y cargado positivamente). En esta forma, la polianilina presenta una estructura con enlaces dobles conjugados en los anillos aromáticos, lo que permite la estabilización de cargas a lo largo de la cadena. Este estado de oxidación es ideal para la interacción con iones, ya que presenta: Sitios de carga positiva, estabilidad estructura y mayor movilidad de iones.

En la forma emeraldina, el litio puede incorporarse a través de un proceso de dopaje, donde los iones de litio actúan como contraiones para equilibrar la carga positiva de los grupos aminas protonadas en la estructura de polianilina. Este dopaje permite que el litio se asocie estrechamente con el polímero sin formar enlaces covalentes, manteniéndose en un estado móvil y reversible, lo que es especialmente útil en aplicaciones electroquímicas como las membranas de recuperación de litio.

En conclusión, el estado de oxidación **emeraldina** de la polianilina es el más favorable para la incorporación del litio, ya que proporciona una estructura estable, una buena conductividad y sitios de carga positiva que facilitan la interacción con los iones de litio.

2.10 Ecuación de Cottrell.

La ecuación de Cottrell describe la variación de la corriente en función del tiempo en un sistema electroquímico donde el transporte de masa es controlado exclusivamente por difusión. Se expresa matemáticamente como:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \text{ (Ec.)}$$

donde:

- $I(t)$ es la corriente en función del tiempo (A),
- n es el número de electrones transferidos en la reacción redox,
- F es la constante de Faraday (96 485 C/mol),
- A es el área del electrodo (cm^2),
- D es el coeficiente de difusión del ion en solución (cm^2/s),
- C_0 es la concentración inicial de la especie electroactiva (mol/cm^3),
- t es el tiempo transcurrido (s).

La ecuación de Cottrell predice que la corriente decrece con el tiempo en función de $t^{1/2}$, lo que refleja que, a medida que avanza el experimento, la concentración de la especie electroactiva cerca del electrodo disminuye, afectando la eficiencia del transporte de carga.

La relación entre la corriente y el tiempo puede proporcionar información clave sobre:

Dinámica del Transporte Iónico: La disminución de la corriente en el tiempo puede indicar una reducción en la disponibilidad de iones Li^+ en la celda donadora, reflejando el agotamiento progresivo del ion electroactivo.

Influencia de la Membrana: Las propiedades de la membrana pueden alterar el coeficiente de difusión D , modificando la pendiente de la curva de Cottrell y, por lo tanto, la curva de Cottrell puede ser un indicador sobre la transferencia de masa en el sistema respecto a la especie cuya concentración es conocida o estimada.

Efecto de la Concentración Inicial: La ecuación permite estimar cómo varía la corriente según la concentración de litio antes de iniciar la electrodiálisis. Un valor alto de C_0 debería reflejar una mayor corriente inicial, seguida de un decrecimiento en función de $t^{1/2}$.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1. Relevancia estratégica y económica del litio.

El litio es un recurso estratégico de gran importancia en el contexto económico actual debido a su papel fundamental en la transición energética global. Este elemento, conocido como el "petróleo del futuro," es esencial para la fabricación de baterías recargables, como las de iones de litio, que alimentan dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía renovable. La creciente demanda de tecnología sostenible ha impulsado la búsqueda de fuentes confiables y sostenibles de litio, transformándolo en un recurso prioritario para muchos países.

A nivel mundial, las reservas de litio se encuentran distribuidas de forma concentrada, con la mayoría en el "Triángulo del Litio" de América del Sur (Argentina, Bolivia y Chile), que posee alrededor del 58% de las reservas conocidas en salmueras. Australia y China también son actores clave en la producción de litio a partir de minerales duros. En este contexto, países como México están explorando activamente el potencial de sus recursos de litio, buscando tanto asegurar el suministro interno como participar en el mercado global.

El litio es crítico no solo por su aplicación en tecnología, sino también por sus implicaciones geopolíticas. La demanda global está en constante aumento, y se espera que crezca aún más en las próximas décadas, debido a las políticas que promueven la reducción de emisiones de carbono y el uso de energías limpias. La dependencia de ciertas regiones o países para el suministro de litio ha llevado a que otras naciones busquen alternativas, como el reciclaje de baterías, para asegurar una fuente secundaria del recurso y reducir la presión sobre las reservas naturales.

Se estima que hasta un 66% de las reservas mundiales de litio se encuentran en salmueras, incluyendo depósitos geotérmicos, que ofrecen una alternativa sostenible a la minería tradicional [67]. Aunque los recientes descubrimientos de yacimientos de lito en México prometen una sólida base para la sostenibilidad del país, es necesario el desarrollo de métodos de recuperación del metal de aplicaciones de primer uso, para una economía circular y sostenible.

Finalmente, el desarrollo de tecnologías de extracción y reciclaje de litio se considera esencial para reducir el impacto ambiental de su producción y promover una economía circular en la industria tecnológica. La inversión en investigación y desarrollo para mejorar la eficiencia de estos procesos no solo beneficiará al medio ambiente, sino que también permitirá a los países productores y consumidores de litio disminuir la dependencia de fuentes extranjeras, creando una ventaja competitiva en el mercado global de recursos estratégicos.

3.2. Importancia de las técnicas de recuperación de litio secundario en el desarrollo de la economía circular.

Desarrollar técnicas de recuperación de litio de **fuentes secundarias**, como el reciclaje de baterías de ion-litio, es crucial y complementario a las técnicas utilizadas para las **fuentes primarias** (salmueras y minerales duros), por varias razones clave:

1. **Sostenibilidad y preservación de recursos naturales:** Las fuentes primarias, aunque abundantes, son limitadas y su explotación a largo plazo puede provocar un agotamiento o una caída en la calidad de los depósitos. Además, la minería y extracción de litio de salmueras o minerales duros requiere un **uso intensivo de recursos** (como agua y energía) y puede causar **impactos ambientales** significativos en ecosistemas sensibles.

Las fuentes secundarias, como el reciclaje de baterías, ofrecen una **alternativa más sostenible** al reducir la necesidad de extracción directa. Esto no solo preserva los recursos naturales, sino que también disminuye los residuos tóxicos que generan las baterías desechadas.

2. **Reducción de la dependencia geopolítica:** El litio se concentra principalmente en unos pocos países (Chile, Argentina, Bolivia, Australia), lo que genera preocupaciones sobre la **seguridad del suministro** y la dependencia de mercados extranjeros. Al fomentar la recuperación de litio de baterías usadas a nivel global, se puede diversificar la producción y reducir la vulnerabilidad ante fluctuaciones geopolíticas.

3. **Eficiencia energética y menores costos:** Extraer litio de fuentes secundarias puede ser más eficiente en términos de **energía y costos** en comparación con algunos depósitos primarios que requieren procesos intensivos de extracción y purificación. Las nuevas tecnologías de recuperación pueden reducir los costos operativos y ambientales, especialmente si se optimizan los procesos de reciclaje.

4. **Aumento de la demanda de litio:** Con el auge de los **vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía**, la demanda de litio está proyectada a aumentar exponencialmente en las próximas décadas. Las fuentes primarias, por sí solas, pueden no ser suficientes para satisfacer esta demanda. La recuperación de litio de fuentes secundarias ayudará a **complementar la oferta** y a aliviar la presión sobre las fuentes naturales.

5. **Economía circular y reducción de residuos:** La recuperación de litio de fuentes secundarias se alinea con los principios de una **economía circular**, en la cual los productos al final de su vida útil, como las baterías de ion-litio, se reutilizan y reciclan. Esto no solo disminuye la cantidad de residuos peligrosos en vertederos, sino que también promueve la reutilización eficiente de materiales valiosos, como el litio.

El reciclaje de baterías incluye una serie de procesos que implican recuperar cada componente de la batería, esto se logra a través de diversas técnicas y metodologías.

3.2.1 Avances en Tecnologías de Extracción:

La investigación en el área de membranas usadas en electrodiálisis es fundamental para reducir los costos de energía en la obtención del metal, ya sea a partir de salmueras naturales o en la recuperación a partir de las baterías de ion-litio usadas en dispositivos portátiles, posiblemente extrapolable a las baterías más grandes con aplicación automotriz. En este sentido se han desarrollado trabajos de investigación en los que se producen membranas de intercambio iónico con mejores características, como en la investigación de Zeng et al, en la que se desarrollaron membranas que incluyen polímeros (en inglés PIMs, *polymer inclusion membranes*) en las que dos polímeros actúan como agentes de transporte de iones litio de los que posteriormente sería más sencillo extraer el litio usando eluyentes de agua sin la necesidad de añadir ácido clorhídrico [68].

Bazrgar et al. [69], fabricó membranas selectivas para Li^+ a partir de la deposición de una membrana catiónica comercial molida hasta llegar a micropartículas, disuelta en dimetil formilamida (DMF) y combinada hasta obtener una solución homogénea que se usó para recubrir una membrana para luego modificarla con otro recubrimiento, en esta ocasión partículas adsorbentes de tipo espinela selectivas para litio en ácido poliacrílico, para incrementar la adsorción de litio en la membrana catiónica.

Por otro lado, trabajos como el de Grageda et al. [47], donde se estudiaron los efectos del cambio de parámetros de operación en la electrodiálisis para determinar las condiciones óptimas de operación para incrementar las concentraciones de LiOH , un material precursor para elaborar cátodos de alta pureza deseables en la elaboración de baterías, sin producir subproductos de litio como carbonatos en el transcurso del proceso y que podría ser una referencia fundamental para la modificación propuesta referente al uso de litio como modificación en conjunto con la PANi, usando el producto intermedio Li^+ mientras se libera únicamente OH^- ya sea como $\text{H}_2 + \text{O}_2$ u otro subproducto, mientras el Li^+ es aprovechado por la membrana a modificar.

Otros como en el trabajo de Chen et al. [70], en el que estudia la factibilidad del uso de electrodiálisis con membranas bipolares para generar hidróxido de litio a partir de una solución de sulfato de litio, compuesto que se obtiene como producto intermedio para producir hidróxido de litio de alta pureza para aplicaciones en baterías.

El proyecto, se fundamenta en la modificación de membranas de intercambio catiónico con polianilina (PANi), cuya eficiencia ha sido comprobada por diversos autores [3], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77] lo cual permite generalizar que esta modificación es aplicable a membranas de intercambio catiónico, además de la tendencia encontrada en diversos artículos presentados en la review de Xu et al. [4] donde se modificaron membranas usando óxidos de litio-manganeso [78], aunque no siguiendo la misma metodología, algunos de los principios teóricos son los que sustentarían el efecto esperado de la modificación propuesta.

3.2.2. Electrodiálisis y membranas de intercambio iónico.

El litio se puede obtener de distintas fuentes, de ellas las salmueras representan la mayor fuente del metal y la más sostenible, así mismo el agua de mar, actualmente la electrodiálisis tiene una perspectiva a futuro favorable, puesto que se trata de un proceso ambientalmente sostenible de bajo costo energético, en comparación con otras tecnologías [66]. En los procesos de obtención de litio se encuentran mayormente procesos térmicos que son seguidos por procesos químicos de recuperación. Los primeros sirven para obtener una sal que contiene litio, y posteriormente el proceso químico obtiene el litio en la forma química que se utiliza para las aplicaciones como baterías. Además de los procesos térmicos, existen los procesos de membrana, que, por sus costos energéticos, así como otras ventajas, son una opción atractiva. En este grupo se encuentran la ósmosis inversa y la electrodiálisis, siendo esta el objeto de investigación, específicamente uno de sus componentes, la membrana catiónica debido a que como será explicado en el marco teórico es la encargada permitir el paso de los cationes (en este caso el litio como Li^+) generando un flujo concentrado. La eficiencia de este proceso y su capacidad para dejar pasar únicamente los iones de interés serán tema principal dentro del alcance de este estudio.

3.2.3. Panorama actual de la investigación en la recuperación de litio.

La recuperación de litio ha ganado relevancia en los últimos años debido a su rol fundamental en la transición energética y el desarrollo de tecnologías sostenibles. Actualmente, los avances en esta área se consideran ciencia de frontera, pues exploran y buscan optimizar procesos innovadores de separación y recuperación de iones, especialmente en sistemas de membranas y tecnologías electroquímicas. Estos métodos tienen el potencial de revolucionar la obtención de litio desde fuentes tanto primarias como secundarias, y así responder a la creciente demanda global sin depender exclusivamente de los recursos naturales finitos.

A nivel mundial, la investigación se ha enfocado en mejorar la eficiencia y selectividad de membranas de intercambio iónico para el tratamiento de salmueras y aguas residuales con contenido de litio, destacándose la electrodiálisis selectiva como una de las técnicas más prometedoras. Este proceso electroquímico, que utiliza membranas catiónicas y aniónicas dispuestas en un sistema de celdas, permite concentrar selectivamente el litio, generando un flujo enriquecido en este elemento que es apto para su posterior tratamiento o uso en baterías recargables [3]. Sin embargo, la competencia de los iones presentes en las soluciones y las limitaciones en la selectividad de las membranas representan desafíos importantes, que han llevado a la investigación a explorar innovaciones como la modificación de membranas mediante polímeros conductores y el dopaje de membranas con compuestos de litio [3], [66].

Además, el panorama de investigación ha ampliado su alcance hacia el reciclaje de litio desde baterías desechadas, un proceso que no solo permite recuperar este recurso valioso, sino que también apoya una economía circular en el sector tecnológico. Aquí, las técnicas basadas en electrodiálisis, nanofiltración y el uso de membranas líquidas soportadas han demostrado efectividad en la separación de litio frente a otros elementos, como el cobalto y el níquel, componentes comunes de las baterías de iones de litio [13], [22], [26].

El desarrollo de membranas que favorezcan la migración de cationes monovalentes, como el litio, frente a cationes multivalentes (por ejemplo, el calcio o el magnesio) es un área activa de investigación que plantea avances significativos. Esto requiere una comprensión profunda de los fenómenos de transferencia de masa, la influencia de la estructura de las membranas en la selectividad iónica, y la estabilidad química en condiciones extremas, aspectos que son esenciales para el éxito de aplicaciones industriales a gran escala [30].

A través de mi investigación, busco contribuir a este campo emergente mediante el desarrollo de membranas catiónicas modificadas con polímeros conductores. Al adaptar sus propiedades químicas y físicas, es posible incrementar la selectividad hacia el litio en aplicaciones de electrodiálisis, optimizando así el proceso de recuperación de este ion frente a otros presentes en soluciones salinas o de reciclaje. Mi enfoque se basa en metodologías previas de modificación de membranas, como las desarrolladas, quienes han demostrado que los polímeros conductores pueden influir positivamente en la selectividad iónica [3]. Esta investigación se sitúa en el ámbito de la ciencia de frontera, pues desafía los límites actuales de eficiencia y sostenibilidad en la recuperación de litio, impulsando soluciones que pueden transformarse en alternativas viables y ecológicas frente a las prácticas convencionales de extracción.

La importancia de estos avances no solo reside en su aplicabilidad inmediata, sino en su capacidad para satisfacer una necesidad global urgente de manera responsable con el medio ambiente, sentando las bases para una gestión del litio más sostenible y ética. Con esta investigación, se pretende contribuir a establecer un marco científico que permita la independencia tecnológica en la recuperación de litio, reduciendo la presión sobre las fuentes naturales y fortaleciendo una economía circular que respalde la innovación en el uso de recursos estratégicos.

Capítulo 4. Metodología y experimentación.

La metodología para lograr los objetivos de este trabajo se desarrollará según lo establecido en la Figura 11.

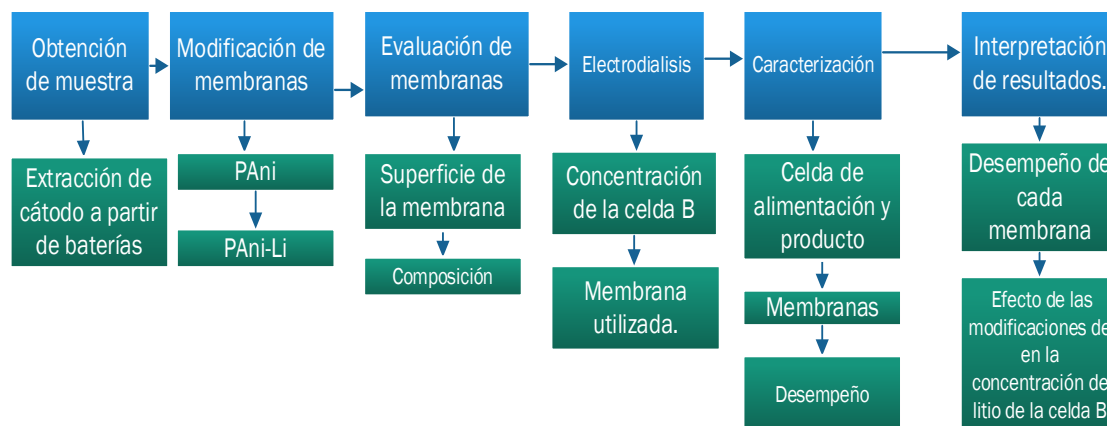


Figura 11. Estructura del proyecto de tesis.

A fin de cumplir con los objetivos específicos se realizó la revisión de la literatura, así como en diversas fuentes para obtener los elementos necesarios para llevar a cabo la separación del litio de una solución obtenida de baterías de distintas aplicaciones con objeto de evaluar si las modificaciones propuestas y realizadas tuvieron el efecto esperado. Para cada parte de la experimentación fueron necesarias otras acciones que serán mencionadas según corresponda en dichas secciones. Se determinó también las técnicas por las cuales se pueden lograr las modificaciones propuestas. Para cada paso del plan de trabajo se desarrolló una metodología haciendo uso tanto de literatura como de pruebas preliminares para llegar a las condiciones más convenientes que se puedan llevarse a cabo con los recursos disponibles

4.1 Obtención de la muestra.

La muestra se obtuvo a partir de baterías de diversos dispositivos portátiles, como smartphones, laptops, etc. Desensamblando las mismas hasta obtener la lámina correspondiente al cátodo de esta. Esto con el fin de obtener lo que en teoría es el componente más rico en litio según el principio de funcionamiento de las baterías. No se contempla corroborar este planteamiento ya que sea cual sea la concentración obtenida de litio en la muestra problema, basta con lograr un cambio en la misma tras la aplicación de la técnica y las membranas propuestas.

4.1.1 Desmantelamiento de la batería.



Figura 12. Desarmado de la carcasa que contiene las baterías.

1. Extracción de cátodo, separación del ánodo y de la membrana plástica porosa.

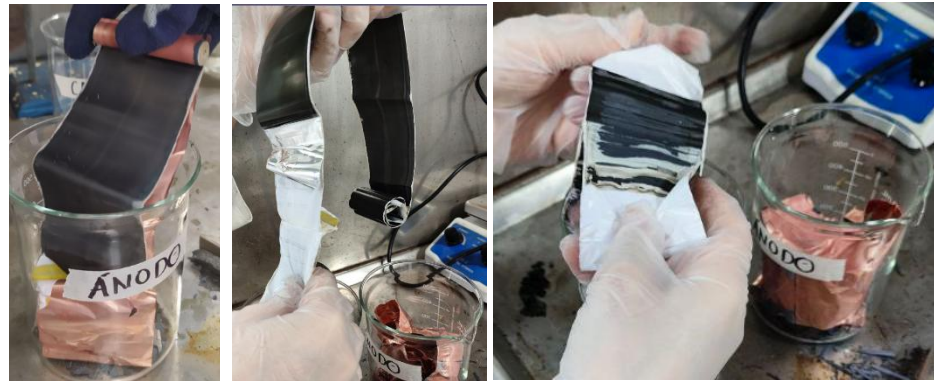


Figura 13. Separación de los componentes principales de la batería para su clasificación.

En esta etapa, se clasificaron los componentes de la batería de la siguiente manera:

Electrodos:

- Cátodo recubierto por una densa capa de grafito.
- Ánodo, que en algunos casos presentó una cantidad visiblemente menor de electrolito en la cara en contacto con la membrana porosa.

Electrolito:

Aunque su composición específica no se determinó, se sospechó que contenía grafito y óxidos metálicos potencialmente relevantes.

Membrana polimérica porosa.

Carcasa y materiales varios:

Estos incluyeron materiales diversos como la carcasa exterior rígida envuelta en plástico con leyendas, placas electrónicas, cableado eléctrico en baterías de laptop y carcasas metálicas en baterías de celular.

Tratamiento de la lámina de cátodo

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos:

Lavado ácido (solución piraña):

El cátodo se sumergió en una solución piraña durante un tiempo determinado para eliminar materia orgánica.

Posteriormente, se realizaron lavados con agua destilada y centrifugación.

Secado:

Se secó la muestra en horno a una temperatura entre 60 y 70 °C.

Molienda del cátodo posterior al lavado con solución piraña de grafito.

Molienda:

Se utilizó un molino de granos para triturar el cátodo, optimizando los lavados posteriores.

Pruebas realizadas

Prueba A:

Después de una hora de lixiviación, la capa de grafito se separó mediante abrasión mecánica y se efectuó un lavado inicial con 50 ml de agua desmineralizada.

Durante el lavado, el grafito restante se desprendió casi en su totalidad. Además, se observó un cambio de coloración del cátodo a tonos rosa-lila.

El cátodo se secó a 90 °C durante 40 minutos.

Prueba B:

La solución de ácido sulfúrico inicialmente incolora cambió a un color amarillento y luego a un tono rosado tras 22 horas de inmersión.

Se determinó que esta reacción era más eficiente con solución piraña, logrando en una hora lo que con ácido sulfúrico requería un día.

Prueba C:

En cátodos con protuberancias, se registró burbujeo intenso al inicio. A las 24 horas, se observó una reducción del burbujeo y un cambio de coloración en el medio.

Metodología seleccionada

Se seleccionó la metodología siguiente:

Lavado inicial:

El cátodo sin triturar se sumergió en solución piraña durante una hora.

Se efectuó abrasión mecánica para remover la mayor cantidad de materia orgánica.

Lavado con agua desmineralizada:

Se colocó el cátodo en un baño de inmersión y se repitió la abrasión hasta obtener un aspecto metálico uniforme.

Secado:

Se secó el cátodo y se evaluó visualmente la presencia de residuos para decidir si eran necesarios lavados adicionales.

Pesaje:

Se comparó el peso inicial y final del cátodo para determinar la cantidad de materia orgánica removida.

4.2 Modificación de membranas.

Se propusieron dos materiales de membrana para evaluar el efecto de las modificaciones, Nafion-117 y membrana de borosilicato Whatman 934-AH. Estos materiales fueron elegidos por sus propiedades, el primero siendo un material especializado en la aplicación de separación selectiva de iones y el segundo siendo un medio filtrante no conductor y no selectivo para evaluar el desempeño de la modificación no solo en un material ya prediseñado para ser selectivo hacia cationes sino además el impacto de la modificación en materiales incluso no conductores que puedan fungir como membrana en una celda de electrodiálisis, evidenciando de forma más puntual el efecto de la modificación.

En las primeras etapas del proyecto se trabajó con papel filtro, membrana de borosilicato y membrana de tetrafluoretileno, para evaluar estos materiales, buscó depositar polianilina en los mismos. Aunque al no contar con la celda adecuada se optó por fijar los materiales a placas de vidrio FTO así como a placas de acero inoxidable usados como electrodo de trabajo, esto con el fin de simular la necesidad del polímero de “atravesar” la membrana para llegar al electrodo de trabajo, sin embargo, a pesar de no ser una manera óptima de realizar la modificación, se considera que lo importante en esta etapa fue evaluar el comportamiento de los materiales ante el polímero y el medio ácido.

La metodología empleada en este trabajo ha sido investigada en el grupo de trabajo [2] usando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría potencioestática como se describe en la Tabla 4. Los materiales de los sustratos a modificar al no ser conductores y con propósito de desarrollar de la metodología, ya que el material propuesto aún no estaba disponible.

Se usó una placa de acero inoxidable como contraelectrodo y un electrodo no acuoso de plata/nitrato de plata (Ag/AgNO_3) como electrodo de referencia. Las modificaciones se realizaron en un galvanostato-potenciostato Autolab PGSTAT302N usando una celda electrolítica con 19.7 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M y 0.3 ml de anilina A.C.S. Meyer con 98% de pureza.

Tabla 4. Condiciones de modificación preliminares.

Técnica	Voltametría cíclica			Cronoamperometría potenciostática		
Soporte	FTO	ACINOX		FTO	ACINOX	
Sustrato	PF	FMB	TFE	PF	FMB	TFE
Ciclos	10	20		Tiempo (s)	900	1800
Potencial (mV)	900	1200		900	1000	1200

Voltamperometría cíclica (VAC).

Esta técnica se llevó a cabo dado por la experiencia de uso ya que se han realizado diversos experimentos relacionados a la polianilina a diferentes potenciales y ciclos. Se llevaron a cabo pruebas de síntesis sobre los sustratos mencionados a las condiciones establecidas en la Tabla 4 Condiciones de modificación.

Cronoamperometría potenciostática (CAP).

La cronoamperometría se plantea como alternativa ya que es empleada en la literatura para hacer las modificaciones en sistemas similares [3]. Sin embargo, requiere un proceso de aprendizaje ya que no se ha trabajado con esta técnica previamente. Consiste en la aplicación de (en el caso de la literatura) una corriente, por un tiempo determinado. La duración de la técnica depende del sistema, en el caso de la literatura se consideran tiempos superiores a 1 H aplicando una corriente de 1 A/dm² habiendo previamente aplicado una densidad de corriente de 2 A/dm².

4.3 Definición de condiciones de experimentación.

Posterior a las pruebas preliminares anteriormente descritas, se establecieron a partir de sus resultados los parámetros siguientes: estado de la muestra (pretratamiento), técnica de modificación, parámetros de modificación, parámetros de operación de la electrodiálisis. Toda la información es resumida en las Tablas 5 y 6. Condiciones de electrodiálisis, donde la celda A en ambos casos es la celda del ánodo y celda B es la celda del cátodo. Como se observa en las Tablas mencionadas los parámetros de tiempo y potencial aplicado son iguales tanto en la modificación como en la electrodiálisis, esto debido a que se busca mantener el potencial estable para mantener el estado de oxidación emeraldina de la polianilina.

Tabla 5. Condiciones de modificación.

Técnica de modificación	Cronoamperometría potenciostática	
Membranas a modificar	Borosilicato	Nafion
Celda A. Mod. PAni	Anilina · H ₂ SO ₄ 0.5M	
Celda A. Mod. PAni-Li	Anilina · LiClO ₄ 0.5M · H ₂ SO ₄ 0.5M	
Celda B.	Persulfato de amonio 0.008M	
Potencial aplicado	1000 mV	
Tiempo (s)	1800	

Tabla 6. Condiciones de electrodiálisis.

Técnica para electrodiálisis	Cronoamperometría potenciostática		
Estado de la muestra	Cátodo sin pre-tratamiento		
Membranas	MB	MB-PAni	MB-PAni-Li
	MIC	MIC-PAni	MIC-PAni-Li
Celda A.	Cátodo de batería · H ₂ SO ₄ 0.5M		
Celda B.	H ₂ SO ₄ 0.5M		
Potencial aplicado	1000 mV		
Tiempo (s)	1800		

Para las celdas en modificación y electrodiálisis corresponden los mismos electrodos, electrodo de trabajo y contraelectrodo de acero inoxidable y electrodo de referencia Ag/AgNO₃.

64.4 Configuración de la celda.

La configuración de la celda se llevó a cabo de la forma mostrada en la Figura 14. Para tanto la modificación de los materiales como la electrodiálisis. Se plantea llevarse a cabo en una celda H cuyo electrolito variará según la operación ya sea modificación de la membrana como electrodiálisis, de la forma descrita en la Tabla 5 para la modificación y Tabla 6 para electrodiálisis respectivamente.

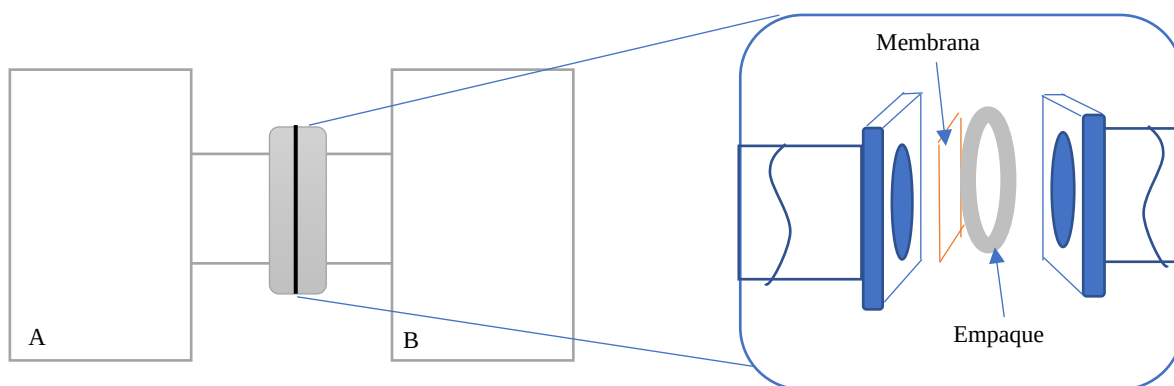


Figura 14. Diagrama de configuración de la celda.

Para modificar la membrana se proponen dos modificaciones. La primera integrando a las membranas polianilina, por electrosíntesis. La segunda modificación propone añadir litio a esta modificación, lo que se hará en simultáneo a la adición de polianilina para fomentar una formación integrada y no por capas, debido a que el litio podría limitar los espacios en los que la polianilina podría integrarse. Y al no haber una manera de limitar la cantidad de espacios ocupados en la membrana para cada uno, propone que es mejor dejar que la anilina compita por los espacios con el litio y se desarrollen al mismo tiempo tal vez logrando la integración química de ambas especies en la membrana de intercambio catiónico. La orientación de la membrana será como se muestra en la Figura 14 en la que el lado modificado será denominado “LA” y el restante “LB”, LA será orientado hacia la celda del ánodo, hacia la muestra problema. En el caso de membranas

anisotrópicas, el LA será siempre el lado que se sabe tiene las propiedades adecuadas para hacer la discriminación de cationes.

4.5 Caracterización.

En la Tabla 7 se colocan de manera concreta las técnicas que se emplearán para caracterizar los productos obtenidos de este trabajo, al tener productos en estados de agregación diferentes corresponden técnicas distintas en algunos casos, aunque en otros se pueden hacer tratamientos que permitan la aplicación de una u otra según sea conveniente.

Una manera de caracterizar los resultados obtenidos en este trabajo será empleando los modelos teóricos desarrollados durante el mismo para evaluar lo logrado en términos de ecuaciones de transferencia de masa, ecuaciones de ajuste en curvas de calibración, así como una ecuación que describa la cinética del sistema, empleando no solo los principios teóricos sino también recursos como métodos numéricos para la resolución de algunos de los mencionados modelos.

4.5.1. Voltametría de barrido lineal.

Curva de calibración.

Se realizó la curva de calibración con el fin de estimar un aproximado de la cantidad de litio en las muestras previo y posterior al proceso de electrodiálisis. Para lo cual se prepararon soluciones con las concentraciones establecidas en la Tabla 7.

Tabla 7. Concentraciones de las soluciones patrón.

Concentración (M)	Masa de LiClO_4 (g)
1	5.3196
0.8	4.2557
0.4	2.1278
0.2	1.0639
0.1	0.532
0.05	0.266
0.025	0.133
0.0125	0.0665
0.00625	0.0332
0.003125	0.0166

Disolviendo en agua desmineralizada las cantidades establecidas, para luego analizarse por medio de voltametría de barrido lineal (VBL) como se encontró en la literatura [79] a las condiciones que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros de voltametría de barrido lineal.

Voltametría de barrido lineal		
Potencial inicial	0	V
Potencial final	-2.5	V
Velocidad de escaneo:	0.005	V/s
Electrodo de trabajo:	Acero inoxidable	
Contraelectrodo:	Acero inoxidable	
Electrodo de referencia:	Ag/AgNO ₃	

Posterior a la realización de estas soluciones, a cada una se sometió a las mismas condiciones a la VBL. Con los datos obtenidos, se analiza cada curva obtenida buscando los picos correspondientes a litio y se utiliza el dato de corriente obtenida para relacionarlo con la concentración de la solución utilizada para obtener una gráfica de concentración versus corriente.

Luego de la construcción de esta curva de calibración se desarrolla una ecuación que genere una curva de ajuste que se apegue lo más posible a la curva de calibración con el fin de, por medio de la ecuación correspondiente, estimar valores de concentración en las muestras problemas.

Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Al proporcionar imágenes de alta resolución de la superficie de las membranas, permite analizar la morfología y cualquier cambio en la estructura superficial debido a la modificación con PANi o PANi-Li. Tiene por objetivo observar cambios en la porosidad, rugosidad y homogeneidad de la superficie tras la modificación.

4.6. Estimaciones respectivas a la transferencia de masa.

A lo largo de este proceso, se siguió un enfoque sistemático para analizar los fenómenos de transporte en un sistema de electrodiálisis, con el objetivo final de estimar la tasa de transferencia de masa del litio (Li⁺) a través de una membrana de intercambio catiónico y así relacionarlo con las propiedades de las membranas utilizadas. Para la descripción de los fenómenos de transferencia de masa, es necesario la estimación de algunas propiedades del sistema, por ejemplo, la conductancia, la resistencia, conductividad, coeficientes de difusión, etc. Estas propiedades son relevantes ya que se utilizan para llegar a la estimación de los coeficientes de difusión, estos resultan necesarios para estimar las tasas de transferencia de masa por medio del modelo de transferencia de masa basado en la ecuación de Nernst-Planck.

A continuación, se detallan los cálculos y conceptos empleados. La resistencia del sistema se obtuvo mediante la técnica de voltametría de barrido lineal (VBL). Esta técnica permite explorar la respuesta del sistema al aplicar un potencial variable y medir la corriente resultante. En particular, la resistencia se determina analizando la región lineal de la curva I – V, donde se puede considerar que la relación entre la corriente (I) y el potencial (V) sigue la ley de Ohm:

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Aquí, ΔV es la diferencia de potencial aplicada y ΔI es la corriente medida en el rango correspondiente. Esta aproximación es válida en condiciones donde no predominan procesos de transferencia de carga no lineales o fenómenos de sobrepotencial significativos, como los asociados con reacciones electroquímicas.

El análisis del comportamiento lineal en la curva I–V permite identificar la contribución resistiva del sistema, que incluye la resistencia del electrolito ($R_{\text{electrolito}}$), la resistencia de la membrana de intercambio catiónico (R_{membrana}) y otras resistencias óhmicas del circuito experimental. A partir de estos valores, se puede estimar la conductancia utilizando su relación inversa:

$$G = \frac{1}{R}$$

Donde G es la conductancia, expresada en siemens (S).

El cálculo de la conductancia (G) proporciona información directa sobre la capacidad de un material o solución para conducir corriente eléctrica. Este parámetro está relacionado con la cantidad y movilidad de las especies iónicas presentes, siendo esencial para evaluar el transporte de iones en el sistema estudiado.

Posteriormente, con las conductividades estimadas, se hace el cálculo para determinar los coeficientes de difusión a partir de las conductividades a través de la ecuación de Nernst-Einstein.

4.6.1 Relación Teórica (Ecuación de Nernst-Einstein):

- La ecuación relaciona la conductividad con el coeficiente de difusión:

$$D_i = \frac{\kappa RT}{F^2 z_i^2 C_i} \quad (\text{Ec.4.01})$$

Donde:

- κ : Conductividad (S/m).
- R: Constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K).
- T: Temperatura (K).
- F: Constante de Faraday (96485 C/mol).
- z_i : Carga del ion (por ejemplo, +1 para Li^+).
- C_i : Concentración del ion (mol/m³).

Inclusión del coeficiente de difusión del anión (D_{anion}) en el código.

En la ecuación teórica de Nernst-Einstein, el coeficiente de difusión del anión (D_{anion}) no aparece explícitamente porque la ecuación solo describe el coeficiente de difusión de un ion específico. Sin embargo, en el código proporcionado, el cálculo del número de transporte (t_+) involucra tanto el coeficiente de difusión del catión (D_{Li}) como el del anión (D_{anion}), mediante la siguiente expresión:

$$t_+ = \frac{D_{Li}/z_{Li}^2}{\left(D_{Li}/D_{Li}^2\right) + \left(D_{anion}/D_{anion}^2\right)} \quad (\text{Ec.4.02})$$

Aquí, t_+ representa el número de transporte del ion litio, que indica qué fracción de la corriente total es transportada por Li^+ . Este cálculo requiere considerar el transporte tanto del catión como del anión, ya que ambos contribuyen a la conductividad total de la solución.

Diferencia entre la ecuación teórica y la implementación en el código

1. **La ecuación de Nernst-Einstein teórica** solo se usa para calcular D_i a partir de la conductividad y concentración de iones en la solución.
2. **El código** usa D_{anion} porque está calculando el número de transporte t_+ , el cual depende de la movilidad relativa de todos los iones en la solución.

En otras palabras, aunque D_{anion} no aparece en la ecuación de Nernst-Einstein directamente, es necesario cuando se analizan fenómenos de transporte en soluciones iónicas completas, especialmente al determinar t_+ y la eficiencia de separación de iones en electrodiálisis. Este dato D_{anion} varía según el tipo de batería pues el anión presente depende de la forma química en la que se encuentra el litio que en este caso es LiCoO_2 cuyo anión es PF_6^- .

Se realizó la implementación de los cálculos de la ecuación de Nernst-Einstein en Python.

```
import numpy as np
import pandas as pd
import os

# Directorio donde están los archivos de
# crono y VBL
DIRECTORIO_DATOS = r"Ruta de acceso
a los datos"

# Listado de archivos
ARCHIVOS_CRONO = ["ED01.csv",
"ED02.csv", "ED03.csv", "ED04.csv",
"ED05.csv", "ED06.csv"]

ARCHIVOS_VBL = ["VBL_ED01B.csv",
"VBL_ED02B.csv", "VBL_ED03B.csv",
"VBL_ED04B.csv", "VBL_ED05B.csv",
"VBL_ED06B.csv"]

# Constantes
F = 96485 # C/mol

R_CONST = 8.314 # J/(mol·K)
T = 298.15 # K
L = 7.0 # cm, actualizado a la distancia real
entre electrodos en la celda H # cm
(convertir a m si es necesario)
A = 1.76 # cm² (convertir a m² si es
necesario)
D_anion = 2.2e-5 # cm²/s (Para PF6- en Li-
ion) es el más común cuando el estado del
litio en la batería es de LiCoO2 Tesis
Horwitz

# Concentraciones finales experimentales
C_final_dict = {
"ED01": 0.898479,
"ED02": 1.006424,
"ED03": 0.926091,
"ED04": 0.855358,
```

```

"ED05": 0.915304,
"ED06": 0.945938
}

def cargar_datos(archivo):

    """Carga un archivo CSV si existe."""

    ruta =
os.path.join(DIRECTORIO_DATOS,
archivo)

    if os.path.exists(ruta):

        return pd.read_csv(ruta, delimiter=",",
header=None)

    else:

        print(f"⚠ Archivo no encontrado:
{archivo}")

        return None

def calcular_numero_transporte():

    resultados_lista = []

    for ed_file, vbl_file in
zip(ARCHIVOS_CRONO,
ARCHIVOS_VBL):

        print(f"Procesando: {ed_file} y
{vbl_file}")

        df_crono = cargar_datos(ed_file)

        df_vbl = cargar_datos(vbl_file)

        if df_crono is None or df_vbl is None:

            continue

        # Obtener coeficiente de difusión del
Li+ (D_Li)

```

```

        D_Li = abs(df_crono.iloc[0, 1]) #
Evitar valores negativos # Suponiendo que
está en la segunda columna

        # Obtener resistencia y conductividad
de VBL

        R_vbl = df_vbl.iloc[0, 1] #
Suponiendo que la resistencia está en la
segunda columna

        conductividad = 1 / R_vbl * (L / A)

        # Determinar la concentración final

        ed_key = ed_file.replace(".csv", "")

        C_final = C_final_dict.get(ed_key, 0)

        # Calcular t+

        t_plus = max(0, min(1, (D_Li / 1**2) /
((D_Li / 1**2) + (D_anion / 1**2)))) #
Forzar que t+ esté en [0,1]

        resultados_lista.append([ed_file, D_Li,
R_vbl, conductividad, C_final, t_plus])

        resultados_df =
pd.DataFrame(resultados_lista, columns=[

            "Archivo", "Coef. Difusión (D)
[cm²/s]", "Resistencia (R) [Ω]",
"Conductividad (κ) [S/cm]", "Concentración
Final (M)", "Número de Transporte t+"

        ])

        resultados_df.to_csv(os.path.join(DIREC
TORIO_DATOS,
"resultados_numero_transporte.csv"),
index=False)

        print("☑ Cálculos completados.
Resultados guardados en
'resultados_numero_transporte.csv'")

if __name__ == "__main__":

    calcular_numero_transporte()

```


Una vez obtenidos los coeficientes de difusión, se utilizaron estos para estimar las tasas de transferencia de masa usando como base la ecuación de Nernst-Planck.

4.6.2. Concentración de litio en las muestras post-electrodialisis.

Explicación general del código y la ecuación empírica para estimar concentraciones.

La metodología utilizada para calcular la concentración de litio (Li^+) en el licor receptor se basa en una **relación empírica** (polinomio) obtenida de una curva de calibración construida a partir de datos experimentales con soluciones patrón de perclorato de litio de concentraciones conocidas. A continuación, se resume el proceso:

1. Construcción de la curva de calibración

Se prepararon varias soluciones patrón con concentraciones conocidas de LiClO_4 .

A cada solución se le aplicó voltametría de barrido lineal (VBL) en condiciones idénticas a las de las muestras reales (electrodo, potencial inicial, velocidad de barrido, etc.).

Se registró la **corriente** correspondiente al pico característico del litio (aprox. -1 V).

Se relacionaron esos datos de (concentración, corriente) y se ajustaron mediante un polinomio (en este caso, polinomial de 5° grado, *poly5*). Este polinomio reproduce cómo varía la corriente (en μA) con la concentración de litio, dentro del rango estudiado (0 a 1 M, aproximadamente).

2. Ecuación polinómica

La ecuación tiene la forma

$$I(c) = A_0 + A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + A_4c^4 + A_5c^5 \quad (\text{Ec.4.03})$$

donde I es la corriente medida en microamperios (μA) y c la concentración (M).

Los coeficientes ($A_0, A_1, \dots, A_5$) se determinaron de manera **puramente empírica** con la ayuda de un software de ajuste (Origin, Python, etc.), buscando el mejor ajuste estadístico (alto R^2).

3. Estimación de la concentración en muestras problema

Para las muestras de licor receptor (ED01, ED02, etc.), se obtuvo la corriente experimental en el pico de Li (μA).

Se planteó la ecuación inversa: $A_0 + A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + A_4c^4 + A_5c^5 = I_{\text{medido}}$ y se resolvió numéricamente (método de *bisect*) para encontrar c .

A continuación, se muestra el código mencionado. Cabe destacar que el código incluye diferentes modelos, lo que fue necesario ya que había que encontrar uno capaz de calcular las concentraciones

y algunos no fueron capaces de hacerlo seguramente porque el ajuste no era el correcto, sin embargo, el modelo pol5 fue el que consiguió estimar las concentraciones expresadas en la Tabla 17.

```
import numpy as np
from scipy.optimize import root_scalar

#####
# DICCIONARIO DE MODELOS

# Aquí se guardan los coeficientes para
distintos polinomios.

# Cada valor es una lista (o tupla) con los
coeficientes [A0, A1, A2, ...]

# ORDEN: Se asume  $I(c) = A0 + A1*c + A2*c^2 + \dots$  (en  $\mu A$ ).

#####
modelos_coefs = {
    "poly2": [-513.95141, -584.71626,
266.71661], # A0, A1, A2
    "poly3": [-494.73792, -1192.87185,
2166.43506, -1346.02139],
    "poly4": [-505.51345, -664.78003, -
810.55461, 3563.5697, -2455.75582],
    "poly5": [-0.00886, 0.00118, 0.00314,
0.0017, 0.000368425, 0.0000271936]
    # Agrega aquí cualquier otro polinomio,
con el  $R^2 > 0.9$ 
}

#####
# FUNCIONES DE EVALUACIÓN DEL
POLINOMIO Y SU DERIVADA

#####
def evaluar_polinomio(c, coefs):
    """
```

Devuelve $I(c)$ en μA , dada la
concentración c (M) y

una lista de coeficientes $coefs = [A0, A1, A2, \dots]$.

Orden:

$$I(c) = A0 + A1*c + A2*c^2 + \dots$$

"""

val = 0.0

for exp, A in enumerate(coefs):

val += A * (c**exp)

return val

def derivada_polinomio(c, coefs):

""" Derivada dI/dc de un polinomio con
coeficientes coefs.

Si $coefs = [A0, A1, A2, \dots]$, la derivada es:

$$d/dc [A0 + A1*c + A2*c^2 + \dots] = A1 + 2*A2*c + 3*A3*c^2 + \dots$$

"""

deriv = 0.0

Iniciamos $exp=1$ para la derivada y nos
saltamos $A0$

for exp in range(1, len(coefs)):

A = coefs[exp]

deriv += exp * A * (c**(exp - 1))

return deriv

#####

FUNCIÓN PARA CALCULAR LA
CONCENTRACIÓN A PARTIR DE
I_MEDIDO

```
#####

def calcular_concentracion(I_medido, coefs,
metodo="newton", x0=1.0):
    """
    Resuelve  $I(c) = I_{\text{medido}}$ , donde  $I(c)$  se
    define por coefs del polinomio.

    Permite 'newton' con derivada o 'bisect' sin
    derivada.

    Retorna la concentración c si converge,
    o None si falla.

    :param I_medido: corriente en  $\mu\text{A}$ 
    (float)

    :param coefs: lista [A0, A1, A2, ...]

    :param metodo: 'newton' (usa root_scalar
    con fprime) o 'bisect' (usa bracket).

    :param x0: estimacion inicial para newton
    """

    def f(c):
        return evaluar_polinomio(c, coefs) -
        I_medido

    if metodo == "newton":
        def fprime(c):
            return derivada_polinomio(c, coefs)

        # root_scalar con method='newton'

        sol = root_scalar(f, fprime=fprime,
        x0=x0, method='newton')

        if sol.converged:
            return sol.root
        else:
            return None

```

```
    else:
        # Método de bisección => se necesita un
        bracket [0, ...]

        # Por ejemplo [0,10]

        # Revisa si  $f(0)*f(10) < 0$ 

        c_min, c_max = 0.0, 10.0

        if  $f(c_{\text{min}})*f(c_{\text{max}}) > 0$ :
            return None

        sol = root_scalar(f,
        bracket=[c_min,c_max], method='bisect')

        if sol.converged:
            return sol.root
        else:
            return None

#####

# PROGRAMA PRINCIPAL

#####

def main():
    print("=== ESTIMACIÓN DE [Li] A
    PARTIR DE I MEDIDA CON MODELOS
    VARIADOS ===\n")

    print("Modelos disponibles:")

    for k in modelos_coefs.keys():
        print(f" - {k}")

    # Solicitar al usuario qué modelo usar

    modelo_key = input("\nElige uno de los
    modelos de la lista anterior (ej. poly4:
    ").strip()

    if modelo_key not in modelos_coefs:
        print("Modelo no encontrado. Se usará
        poly4 por defecto.")

```

```

    modelo_key = "poly4"
# Solicitar la corriente medida en  $\mu\text{A}$ 
try:
    I_input = float(input("Ingresa la corriente medida ( $\mu\text{A}$ ): "))
except ValueError:
    print("Valor no válido. Salimos.")
    return
# Pedir método
metodo = input("Indica el método de resolución [newton|bisection], default=newton: ").strip()
if metodo not in ["newton", "bisection"]:
    metodo = "newton"
# Escogemos coeficientes
coefs = modelos_coefs[modelo_key]
# Llamamos a la función

```

```

c_sol = calcular_concentracion(I_input,
coefs, metodo=metodo, x0=1.0)
if c_sol is None:
    print("\nNo se encontró solución o no convergió.")
else:
    # Pon un mínimo control: si salió <0 => no es físico
    if c_sol < 0:
        print(f"\nResultado: c={c_sol:.6f} M, pero es negativo. Revisa el modelo/valores.")
    else:
        print(f"\nResultado: c={c_sol:.6f} M (usando modelo '{modelo_key}', método {metodo})")
if __name__=="__main__":
    main()

```

4.6.3. Modelo de transferencia de masa.

Para desarrollar un modelo matemático que describa la transferencia de masa a través de la membrana en tu sistema de electrodiálisis, utilizaremos la ecuación de Nernst-Planck, que considera los mecanismos de difusión y migración de iones en presencia de un campo eléctrico.

Ecuación de Nernst-Planck.

El flujo de un ión i a través de la membrana se puede expresar como:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + z_i \frac{D_i F}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx} \text{ (Ec. 4.04)}$$

Donde:

- J_i : Flujo del ión i ($\frac{mol}{m^2 \cdot s}$)
- D_i : Coeficiente de difusión del ión i ($\frac{m^2}{s}$)
- C_i : Concentración del ión i ($\frac{mol}{m^3}$)
- z_i : Carga del ión i
- F : Constante de Faraday ($96,485 \frac{C}{mol}$)
- R : Constante de los gases ideales ($8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$)
- T : Temperatura absoluta (K)
- ϕ : Potencial eléctrico (V)
- x : Posición a través de la membrana (m)

4.6.2. Asunciones Simplificadoras.

- **Estado estacionario:** El sistema ha alcanzado un estado donde las variables no cambian con el tiempo.
- **Transporte unidimensional:** El flujo ocurre principalmente en dirección x , perpendicular a la membrana.
- **Convección despreciable:** No hay movimiento de masa debido a corrientes de convección.
- **Propiedades constantes:** Los coeficientes D_i y $\frac{d\phi}{dx}$ son constantes a través de la membrana.

Desarrollo del Modelo

a) Gradiente de Potencial Eléctrico.

- Debido al potencial aplicado ($\Delta V=1000$), asumimos un gradiente de potencial constante a través de la membrana:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\Delta V}{L}$$

Donde L es el espesor de la membrana.

b) Simplificación de la Ecuación.

- Sustituyendo el gradiente de potencial en la ecuación de Nernst-Planck:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + z_i \frac{D_i F}{RT} C_i \frac{\Delta V}{L} \text{ (Ec. 4.04)}$$

c) Ecuación de Continuidad.

- En estado estacionario:

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0$$

Lo que implica que J_i es constante a través de la membrana.

4.6.4. Solución del Modelo.

a) Integración de la Ecuación.

Integrando la ecuación de flujo con respecto a x:

$$J_i L = -D_i (C_{i,2} - C_{i,1}) + z_i \frac{D_i F \Delta V}{RT} \bar{C}_i L \text{ (Ec. 4.05)}$$

Donde:

- $C_{i,1}$ y $C_{i,2}$: Concentraciones del ión i en las interfaces de la membrana.
- $\bar{C}_i$: Concentración promedio del ión i a través de la membrana.

b) Considerando concentraciones constantes.

Si asumimos que C_i es aproximadamente constante (debido a altas concentraciones de electrolito):

$$J_i = z_i \frac{D_i F}{RT} C_i \frac{\Delta V}{L} \text{ (Ec. 4.06)}$$

Aunque el caso real, obliga a utilizar la ecuación integrada a) y no la ecuación más simplificada b).

4.6.6. Incorporación de las Propiedades de la Membrana.

Las modificaciones de la membrana afectan:

- **Coeficiente de difusión (D_i):** Las modificaciones pueden aumentar o disminuir D_i
- **Selectividad iónica:** La presencia de PANi y PANi-Li puede alterar la afinidad de la membrana por ciertos iones.
- **Espesor efectivo (L):** Las capas adicionales pueden cambiar el espesor efectivo de transporte.

4.6.7. Aplicación al Sistema Experimental.

Con los datos experimentales:

Potencial aplicado: $\Delta V=1000$ mV

Tiempo de electrodiálisis: 1800 s

Membranas y modificaciones: Diferentes D_i y L efectivos para cada prueba (ED01 a ED06)

Se puede calcular el flujo de litio y la cantidad total transferida:

$$n_{Li^+} = (J_{Li^+})(A)(t) \text{ (Ec.4.06)}$$

Donde:

- n_{Li^+} : Cantidad de litio transferido (mol)
- A : Área de la membrana (m^2)
- t : Tiempo (s)

4.6.8. Consideraciones Adicionales.

Efecto de la Temperatura: Si la temperatura varía, afecta D_i y T en el modelo.

Polarización de Concentración: A altas densidades de corriente, puede haber agotamiento de iones en la interfaz, afectando C_i .

Resistencia de la Membrana: Las modificaciones pueden cambiar la resistencia eléctrica, afectando $\frac{d\phi}{dx}$.

4.6.9. Ajuste del Modelo.

Este modelo se resolverá para estimar J_i , es decir la tasa de transferencia de masa respectiva al litio en el sistema, tomando en cuenta la concentración inicial y final en la celda B (Celda receptora) y el tiempo de operación. Lo cual servirá para estimar la cantidad de litio transferido a través de la membrana.

El flujo de litio a través de la membrana no solo depende de las propiedades intrínsecas de la membrana (como el coeficiente de difusión D_i y el espesor L) sino también de las concentraciones iniciales y finales. La ecuación para el flujo iónico incluye $C_{i,1}$ (concentración en la celda A) y $C_{i,2}$ (concentración en la celda B):

$$J_i = -D_i \frac{C_{i,2} - C_{i,1}}{L} + z_i \frac{D_i F \Delta V}{RT} \bar{C}_i \quad (\text{Ec.4.08})$$

$C_{i,2}$ actualiza $\bar{C}_i$: La concentración promedio $\bar{C}_i = \frac{C_{i,2} - C_{i,1}}{2}$ varía a medida que $C_{i,2}$ aumenta. Esto afecta directamente el término de migración en el flujo total. Considerar la concentración obtenida tras la electrodiálisis, permite evaluar:

1. **La cantidad neta de litio transferido.**
2. **La tasa de transferencia:** Relacionando ΔC_i con el tiempo de operación y el volumen de la celda receptora.
3. **La eficiencia del proceso:** Comparando las tasas de transferencia entre distintas membranas bajo las mismas condiciones.

Entonces, se implementó un código en Python que resuelva esta ecuación considerando las concentraciones obtenidas en la celda receptora y estimar la tasa de transferencia de masa respecto al litio.


```

import numpy as np

# Constantes físicas

F = 96485 # C/mol (Constante de Faraday)

R = 8.314 # J/(mol·K) (Constante de los gases)

T = 298 # K (Temperatura absoluta)

# Parámetros del sistema

D_i_list_cottrell = [0.00912, 0.01012,
7.343e-14, 8.4e-14, 2.483e-13, 3.23e-14] #
Coeficientes de difusión actualizados
(Cottrell) # Coeficientes de difusión de
Cottrell (m²/s)

#D_i_list_nernst = [34.5, 46.6, 19, 464.478,
145.05, 78.5] # Coeficientes de difusión
actualizados (Nernst-Einstein) #
Coeficientes de difusión de Nernst-Einstein
(m²/s)

D_i_list_nernst = [3.45E-05, 4.66E-05,
1.90E-05, 0.000464478, 0.00014505, 7.85E-
05]

z_i = 1 # Valencia del ion (Ejemplo: Li+)

L = 7.0e-2 # m (Longitud de la celda, 7 cm
según tu sistema)

# Definir la concentración inicial y final en
la celda

C_left = 0.00296 # mol/m³ (Concentración
inicial actualizada) # mol/m³ (Ejemplo:
Concentración inicial)

C_right_list = [0.00898479, 0.01006424,
0.00926091, 0.00855358, 0.00915304,
0.00945938] # Concentraciones finales
actualizadas # Concentraciones finales por
muestra (mol/m³)

# Definir el campo eléctrico aplicado

```

```

V_aplicado = 1.0 # Voltios (Ejemplo: 1V
aplicado entre electrodos)

E = V_aplicado / L # V/m (Campo
eléctrico)

# Cálculo del flujo iónico J_i para cada
muestra

dC_dx_list = [(C_right - C_left) / L for
C_right in C_right_list] # Lista de
gradientes de concentración para cada
muestra

J_i_list_cottrell = []

J_i_list_nernst = []

J_i_list_migracion = []

D_migracion_list = []

for D_cot, D_nernst, C_right, dC_dx in
zip(D_i_list_cottrell, D_i_list_nernst,
C_right_list, dC_dx_list):

    # Flujo por difusión (Cottrell)

    J_i_cot = -D_cot * dC_dx

    J_i_list_cottrell.append(J_i_cot)

    # Flujo total (Nernst-Einstein)

    J_i_nernst = -D_nernst * dC_dx + (z_i *
F / (R * T)) * D_nernst * C_right * E

    J_i_list_nernst.append(J_i_nernst)

    # Flujo por migración

    J_i_migracion = J_i_nernst - J_i_cot

    J_i_list_migracion.append(J_i_migracion)

    # Coeficiente de difusión asociado a
migración

    D_migracion = J_i_migracion / ((z_i * F /
(R * T)) * C_right * E)

```

```

D_migracion_list.append(D_migracion)
# Imprimir resultados para cada muestra
#print("D_Ec.Nernst-Einstein")
print("Flujo iónico J_i [mol/(m²·s)]")
for i in range(len(C_right_list)):
    print(f"ED-0{i+1}:")
    #J_i={J_i_list_nernst[i]:.3e}"

```

```

print(f" Flujo iónico (Cottrell) J_i =
{J_i_list_cottrell[i]:.3e}")

print(f" Flujo iónico (Nernst-Einstein) J_i
= {J_i_list_nernst[i]:.3e}")

print(f" Flujo iónico (Migración) J_i =
{J_i_list_migracion[i]:.3e}")

print(f" Coef. Difusión por Migración
D_mig = {D_migracion_list[i]:.3e}")

```

4.6.4. Ecuación de Cottrell.

La ecuación de Cottrell se emplea en electroquímica para describir cómo evoluciona la **corriente** en un experimento de **cronoamperometría** (es decir, la medición de corriente en función del tiempo a potencial constante) cuando la limitante del proceso es la **difusión** de especies oxidables o reducibles cerca del electrodo. A grandes rasgos, indica que la corriente decrece con el tiempo de modo proporcional a $t^{-1/2}$.

Proceso de cronoamperometría.

En cronoamperometría, se aplica instantáneamente un potencial constante sobre un electrodo sumergido en una disolución que contiene un analito que puede oxidarse o reducirse.

Al inicio ($t=0$), la concentración de la especie electroactiva cerca de la superficie del electrodo es la misma que en el seno de la disolución (concentración inicial C_0).

Inmediatamente después de aplicar el potencial, esa especie comienza a transformarse (oxidarse o reducirse) sobre el electrodo, generando un **flujo de iones** impulsado por **difusión**. Esto produce la corriente que medimos.

Relevancia de la difusión.

A medida que avanza la reacción electroquímica en la superficie del electrodo, la concentración de la especie electroactiva baja localmente cerca de esa superficie, ya que se está consumiendo o produciendo en el electrodo.

Si no hay agitación ni convección, el transporte de nuevas especies al electrodo (o su retirada) está regido principalmente por la **difusión**.

La “zona” de la disolución a la que se accede por difusión se va ampliando en el tiempo. Ello implica que la corriente deja de ser constante y decrece de forma característica con la raíz cuadrada inversa del tiempo.

Forma usual de la ecuación de Cottrell

Suele expresarse de la forma:

$$I(t) = nFAC_0\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \text{ (Ec. 4.09)}$$

donde cada símbolo significa:

- $I(t)$: **corriente** instantánea (A) en función del tiempo t .
- n : número de electrones transferidos en la reacción elemental (por molécula o ión que se reduce u oxida).
- F : constante de Faraday ≈ 96485 C/mol.
- A : **área geométrica** del electrodo (m^2).
- C_0 : **concentración inicial** de la especie electroactiva en la disolución, (mol/m^3 o mol/L según convención).
- D : **coeficiente de difusión** de esa especie en la disolución (m^2/s).
- π : la constante pi $\approx 3.14159\dots$
- t : tiempo transcurrido desde que se aplicó el potencial (s).

Término $\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

La raíz cuadrada del tiempo en el denominador refleja la dinámica difusiva: al aumentar t , la zona de difusión se expande y la concentración de la especie electroactiva baja en la superficie, por lo que la corriente se reduce con $t^{-1/2}$. A la vez, D (difusividad) indica cuán rápidamente se difunde la especie: cuanto mayor sea D , más rápida la reposición de moléculas/iones al electrodo y, por ende, mayor la corriente inicial.

b. Producto $nFAC_0$

- n y F indican la **carga eléctrica** que se libera o consume por mol de especie electroactiva: n electrones por molécula, cada electrón con carga elemental.
- A es el área, de modo que un electrodo más grande favorece la corriente total.
- C_0 es la concentración inicial en la celda donadora. A más alta concentración, mayor cantidad de especies disponibles para ser reducidas u oxidadas, y por tanto corriente inicial más grande.

Idea general del decaimiento $t^{-1/2}$

Instantáneamente al aplicar el potencial, la corriente es muy alta porque la superficie del electrodo está “bañada” en la concentración inicial C_0 .

Conforme pasa el tiempo, empieza a agotarse la especie electroactiva cerca de la superficie y sólo por difusión (sin convección) van llegando más iones/moléculas desde capas más profundas.

La dependencia con $t^{-1/2}$ surge de la **Ley de Fick** (solución de la ecuación de difusión semi-infinita), donde el espesor de la capa difusiva crece como $\sqrt{Dt}$

Ello hace que la corriente decrezca de forma sistemática según ese exponente de $1/2$ en el denominador.

Cómo se obtiene el coeficiente de difusión con Cottrell

En la práctica, se miden pares $\{t, I(t)\}$. Según la ecuación, si se linealiza la forma:

$$I(t) \cdot \sqrt{t} = nFAC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Entonces, al graficar $I(t) \cdot \sqrt{t}$ contra $t^{0.0}$ (una constante) se debería obtener una línea horizontal si toda la cinética se rige por la difusión. De la altura de esa meseta, se deduce el factor $\sqrt{D}$ y, por ende, se obtiene D . Esto asume un modelo ideal, sin complicaciones como reacciones secundarias, sobrepotenciales, etc.

A continuación, se muestra el código implementado en Python para tratar los datos experimentales usando esta ecuación.

```
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit
import glob
import os

DATA_DIRECTORY = r" Ruta de acceso a los datos "

def cottrell_equation(t, D, nFA_C0):
    return nFA_C0 * (D**0.5) / (np.pi**0.5 * t**0.5)

def analyze_cronoamperometry():
    file_paths = glob.glob(f"{DATA_DIRECTORY}/*.csv")
    print(f"Archivos encontrados: {file_paths}")
    results = []
    if not file_paths:
        print("No se encontraron archivos en la ruta especificada.")
        return results
    for file_path in file_paths:
        print(f"Analizando archivo: {file_path}")
```

```
# OPCIÓN A (asumiendo primera fila
NO es datos, sino encabezado textual)
```

```
# data = pd.read_csv(file_path,
header=None, skiprows=1)
```

```
# OPCIÓN B (asumiendo primer fila SI
es encabezado con nombres)
```

```
data = pd.read_csv(file_path)
```

```
# Revisar nombres de columna en
data.columns
```

```
# suponer que se llaman "Time" y
"Current"
```

```
# Ajustar a los nombres reales
```

```
if "Time" in data.columns and "Current"
in data.columns:
```

```
    time = data["Time"].values
```

```
    current = data["Current"].values
```

```
else:
```

```
    # Si no se llaman así, usar índices (0
y 1)
```

```
    time = data.iloc[:, 0].values
```

```
    current = data.iloc[:, 1].values
```

```
# Verifica que sean numéricos
```

```
# pd.to_numeric fuerza la conversión a
float, si algo no se puede -> NaN
```

```
    time = pd.to_numeric(time,
errors="coerce")
```

```
    current = pd.to_numeric(current,
errors="coerce")
```

```
# Elimina filas con NaN (por si algo no
pudo convertirse)
```

```
    valid_mask = ~pd.isna(time) &
~pd.isna(current)
```

```
    time = time[valid_mask]
```

```
    current = current[valid_mask]
```

```
# Si hay encabezado textual, es probable
que time[0] ya sea 0.1, etc.
```

```
# Asegurar que t>0
```

```
if np.any(time <= 0):
```

```
    print(f"Error: {file_path} contiene
tiempos <=0. Se omite.")
```

```
    continue
```

```
# Orden ascendente
```

```
idx_order = np.argsort(time)
```

```
time = time[idx_order]
```

```
current = current[idx_order]
```

```
# Ajuste Cottrell
```

```
try:
```

```
    popt, pcov =
curve_fit(cottrell_equation, time, current,
maxfev=5000)
```

```
    D_estimated, nFA_C0_estimated =
popt
```

```
except RuntimeError:
```

```
    print(f"No se pudo ajustar la ecuación
de Cottrell en {file_path}.")
```

```

        continue

    # Generar valores ajustados
    current_fit = cottrell_equation(time,
    *popt)

    # DataFrame con resultados
    result_df = pd.DataFrame({
        "Tiempo (s)": time,
        "Corriente experimental": current,
        "Corriente ajustada": current_fit
    })

    output_filename =
os.path.join(DATA_DIRECTORY,
        os.path.basename(file_path).replace(
".csv", "_ajuste.csv"))

```

```

        result_df.to_csv(output_filename,
index=False)

        print(f"Resultados guardados:
{output_filename}")

        print(f"    D = {D_estimated:.4e},
nFA_C0 = {nFA_C0_estimated:.4e}\n")

        results.append((file_path, D_estimated,
nFA_C0_estimated))

    return results

if __name__=="__main__":

    final_results =
analyze_cronoamperometry()

    for rr in final_results:
        print(rr)

```

Capítulo 5. Resultados y discusión.

Introducción.

En esta sección se presentan los resultados de cada etapa experimental del proyecto, así como la discusión realizada para cada una de ellas que trazó el camino por el cual se llegó a las condiciones finales de experimentación y los resultados de las pruebas realizadas con electrodiálisis para separar litio del cátodo de baterías para estudiar el efecto de las modificaciones realizadas con PANi y PANi-Li en las membranas de borosilicato y de intercambio catiónico Nafion.

Se presentan los resultados de:

Pruebas preliminares. Que permitieron descartar materiales a modificar y definir las condiciones de experimentación, así como la metodología para llevar a cabo las modificaciones.

Modificación de materiales. Integración de la polianilina y polianilina-litio a las membranas propuestas para modificar a través de la técnica de cronoamperometría. Recordando que los materiales fueron modificados durante 1800 s a un potencial de 1000 mV en medio ácido de H_2SO_4 0.5M, por cronoamperometría.

Electrodiálisis. Realización de la extracción de litio del cátodo de batería a través de la aplicación de un potencial por un tiempo determinado, donde el resultado de estas fue dependiente únicamente de la membrana utilizada.

Caracterización de muestras. Se caracterizó a través de distintas técnicas los productos obtenidos de la modificación y la electrodiálisis, consisten en dos tipos de muestras, sólidas y líquidas. Las sólidas, corresponden a las membranas, denominadas M1 – M12 y que consisten en las membranas propuestas en las que se analiza: La membrana sin modificar, la membrana modificada con PANi, la membrana modificada con PANi-Li. Además, a cada una de las muestras mencionadas, corresponde un duplicado y se dividen en membranas utilizadas en electrodiálisis y las no utilizadas en dicho proceso a fin de observar cambios que ocurrieran en las membranas a raíz de la aplicación de potencial y el paso de especies iónicas a través de estas.

Voltametría de barrido lineal. Se aplica para las muestras líquidas correspondientes al electrolito, primero al cátodo inmerso en una solución de H_2SO_4 0.5M como muestra problema, posterior al proceso de electrodiálisis se generan dos muestras: celda A y celda B. Celda A contiene la solución problema posterior a la electrodiálisis, por otro lado, celda B contiene la solución de H_2SO_4 receptora de litio.

Determinación de concentración obtenida. Haciendo uso de la técnica de VBL, se realiza la construcción de una curva de calibración a partir de la cual se desarrolló una curva de ajuste haciendo uso de OriginLab para, por métodos numéricos, obtener una aproximación teórica a la concentración obtenida a través de la corriente obtenida por la técnica de VBL a cierto potencial característico del litio.

Muestras. Se presenta la nomenclatura de las muestras en la Tabla 9.

Tabla 9. Nomenclatura de las muestras.

Membrana	Estado	Muestra	Prueba Electrodiálisis
FMB	Sin usar	M1	No aplica
	Usada en ED	M2	ED-1
FMB-PAni	Sin usar	M3	No aplica
	Usada en ED	M4	ED-2
FMB-PAni-Li	Sin usar	M5	No aplica
	Usada en ED	M6	ED-3
MIC	Sin usar	M7	No aplica
	Usada en ED	M8	ED-4
MIC-PAni	Sin usar	M9	No aplica
	Usada en ED	M10	ED-5
MIC-PAni-Li	Sin usar	M11	No aplica
	Usada en ED	M12	ED-6
FMB: Filtro membrana borosilicato.			
MIC: Membrana intercambio catiónico – Nafion			
ED: Electrodiálisis.			

5.1 Pruebas preliminares.

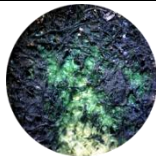
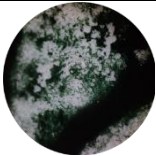
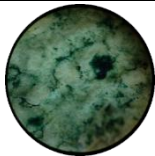
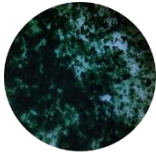
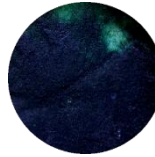
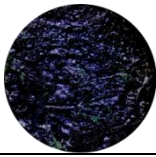
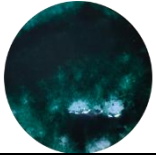
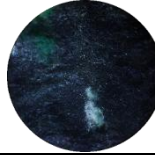
5.1.1 Material de la membrana.

Se utilizaron tres materiales inicialmente, además de la membrana de intercambio catiónico Nafion. Como se muestran en la Tabla 10 los fueron Papel filtro (celulosa), membranas de tetrafluoretileno (TFE) y filtro membrana borosilicato, que se sometieron a las modificaciones propuestas para evaluar las condiciones ideales para llevarlas a cabo que se muestran en la Tabla 13. El objetivo de estas pruebas fue encontrar condiciones de modificación, encontrar un material de mayor disponibilidad para modificar con PAni y litio en forma de perclorato de litio. Así como evaluar el impacto de la modificación en membranas no especializadas a diferencia de la membrana de intercambio catiónico Nafion.

Tabla 10. Materiales evaluados en las pruebas preliminares. PF: Papel filtro. TFE: Tetrafluoretileno. FMB

PF-BCO	TFE-BCO	FMB-BCO
		

Tabla 11. Materiales modificados en las pruebas preliminares.

Potencial de síntesis	Papel filtro	TFE	Borosilicato
900 mV			
	Resistencia (kΩ):6	Resistencia (mΩ):6	Resistencia (mΩ):6
1000mV			
	Resistencia (kΩ):3	Resistencia (mΩ):3	Resistencia (mΩ):3
1200mV			
	Resistencia (kΩ):1	Resistencia (mΩ):1	Resistencia (mΩ):1

Condiciones de operación.

Modificación.

Se realizaron pruebas a las condiciones establecidas en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones iniciales propuestas para la modificación.

Membrana	Potencial (mV)	Electrolito		Tiempo (s)
FMB	1000	Ánodo	Anilina · H ₂ SO ₄	300
MIC	1500	Cátodo	Sulfato de amonio	900
		Ánodo	Anilina · LiClO ₄ · H ₂ SO ₄	1800
		Cátodo	Sulfato de amonio	
FMB: Filtro membrana borosilicato		Ánodo	Anilina · H ₂ SO ₄	
MIC: Membrana de intercambio catiónico - Nafion		Cátodo	LiClO ₄ · Sulfato de amonio	Celda A: Ánodo. Celda B: Cátodo.

Relación potencial/tiempo.

Las pruebas preliminares dieron una perspectiva de las propiedades del polímero bajo las distintas condiciones de polimerización y su manejabilidad para la aplicación como modificación en membranas catiónicas.

Existe una relación entre el tiempo, el potencial y las propiedades de la polianilina (PAni) obtenida, así como, en este caso, el grosor de capa obtenida de material. Parte de estas relaciones, fueron observadas en trabajos anteriores [80], en este trabajo se reforzaron algunos de los comportamientos vistos descritos a continuación:

La electrosíntesis a potenciales altos (1500mV) y largo tiempo (15 minutos o más), genera capas de polímero sobre-oxidado que parecen más robustas, con aglomeraciones puntuales, sin embargo, estas capas suelen caerse con facilidad y romperse con la manipulación del material modificado, también se observa desprendimientos de este al sumergirse nuevamente, por ejemplo, para su caracterización; lo que resulta poco práctico para la aplicación en membranas.

Por otro lado, tiempos demasiado cortos no permiten una deposición adecuada, ya que a potenciales muy altos no es uniforme por lo que se pudieron descartar estas variaciones.

A potenciales muy bajos (600mV) la polimerización se da de manera más lenta y en menor cantidad. Lo que resulta útil para controlar la cantidad de polímero, sin embargo, por cuestiones de practicidad, no resulta óptimo por el tiempo requerido para modificar con una capa significativa de polímero, con relación a la disponibilidad del equipo y que una síntesis errónea sería mucho más costosa hablando del tiempo necesario para realizarse.

Sabiendo esto, la opción que intuitivamente podría parecer la mejor, es también la más adecuada, un potencial intermedio (1000mV) controlando el tiempo de modificación. Para lo que se encontró que un tiempo largo (1800s o 30 minutos) resulta mejor al incorporar litio a la modificación que se encontró tras estudios posteriores.

Las condiciones del electrolito mostradas en la Tabla 13 se aceptaron exceptuando aquella donde el perclorato de litio se encuentra en la celda del cátodo (color verde), ya que no pasa a través de la membrana en esta configuración.

Por lo que al final se establecieron las condiciones siguientes de experimentación según las condiciones expresadas en la Tabla 12:

Potencial de síntesis: 1000 mV.

Modificación PAni: Electrolito “Azul”.

Modificación PAni-Li: Electrolito “Amarillo”

Tiempo: 1800 s

Materiales modificados: Membrana de borosilicato, Membrana Nafion.

Discusión de los resultados preliminares.

Definición de los materiales.

Los materiales mostraron comportamientos similares en cuanto a la reducción de la resistencia, la diferencia más grande en la estabilidad de la deposición de la polianilina se debe a la naturaleza de los materiales, el borosilicato mostró una gran deposición superficial, por otro lado el papel filtro es altamente hidrofílico y mostró una mayor concentración de polianilina, sin embargo su uso como membrana en la electrodiálisis es inadecuado debido a que el medio ácido es demasiado destructivo para su composición a pesar de la baja concentración y por su naturaleza hidrofílica, opuesta a la naturaleza semipermeable recomendada para membranas de electrodiálisis permite transferencia de masa por otros mecanismos como la diferencia de concentración.

El TFE cubre con el requisito de ser semipermeable, sin embargo, está diseñada para procesos donde la fuerza impulsora es la presión, no es un material que pueda modificarse adecuadamente con polímeros conductores de manera estable, sino solo de forma superficial, lo cual lleva a una pérdida de la capa modificada con facilidad.

Por último, el borosilicato se comporta de forma intermedia, por los resultados mostrados, recibe de mejor manera la modificación que la membrana de TFE, mientras que resiste la acidez del medio en mayor medida que el papel filtro (celulosa). El filtro membrana de borosilicato será utilizado en paralelo a la membrana de Nafion ya que ayudará a observar el efecto de la modificación en un material no especializado en la separación selectiva de cationes.

Ha de mencionarse que estas modificaciones se realizaron en una celda no especializada para el uso de membranas, por lo que posterior a las mismas, cuando ya se contó con la celda adecuada el método de modificación cambió, pero al mismo tiempo fue más estable, ya que la deposición en este método era muy irregular. Lo que ayudó a la inclinación por la membrana de borosilicato ya que incluso en estas condiciones recibió de mejor manera el polímero conductor.

5.3. Cronoamperometría.

Debido al uso de polianilina y que el potencial aplicado podría potencialmente cambiar el estado de oxidación de esta, por lo que se decidió mantener tanto el tiempo como el potencial para la electrodiálisis para mantener las condiciones lo más estables posibles y que la única variable fueran las propiedades de la membrana utilizada.

Modificación de materiales.

Las membranas M1, M2, M7 y M8 no se incluyen ya que no fueron modificados, se presentarán solamente M4, M6, M10 y M12, ya que serán las membranas utilizadas en el proceso de electrodiálisis y son las correspondientes a ED02, ED03, ED05 y ED06 respectivamente.

Membrana de borosilicato:

- Es un material rígido y resistente, generalmente inerte desde el punto de vista químico.
- Tiene una **permeabilidad limitada** para iones, lo que puede restringir la transferencia iónica selectiva a través de la membrana.
- Las membranas de borosilicato se comportan más como barreras físicas, lo que puede afectar la eficiencia de los procesos electroquímicos, especialmente en la transferencia de protones y dopantes durante la polimerización.

Los cronoamperogramas mostrados en la Figura 15 corresponden a M4 y M6, membrana de borosilicato modificado con polianilina y polianilina-litio respectivamente, además se incluyen las curvas suavizadas.

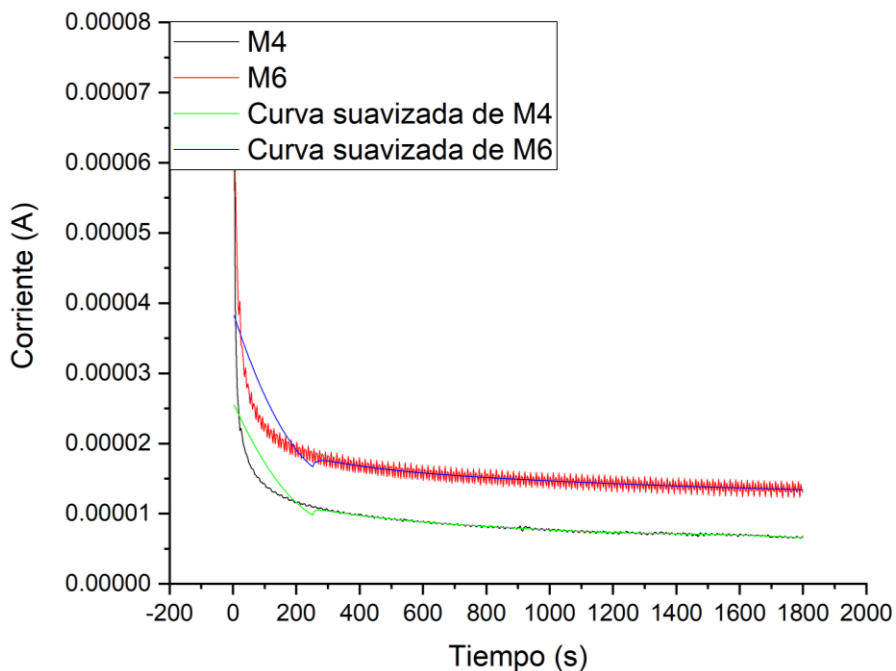


Figura 15. Cronoamperograma de modificación de las muestras M4 y M6.

Curva M4 (negra):

Muestra una etapa de estabilización a una corriente más baja, lo que podría estar relacionado a la baja conductividad del medio modificado (borosilicato) y por lo tanto a una menor cantidad de polímero depositado.

Curva M6 (roja):

La corriente de estabilización es más alta que en M4, lo que indica que **M6 tiene mayor actividad electroquímica**. Mientras que podría sugerir que la presencia de perclorato, al ser una especie conductora, promueve la formación del polímero o bien el aumento de la conductividad del medio ayuda a que más corriente pase a través del sistema.

Membrana Nafion.

El Nafion es una **membrana de intercambio de catiónico** con alta **conductividad iónica**, ampliamente utilizada en sistemas electroquímicos como celdas de combustible y baterías. **Higroscopicidad:** Nafion retiene agua, lo que puede mejorar la movilidad iónica en medios acuosos, como es el caso.

Curvas iniciales (M10 y M12):

La curva de M10 (Nafion-PAni) muestra un gran cambio decreciente en la corriente al inicio (alrededor de los primeros 200 segundos) y luego se estabiliza gradualmente en valores muy bajos.

La curva de M12 (Nafion-PAni-Litio) presenta un comportamiento inverso, en el que comienza en corrientes negativas y luego se estabiliza y se mantiene en valores muy cercanos a cero. Esto se traduce en una menor densidad de corriente en M12, posiblemente debido a la presencia de litio, aunque se podría explicar también por algún defecto en las conexiones

La diferencia en los niveles de corriente entre M10 y M12 persiste en las curvas suavizadas, indicando que la modificación con litio tiene un efecto claro en la conductividad o en la transferencia de carga de la muestra como se aprecia en la Figura 16.

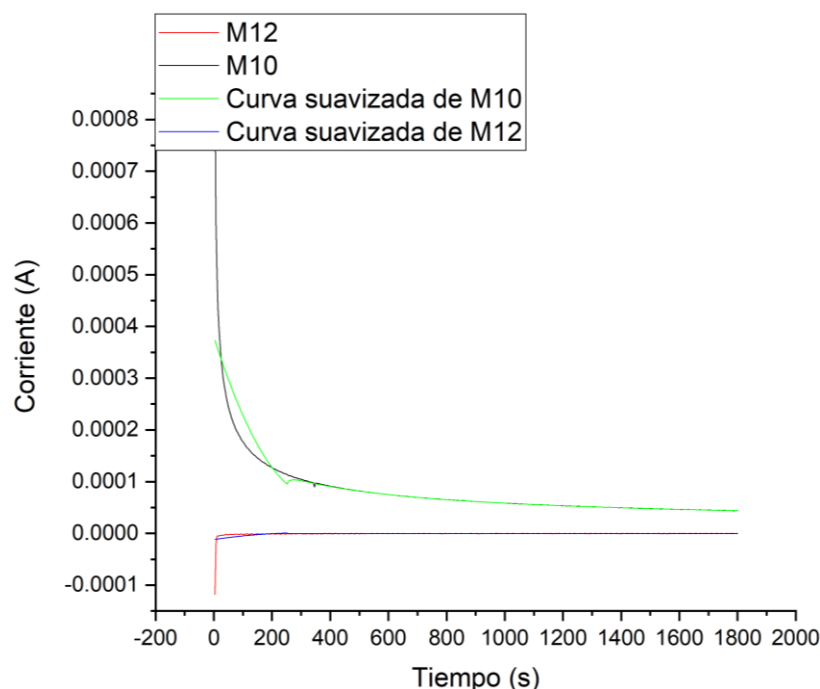


Figura 16. Cronoamperograma de modificación de las muestras M10 y M12.

Interpretación:

En ambas curvas, un cambio en la corriente se da en los primeros 200 segundos aproximadamente, tras los cuales inicia una etapa de estabilización.

La rápida disminución de la corriente en ambos casos sugiere un proceso de carga inicial seguido por la estabilización en el estado estacionario. Este comportamiento es común en sistemas donde los iones se mueven inicialmente rápido al aplicarse un potencial, pero la corriente disminuye cuando el sistema alcanza un equilibrio.

La menor corriente en M12 podría indicar que el litio está interfiriendo en la capacidad de intercambio iónico del PANi, posiblemente reduciendo la cantidad de carga que puede moverse a través del Nafion modificado. Esto podría estar relacionado con la interacción entre el litio y los sitios de carga de PANi, reduciendo su movilidad o afectando la conductividad.

Comparación entre M10 (Nafion-PAni) y M12 (Nafion-PAni-Litio):

En general, M10 muestra mayores corrientes que M12, lo cual podría ser indicativo de una mejor conductividad iónica o de un mejor proceso de modificación en el caso sin litio.

El litio en M12 (PANi-Litio) puede estar actuando como un dopante que reduce la movilidad de otros iones en el Nafion o estabiliza la estructura del PANi, afectando la eficiencia en el transporte de carga, si esto es beneficioso o contraproducente todavía no puede decirse ya que podría reducir la movilidad de iones que no son de interés, lo que beneficiaría la aplicación.

5.4. Electrodialisis.

Se presentan los cronoamperogramas resultantes del proceso de electrodialisis en una celda H. Recordando que las condiciones de la celda fueron las siguientes:

Contenido de la semicelda del ánodo o celda A: 1 gr aproximadamente de cátodo de batería en el compartimiento sumergido en solución de H_2SO_4 0.5 M.

Contenido de la semicelda de cátodo o celda B: Solución H_2SO_4 0.5 M.

Orientando la cara modificada de la membrana correspondiente hacia la celda A.

Es importante destacar que el caso del filtro de borosilicato (FMB) tiene una permeabilidad limitada pero no es higroscópica, es decir, presenta difusión por diferencia de concentración.

Ecuación de Cottrell.

La ecuación de Cottrell describe el cambio de corriente con respecto al tiempo en técnicas donde se aplica un potencial controlado como en el caso de la cronoamperometría, esta puede ser usada para obtener más información relativa a procesos difusivos a partir de los datos usados de cronoamperometría. Haciendo uso de esta ecuación se construyeron gráficas que ayudan a interpretar los cronoamperogramas obtenidos.

ED01 (Membrana Borosilicato): La respuesta de corriente en la Figura 17 muestra que la corriente inicial cerca de $60\mu\text{A}$, decae rápidamente (~ 50 s) hasta $\sim 10\mu\text{A}$. A partir de ~ 200 s se mantiene en un rango de 5 a $10\mu\text{A}$ con oscilaciones.

El decaimiento rápido: **carga doble capa.**

La meseta en $\sim 8\text{--}10\mu\text{A}$: **flujo iónico estable** (H^+ , Li^+ , otras especies catiónicas presentes en la solución donadora) más un leve componente capacitivo.

La estabilidad indica que no se observa gran adsorción ni desorción posterior, y que la competencia migración/difusión llegó a un régimen pseudoequilibrado [57] Este comportamiento podría presentarse por tiempos más prolongados, como no se observa que la corriente llegue a cero de forma constante, se presume que tras 1800s no se presenta agotamiento de iones en el lado del ánodo.

En la Figura 18 que presenta la curva de ajuste con la ecuación de Cottrell, la fase inicial (0–100 s) **sí** asemeja un decaimiento rápido, pero a partir de ~100 s el sistema deja de seguir la ley $1/\sqrt{t}$. Seguramente fenómenos de migración o adsorciones afectan la corriente estable. La curva de ajuste en rojo de la Figura 18, presenta una similitud en la tendencia de los datos experimentales, lo que indica que hay un transporte difusivo que se ajusta con el borosilicato ya que no se trata de una barrera semipermeable.

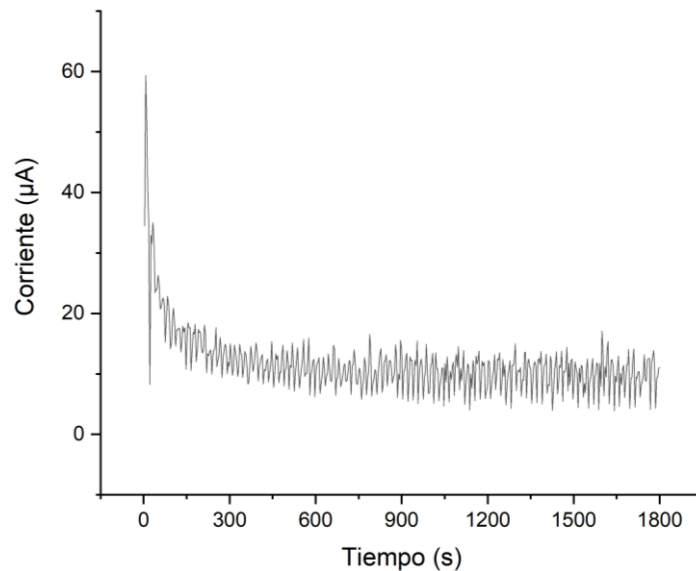


Figura 17. Cronoamperograma de ED-01.

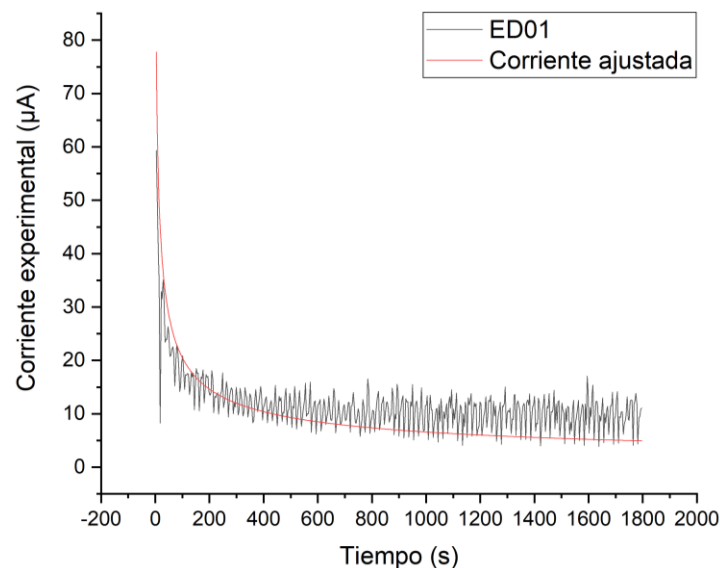


Figura 18. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-01.

ED02 (Membrana Borosilicato-PAni): En la Figura 19 se observa relativo a ED-02 que la **corriente inicial** es de aproximadamente $40\mu\text{A}$ que decae hasta $\sim 0\text{--}2\mu\text{A}$.

Se observan unos picos en $\sim 300\text{--}600\text{ s}$ (quizás pulsos de gas o ruido relacionado a procesos superficiales en membrana).

Interpretación. El final (cerca de $0\mu\text{A}$) sugiere que la conducción neta de iones, pasados $\sim 1000\text{ s}$, es muy reducida. Esta reducción en el ruido en contraste con la Figura 17 indica que la incorporación de polianilina reduce la dificultad en los iones para pasar a través de la membrana debido a un incremento en la conductividad iónica. Esto coincide con lo encontrado en la literatura [3] donde modificaciones de membranas como la adición de polianilina mejora la permselectividad hacia cationes monovalentes.

Valores de ajuste con ecuación de Cottrell. La corriente llega incluso a valores positivos y negativos pequeños, con mucha oscilación, mientras que la recta del ajuste, en la Figura 22, está en un nivel fijo por encima de $0\mu\text{A}$. Indica que el ajuste “forzó” un valor que ni siquiera coincide en signo con la mayor parte del experimento. Esto revela que la corriente real seguramente no es “oxidación/reducción difusiva pura”, sino más bien confirma que un transporte global es controlado por la migración iónica provocada por la diferencia de potencial de forma más dominante que en el caso de ED-01.

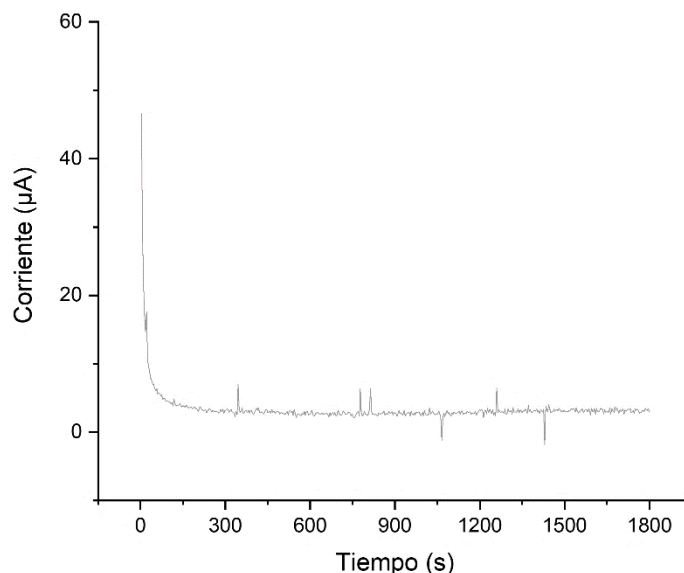


Figura 19. Cronoamperograma de ED-02

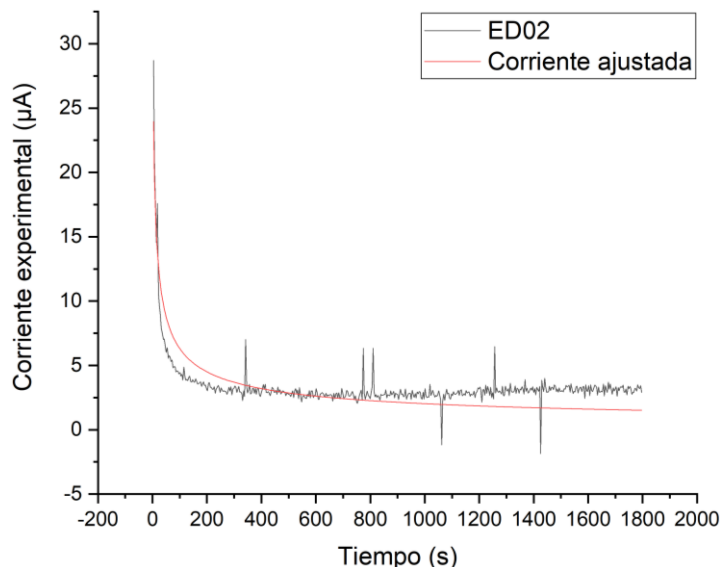


Figura 20. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicada a ED-02.

ED03 (Membrana Borosilicato-PAni-Li): Como se observa en la Figura 21, la corriente inicial es de alrededor de 0 a $+5\mu\text{A}$, pero con un aumento progresivo (hasta $+10\mu\text{A}$) y una gran modulación ($\pm 5\mu\text{A}$). Se observa un “techo” irregular.

Interpretación. La **señal muy oscilante** apunta a un fenómeno de inestabilidad iónica o a la formación de micro-burbujas (oxígeno/hidrógeno) que alteran intermitentemente la conductividad local. Es plausible que la membrana se halle en un régimen de **sobrepotencial** bajo, donde la corriente neta es pequeña, y los picos provengan de disturbios en la superficie.

En la Figura 21 la corriente en ED03, utilizando una membrana de borosilicato modificada con PAni y litio, se estabiliza a un nivel más alto en comparación con ED01 y ED02. Se observa una fluctuación continua de corriente, lo que puede deberse a una interacción más dinámica entre el

PAni dopado con Li y el H_2SO_4 creando un efecto de intercambio iónico que afecta la estabilidad de la corriente, que podría sugerir una mejora en la conductividad iónica [81], [82].

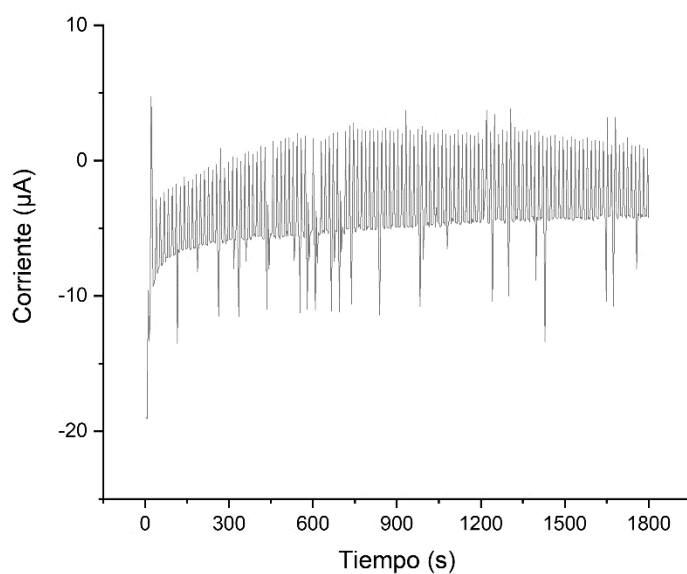


Figura 21. Cronoamperograma de ED-03.

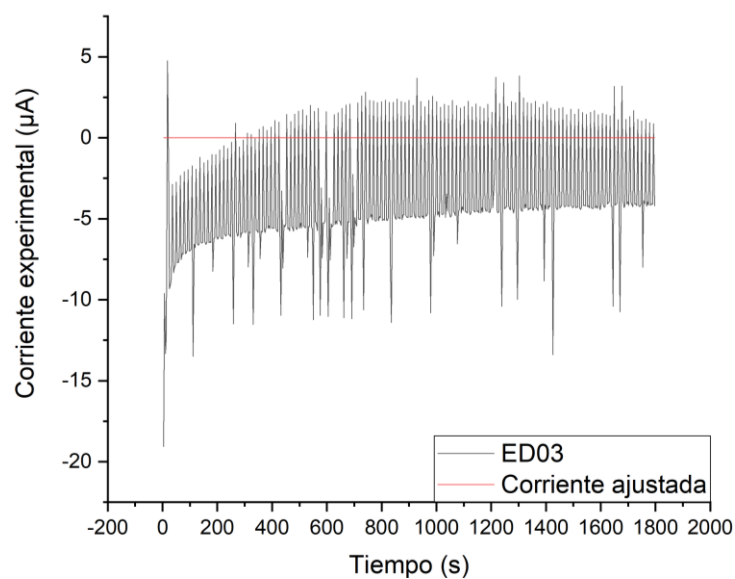


Figura 22. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicados a ED-03.

ED04 (Membrana Nafion): En la Figura 23 se muestra la respuesta obtenida por el Nafion Comienza en $-500\mu\text{A}$ y sube entre aprox. 150 s a $-100\mu\text{A}$. Luego se queda en esa zona presentando unos picos de altura y espaciado uniforme.

Signo negativo. La celda está midiendo la corriente en un sentido “catódico” (por la convención de tu potencióstato o circuito).

Interpretación. La corriente muy alta al principio indica una **carga capacitiva** considerable. Podría indicar que la superficie del electrodo y la membrana tienen una alta capacidad.

El régimen final en $-100\mu\text{A}$ sugiere un **proceso de transporte intenso** (o cinética rápida) estable en el tiempo, tal vez un ión bivalente o alta conductividad en la disolución, dados los picos que se mantienen en un rango consistente y espaciados uniformemente.

Datos de ajuste con la ecuación de Cottrell. El modelo ajusta esencialmente un valor “constante” que minimiza los residuos globales, pero **no** refleja el decaimiento $\propto 1/\sqrt{t}$ que uno esperaría si fuera un comportamiento difusivo de Cottrell genuino.

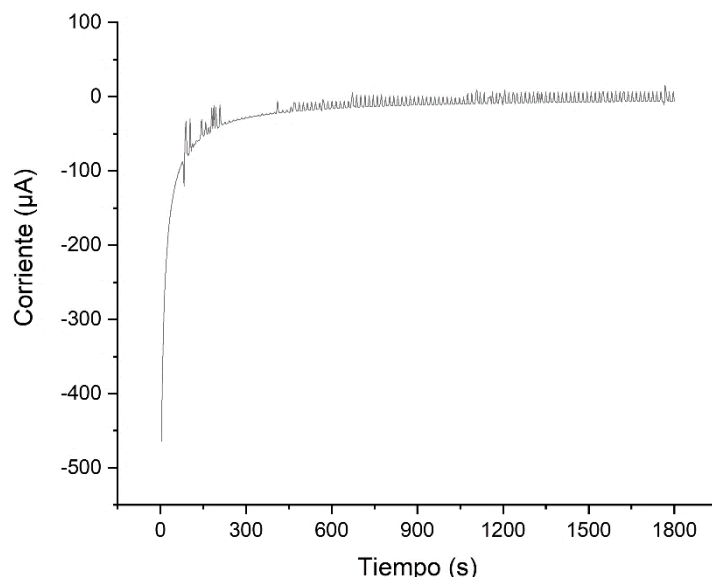


Figura 23. Cronoamperograma de ED-04

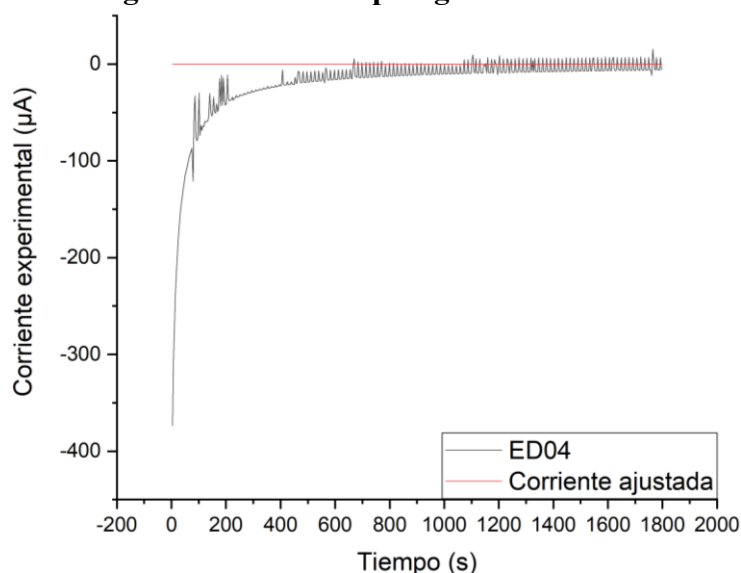


Figura 24. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicados a ED-04.

ED05 (Membrana Nafion-PAni): Mostrado en la Figura 24, arranca cerca de $-160\mu\text{A}$ y sube a aprox. $-20\mu\text{A}$, manteniéndose con un incremento gradual hasta el final del proceso que se asocia a la redistribución de iones o a la saturación parcial de los sitios activos en la membrana.

Interpretación. Similar a ED-04 pero con menor corriente final. Indica quizá una **selectividad distinta** de la membrana, lo que indica una reducción de la conductividad neta.

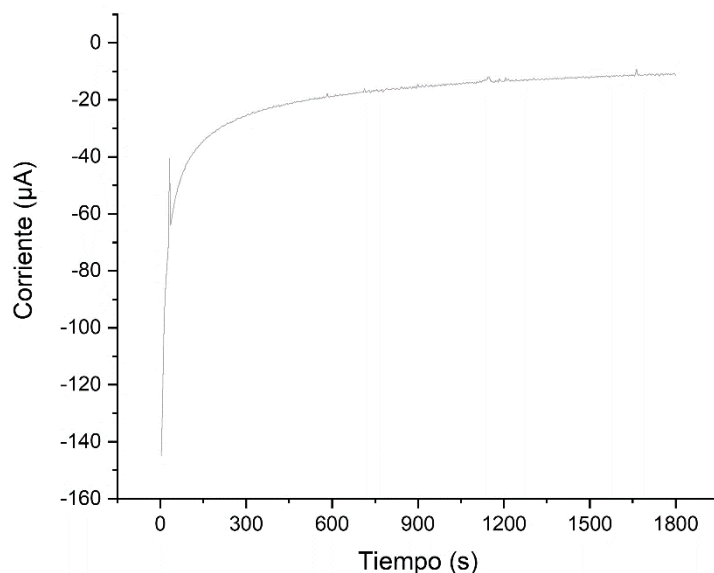


Figura 25. Cronoamperograma de ED-05.

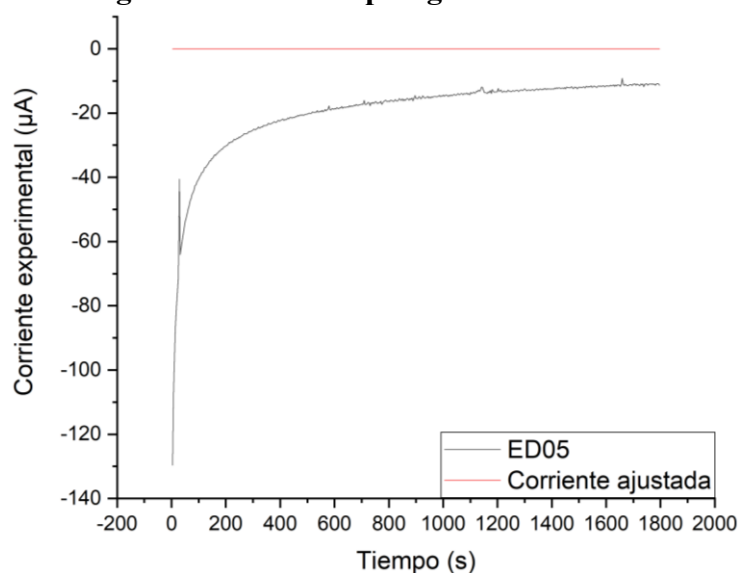


Figura 26. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicados a ED-05.

ED06 (Membrana Nafion-PAni-Li): Se muestra en la Figura 28, arranca cerca de $-60\mu\text{A}$ y termina cerca de $-20\mu\text{A}$, con saltos fuertes en $\sim 1100\text{--}1400\text{ s}$.

Interpretación. El salto alrededor de 100 s , sugiere un evento transitorio, p. ej. “desprendimiento” de algo adsorbido o un cambio en la fuerza iónica local, tal vez perclorato de litio. La meseta en $-20\mu\text{A}$ indica un flujo final menor que en ED04-05, mostrando que la modificación introducida a la membrana afectó la permeabilidad iónica, aunque no se puede concluir si el efecto es de aumento o disminución de la misma.

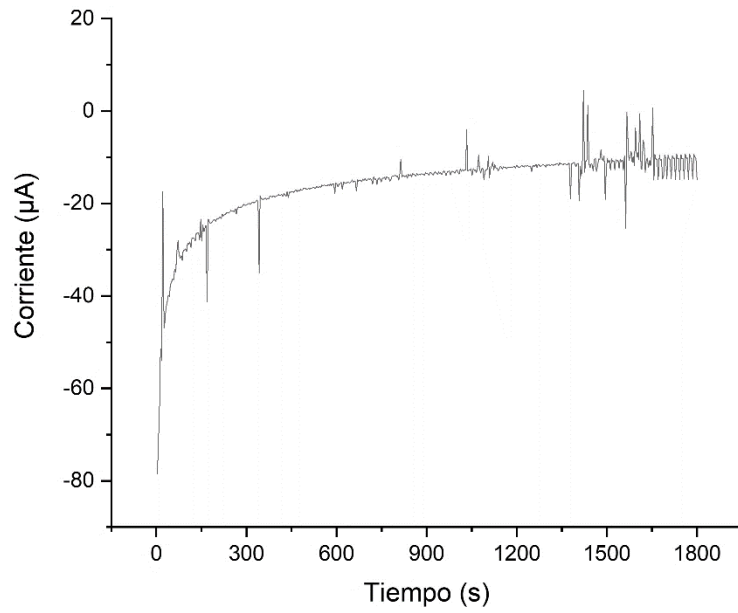


Figura 27. Cronoamperograma de ED-06

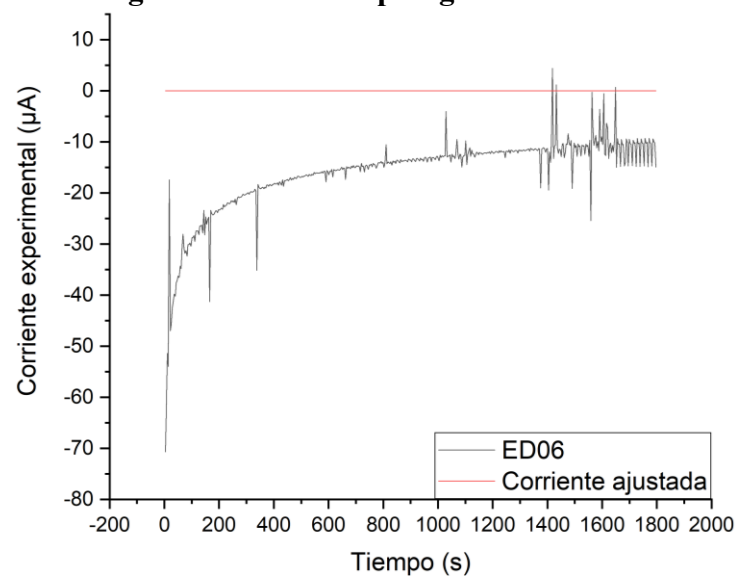


Figura 28. Gráfica de los datos de ecuación de Cottrell aplicados a ED-06.

Conclusiones de las cronoamperometrías.

Se destaca cómo cada ensayo (ED01–ED06) exhibe un **decaimiento inicial** típico de la carga de la doble capa, coherente con la descripción de Bockris [57].

A partir de los valores de **corriente final** en cada electrodiálisis, el **signo** (positivo o negativo) es un indicador de la **dirección de la corriente**: en el circuito de medición, las corrientes “negativas” suelen asociarse a un flujo opuesto al que se definió por convención. Además, la **magnitud** de la corriente (su valor absoluto) refleja, de manera general, cuánto flujo de iones se mantiene al final del experimento. Aun así, conviene precisar algunos matices:

Las **oscilaciones** y “picos” demuestran que no es un sistema de difusión pura, sino que intervienen la **migración**, la **carga capacitiva** y posibles reacciones o adsorciones secundarias.

La cronoamperometría provee una “firma” de los cambios de conductancia y adsorción en la membrana y del establecimiento de un régimen estacionario de transporte iónico.

De este modo, las gráficas confirman la rápida carga de la doble capa al inicio, seguida de un régimen controlado por migración iónica y procesos superficiales, tal como se describe en la literatura de Bockris para sistemas electroquímicos con **interfaces complejas** (electrodiálisis) [57].

En la Tabla 13 se muestran los valores de corriente medidos al término de cada ensayo de cronoamperometría ED01 a ED06. Estas corrientes reflejan, de manera global, el flujo electroquímico sostenido en cada celda tras el establecimiento de la doble capa y la estabilización del sistema. Como se aprecia:

Tabla 13. Corrientes finales para electrodiálisis (valores absolutos).

Muestra	Corriente final (µA)
ED01	11.047
ED02	3.421
ED03	4.2144
ED04	7.10144
ED05	11.41
ED05	14.9231

Signo de la corriente.

En algunos casos (ED01, ED02, ED04), la corriente final es positiva, mientras que en otros (ED03, ED05, ED06) se presenta con signo negativo. Este signo depende de la convención de polaridad y la dirección neta de flujo electrónico/iónico en el circuito de medida, pero no implica, por sí solo, la acumulación o extracción efectiva del metal en la celda receptora.

Magnitud

Los valores se sitúan en un rango de 3–15 μ A (en magnitud absoluta), indicando que, tras la fase inicial de carga capacitiva, se sostiene un flujo de iones.

Observaciones.

Un mayor alejamiento de cero podría sugerir una conducción iónica más intensa, pero ello debe confirmarse con la evidencia de transporte real (concentraciones finales en el licor receptor).

De igual modo, las corrientes negativas no necesariamente implican un flujo de litio “inverso”, pues intervienen reacciones secundarias y las particularidades del circuito.

5.5. Caracterización.

5.2.1 Microscopía de barrido electrónico.

Borosilicato.

Se realizó microscopía de barrido electrónico a las membranas de borosilicato, como se muestra en las Tablas 16, 17 y 18, cada una comparando las imágenes de las membranas base, modificadas con PANi y PANi-Li sin utilizar y utilizadas en electrodiálisis respectivamente.

M1 (Membrana base de borosilicato).

A menor aumento (300x, 500x), la superficie muestra una red densa de fibras distribuidas de forma homogénea.

A mayores aumentos (1000x, 2000x), se aprecian fibras delgadas y bien definidas, con un diámetro uniforme, lo que sugiere buena estabilidad estructural. La porosidad parece alta, lo cual es favorable para el transporte iónico, aunque podría permitir cierto nivel de fugas iónicas o incluso difusión por gradientes de presión o concentración.

M2 (Membrana base de borosilicato utilizada en ED).

Presenta fibras bien definidas y uniformes en toda la superficie, similar a M1. Se puede notar un cambio sutil en la apariencia general de la membrana, pues en M1 las fibras son líneas más “redondas” o figuras que tienen una circunferencia más o menos amplia en comparación con M2, que presenta una líneas más compactadas, y en lugar de haber figuras que tienden a ser círculos, en M2 parecen tender más hacia los óvalos, esto se aprecia mejor en el “color” general de M1 en la que luce más “blanquecino” mientras M2 presenta más zonas oscuras, probablemente relacionadas al agrupamiento de las fibras formando espacios en la estructura superficial de la membrana, aunque no se observan cuerpos “atrapados” en la misma tras ser utilizada en electrodiálisis. Estos cambios podrían deberse a la manipulación del material o al proceso de electrodiálisis en sí, también podría relacionarse a la presencia de líquidos en la membrana, aunque el borosilicato tiende a ser semipermeable.

M3 (MB-PANI, sin usar).

Las fibras muestran un aparente recubrimiento o engrosamiento, casi seguramente debido a la incorporación de polianilina (PAni). Esto se observa mejor en los aumentos de 1000x y 2000x. Este recubrimiento puede contribuir a una mayor conductividad iónica al proporcionar sitios activos para el transporte, la disminución en la porosidad activa de este material no representa una desventaja relevante ya que el transporte de masa no se da a través de la difusión sino a través de migración iónica, por lo cual podría ser incluso beneficioso reducir la capacidad de transporte por difusión de este tipo de materiales mediante esta modificación. Es importante observar que la capa de polímero no se presenta como una capa de recubrimiento como lo sería (analogicamente) una capa de pintura, sino más bien como pequeñas aglomeraciones atrapadas entre las fibras, así como formadas alrededor de algunas fibras.

Además, a mayores aumentos (1000x) se puede observar una especie de segmento de fibra en la Figura E de la Tabla 14, lo que podría indicar que la integridad de esta membrana se ve afectada por el proceso de modificación. Se observa una apariencia compactada similar a M2, lo que podría indicar que efectivamente es debido a la interacción del material con medios acuosos ya que M3 no fue utilizada para electrodiálisis.

M4 (MB-PAni, utilizada en ED).

M4 muestra una apariencia más oscura con pequeños fragmentos mayormente blandos distribuidos, así mismo se puede percibir en forma de pequeñas aglomeraciones casi esféricas la presencia de PAni-Li. Aunque no se captan a grandes aumentos, se pueden observar en la figura B de la Tabla 15. Esto podrían ser fibras de la membrana o bien residuos de la separación de litio mediante electrodiálisis a partir del cátodo de batería. Estos fragmentos son mejor observados a aumentos mayores.

M5 (MB-PAni-Li, sin usar).

En comparación inmediata con las membranas modificadas con PAni, no se observan los mismos fragmentos de fibras, especialmente a mayores aumentos. Pero si se observan aglomeraciones esféricas o de forma similar con algo de “transparencia es decir no se observan por encima de las fibras sino incorporadas entre las fibras, lo que sugiere una integración al material, lo que resulta notable ya que el material de la membrana no es conductor. El aspecto general no luce tan compactado como en el caso de las modificadas únicamente con polianilina, siendo la incorporación del litio la única diferencia práctica entre las muestras, esto sugeriría en conjunto con lo anterior, que el litio mejora la integración del polímero a la membrana. La ausencia de fragmentos de fibras o fibras “cortadas” también reforzaría esta idea, lo que podría significar una mejora mecánica en el recubrimiento, así como en su integración a las fibras de borosilicato.

Aumentos mayores (1000x, 2000x) pueden observarse aglomerados del polímero de anilina, el litio no es directamente observable con esta técnica sin embargo la distribución de estas aglomeraciones podría sugerir su presencia por las pruebas realizadas en vidrios FTO que también presentaron este fenómeno y al ser esta distribución distinta y no característica de la deposición de anilina de forma individual. Se podría tomar como un indicio o prueba indirecta de su presencia.

M6 (MB-PAni-Li, utilizada en ED).

Presenta características similares a M4, pero con una apariencia más uniforme. Esto podría deberse a una mejor integración del litio dentro de la matriz de PAni. La mayor rugosidad y densidad aparente de fibras sugieren que esta membrana podría ofrecer el mejor comportamiento entre transporte iónico y selectividad.

Impacto de la electrodiálisis.

Tanto las membranas modificadas como las sin modificar muestran compactación, rugosidad y posibles depósitos o redistribución del recubrimiento tras su uso en electrodiálisis. Esto sugiere que el proceso tiene un efecto significativo en la morfología, afectando la porosidad y el desempeño.

Efecto de las modificaciones.

Las membranas modificadas con PAni (M3, M4) y PANI-Li (M5, M6) muestran mejor control en la distribución del recubrimiento antes del uso, pero presentan aglomeraciones tras la electrodiálisis. La incorporación de litio parece mejorar la estabilidad estructural frente al uso electroquímico.

Tabla 14. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato sin utilizar (M1) y utilizada en electrodiálisis (M2)

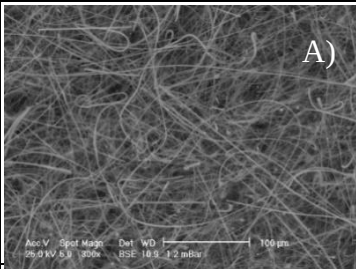
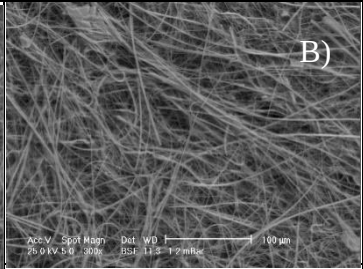
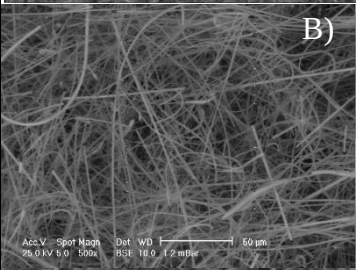
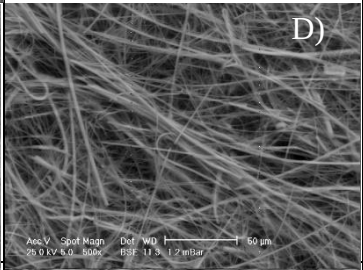
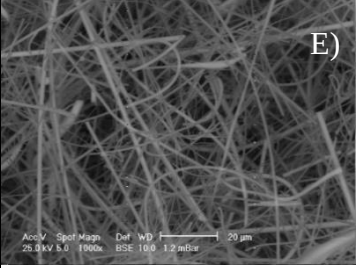
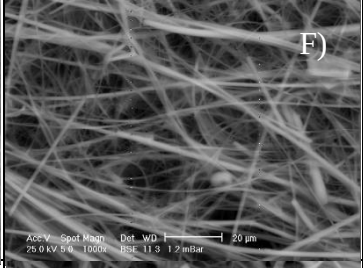
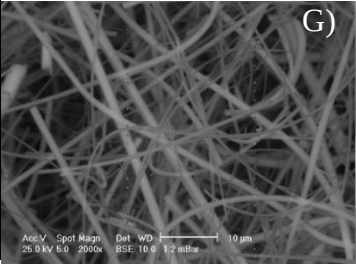
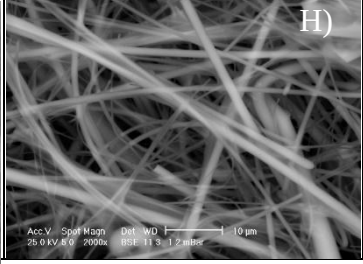
Aumentos	Imagen SEM	
	M1	M2
300x		
500x		
1000x		
2000x		

Tabla 15. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato-PAni sin utilizar (M5) y utilizada en electrodiálisis (M4).

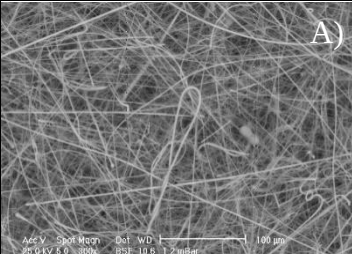
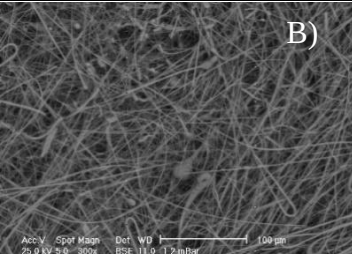
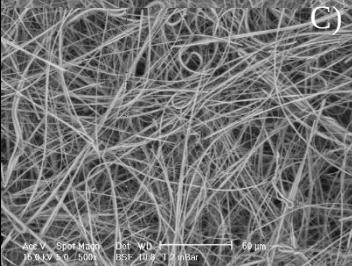
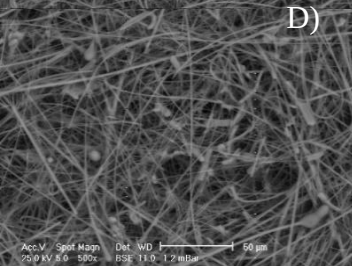
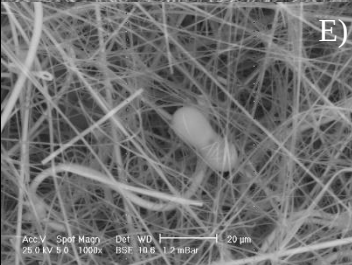
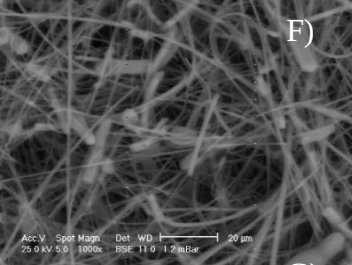
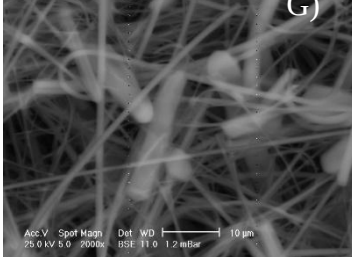
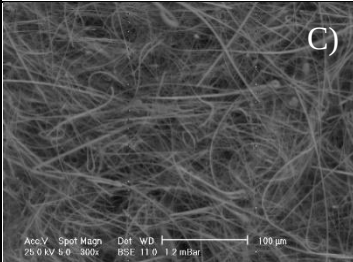
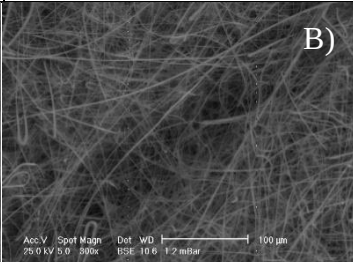
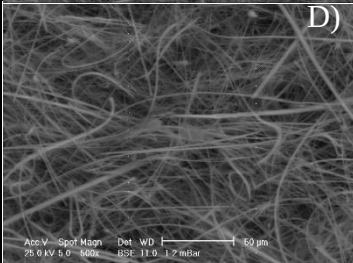
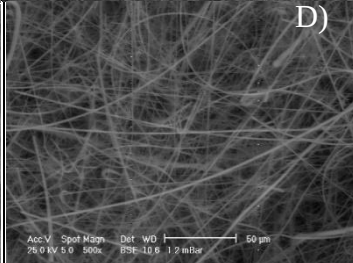
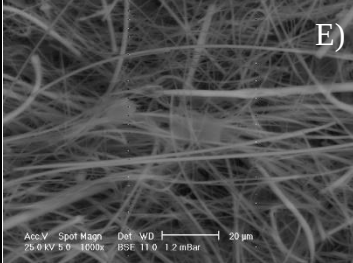
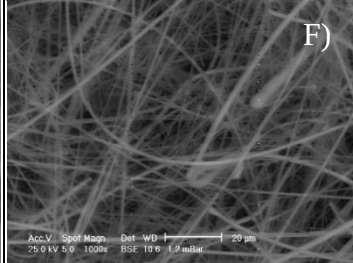
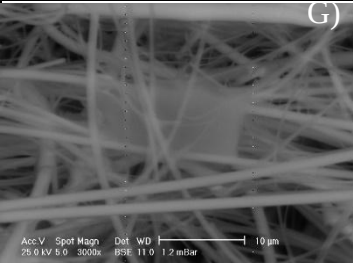
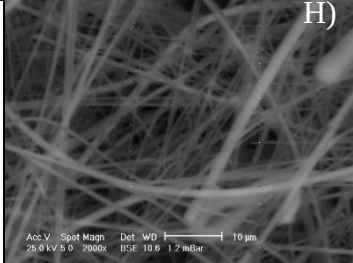
Aumentos	Imagen SEM	
	M3	M4
300x		
500x		
1000x		
2000x		

Tabla 16. Imágenes SEM de la membrana de borosilicato-PAni sin utilizar (M3) y utilizada en electrodiálisis (M4).

Aumentos	Imagen SEM	
	M5	M6
300x		
500x		
1000x		
2000x		

5.2.2 Voltametría de Barrido Lineal (VBL).

En esta sección se describió la **caracterización por voltametría de barrido lineal (VBL)**, cuyo propósito principal fue **cuantificar la concentración de litio** presente en el licor receptor al término de los ensayos de electrodiálisis. Para ello, construimos una **curva de calibración** a partir de mediciones voltamétricas realizadas bajo condiciones experimentales idénticas (misma celda, potencial de barrido, velocidad de barrido, etc.) aplicadas a soluciones patrón de perclorato de litio con concentraciones conocidas. Posteriormente, confrontamos las señales voltamétricas de las muestras problema (tomadas del licor receptor) contra dicha curva de calibración, a fin de **estimar la concentración final** de litio en cada caso.

La importancia de esta prueba radicó en que la cronoamperometría, por sí sola, no permitió concluir de manera inequívoca cuánto litio se había transferido o acumulado en la celda receptora. Por tanto, a través de la **VBL y la curva de calibración**, dispusimos de un método cuantitativo para confirmar y complementar los resultados electroquímicos previos. Esta doble aproximación resultó indispensable para evaluar la eficiencia de separación y validar si los valores de corriente final guardaban una correlación real con la concentración de litio efectivamente alcanzada en cada experimento.

Curva de calibración

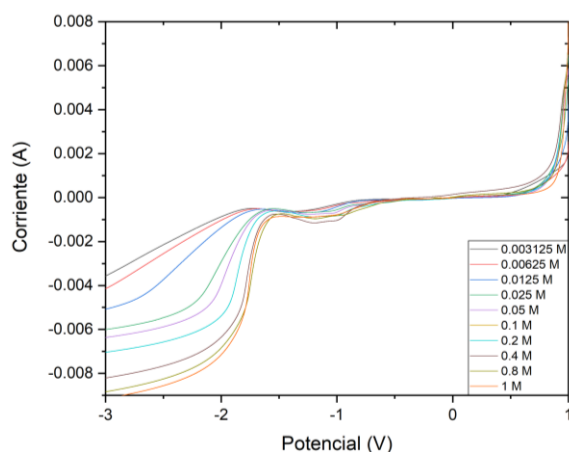


Figura 29. Datos de construcción de la curva de calibración.

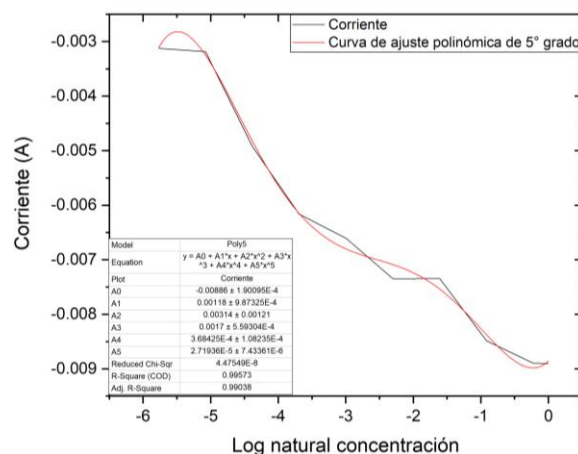


Figura 30. Curva de calibración con curva de ajuste.

A continuación, se presentan los resultados de voltametría de barrido lineal de cada prueba de electrodiálisis (ED- 01 a 06), donde se indica la curva correspondiente a la celda donadora (A) y a la celda receptora (B) posterior a la aplicación de electrodiálisis a fin de hacer el cálculo de las concentraciones obtenidas.

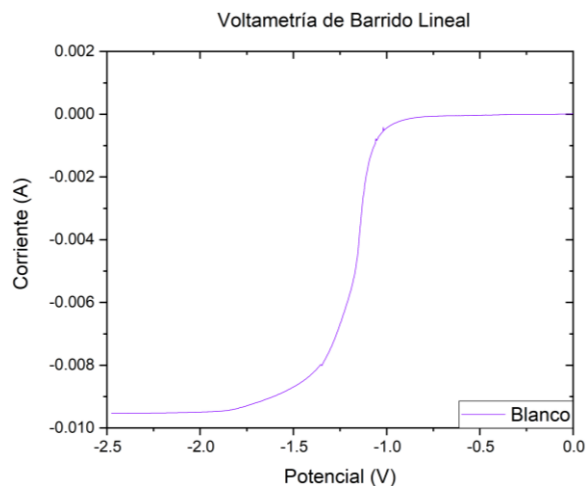


Figura 31. Muestra problema.

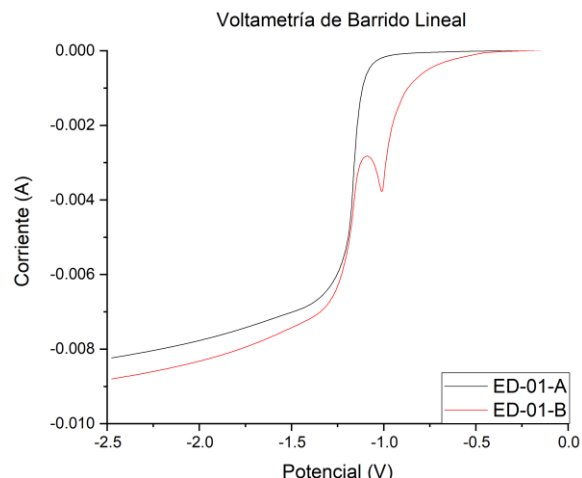


Figura 32. VBL de la celda receptora de ED-01, borosilicato.

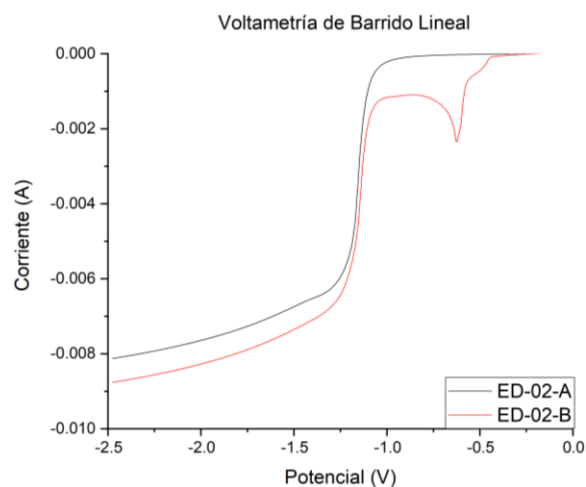


Figura 33. VBL de la celda receptora de ED02, borosilicato-PAni.

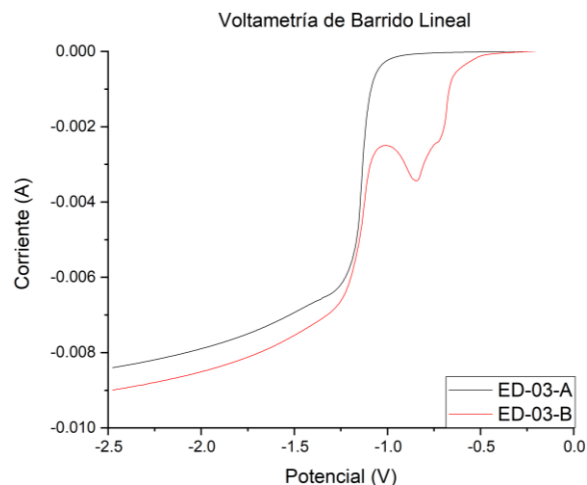


Figura 34. VBL de la celda receptora de ED-03, borosilicato-PAni-Li.

La **membrana de borosilicato sin modificar** en la Figura 33 muestra una menor respuesta en la corriente medida en comparación con otras membranas modificadas. Esto podría indicar una menor capacidad de transporte de cationes o directamente selectividad hacia litio.

Las membranas **borosilicato-PAni** y **borosilicato-PAni-Li** en las Figuras 31 y Figura 32 presentan incrementos en la corriente medida, lo cual sugiere que la presencia de PAni y PAni-litio en la estructura de la membrana favorece la movilidad iónica. Estos materiales pueden incrementar la conductividad de la membrana y, por ende, la eficiencia en la extracción de litio.

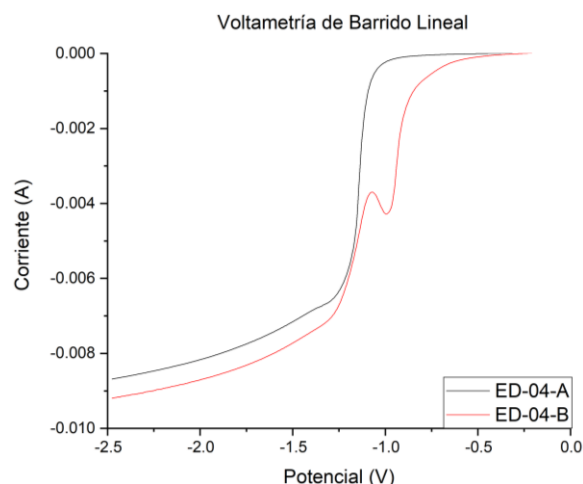


Figura 35. VBL de la celda receptora de ED-04, Nafion.

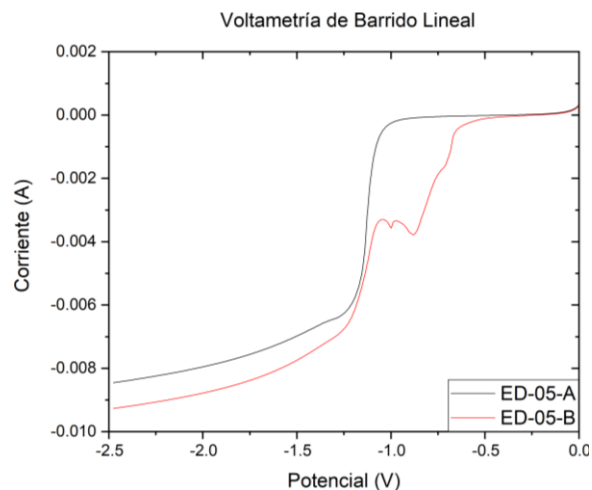


Figura 36. VBL de la celda receptora de ED-05, Nafion-PAni.

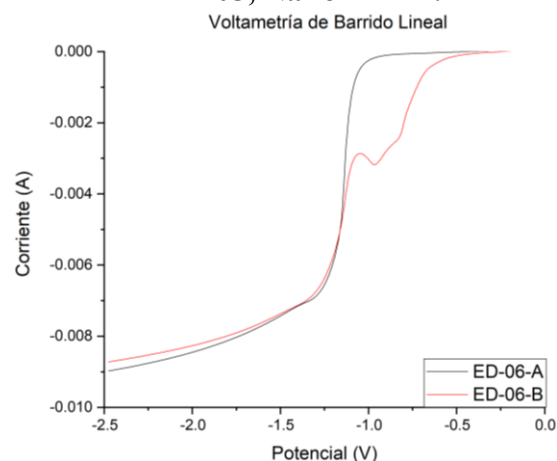


Figura 37. VBL de la celda receptora de ED-06, Nafion-PAni-Li.

La **membrana de Nafion** Figura 35, ampliamente utilizada por sus propiedades de transporte de cationes, presenta una respuesta intermedia, lo cual es consistente con su uso como estándar en aplicaciones de electrodiálisis.

Las **membranas Nafion-PAni y Nafion-PAni-Li** en las Figuras 36 y Figura 37 muestran una corriente superior a la de la membrana de Nafion sin modificar, lo que sugiere que la modificación con PAni y PAni-Li mejora la selectividad hacia el litio, posiblemente debido a una mayor afinidad y movilidad de iones de litio a través de estas membranas.

5.6. Parámetros calculados.

Determinación de la concentración con la curva de calibración y una ecuación de ajuste.

Utilizando OriginLab, con datos de voltametría lineal se tomaron las corrientes correspondientes a los valles que se formaron en alrededor de -1V como se aprecia en las Figuras 33 a 37. Con estos datos se construyó una curva que se muestra en la Figura 33, cuya tendencia era no lineal, por lo que se utilizó el logaritmo natural de la concentración para linealizar la misma con el fin de simplificar el proceso de ajuste y facilitar el proceso de cálculo de otras que salgan del rango de calibración de la curva.

En muchos procesos electroquímicos, la corriente no varía linealmente con la concentración debido a factores como el sobrepotencial y las limitaciones de difusión. Al aplicar el logaritmo natural a la concentración, se transforma una relación exponencial o potencia en una relación lineal, facilitando el análisis y la interpretación de los datos.

Mediante la implementación de la ec. De ajuste de la curva de calibración se estimaron las concentraciones en la celda donadora y en la celda receptora que se expresa en la Tabla 16.

Tabla 17. Concentraciones estimadas en la celda receptora.

Muestra	Concentración Final (M)
Celda donadora	0.296092
ED01	0.898479
ED02	1.006424
ED03	0.926091
ED04	0.855358
ED05	0.915304
ED06	0.945938

5.7. Discusión de resultados.

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos en la estimación de las concentraciones finales (Tabla 17), los coeficientes de difusión por las ecuaciones de Cottrell (Tabla 19) y de Nernst–Einstein (Tabla 18), así como los parámetros de transferencia de masa estimados con la ecuación de Nernst–Planck (Tabla 21). Se discute primero de forma **general** el comportamiento observado y, posteriormente, se profundiza **punto por punto** en cada conjunto de resultados.

5.7.1. Perspectiva General.

Separación y concentración de Litio:

Las concentraciones finales (Tabla 17) muestran que todas las celdas ED (ED01–ED06) a partir de los datos de voltametría de barrido lineal y utilizando el modelo de ajuste polinómico de 5to grado, en todos los casos se logró incrementar la concentración respecto a la celda donadora (0.296 M). Esto refleja un éxito general en la separación iónica y en el transporte de litio hacia el compartimento receptor.

Las diferencias entre ED01–ED06 sugieren que las modificaciones de la membrana y/o el tipo de membrana (e.g., Nafion vs. borosilicato modificado) inciden en la eficiencia de concentración, comportamiento esperado.

Coefficientes de difusión:

Para hacer el cálculo de coeficientes de difusión tomó en cuenta el caso presente, donde la fuerza impulsora principal fue la fuerza eléctrica y la transferencia se dio por migración iónica, aunque en el caso del borosilicato se puede presentar una transferencia de masa por diferencia de concentración, esto se refleja en D. Por un lado, la ecuación de Cottrell (Tabla 20) arroja valores en rangos extremadamente diferentes para las distintas muestras (p.ej. $1.01e^{+02}$ vs. $7.03e^{-10}$). Esto indica que la linealidad de la curva $I \sim t^{-1/2}$ (base de la ecuación de Cottrell) no siempre se cumple de manera estricta el comportamiento difusivo para el cual está diseñada la ecuación de Cottrell, sin embargo, esto era esperado dada la naturaleza de la electrodiálisis.

La ecuación de Nernst–Einstein (Tabla 19) muestra valores más consistentes y con un orden de magnitud más coherente para un sistema acuoso. Además, la conductividad y resistencia asociada, que permiten correlacionar la movilidad iónica y el número de transporte. El hecho de que los D estimados por ecuación de Nernst-Einstein también era esperado, ya que esta ecuación sí está diseñada para fenómenos de transferencia de masa donde la migración iónica sí se contempla.

Compatibilidad con Ecuación de Nernst–Planck:

Finalmente, la aplicación de la ecuación de Nernst–Planck (Tabla 20) permite estimar flujos de iones (J_i) y otros parámetros como el término de migración. Sin embargo, se aprecian discrepancias notables en algunos casos, especialmente cuando se comparan los flujos “ J_i (Cottrell)” con los flujos basados en “Nernst–Einstein”. Esto pone en evidencia la sensibilidad del modelo teórico a

los parámetros de entrada y la conveniencia de emplear métodos más robustos o de mayor coherencia física (Nernst–Einstein + mediciones de conductividad).

En general, **la tendencia** indica que ciertas membranas (particularmente ED02, ED03 o ED06) presentan mayor capacidad de concentración y podrían estar asociadas con parámetros de transferencia más altos. No obstante, hace falta un análisis más detallado para cada subconjunto de datos.

En la presente sección, se evaluó el comportamiento de seis ensayos de electrodiálisis (ED01 a ED06) aplicando distintas configuraciones de membranas y modificaciones (por ejemplo, con polianilina o dopada con litio). El objetivo fue cuantificar:

La **concentración final** de litio en la celda receptora (empleando la curva de calibración polinómica de 5to grado).

Los **coeficientes de difusión** estimados mediante la ecuación de Cottrell y, en paralelo, con la ecuación de Nernst–Einstein.

Algunos **parámetros de transporte iónico** a partir de la ecuación de Nernst–Planck (por ejemplo, flujo estacionario, número de transporte y resistencia de la membrana).

En líneas generales, se aprecian ciertos contrastes entre los métodos (Cottrell, Nernst–Einstein y Nernst–Planck), lo cual es normal debido a los supuestos particulares de cada uno y las distintas magnitudes que se miden. Además, en todos los casos se confirma que el sistema logra incrementar la concentración final de litio en la celda receptora respecto a la concentración donadora original (~0.296 M), lo cual respalda la utilidad de la electrodiálisis modificada con membranas específicas.

5.7.1. Concentraciones finales.

La Tabla 19 muestra las **concentraciones finales** obtenidas en la celda receptora (ED01 a ED06). Se estimó la concentración en la **celda donadora** parte de un valor de 0.296 M de litio, se observó que en todas las pruebas de ED obtienen valores superiores a 0.85 M, llegando incluso a 1.00 M (caso ED02), lo que indica que el proceso de electrodiálisis se llevó a cabo satisfactoriamente. Descartando inversión de electrodos u otros errores de metodología. ED02 correspondiente a borosilicato modificado con polianilina alcanza el valor más alto (1.0064 M), seguido de ED06 y ED03 en un rango de 0.90 a 0.95 M.

Estos resultados indican un aumento en la **efectividad** de la membrana (y sus modificaciones) para concentrar litio bajo las condiciones aplicadas (potencial de 1 V, tiempo de 1800 s), sin embargo, no se pudo asegurar lo mismo en lo respectivo a la selectividad debido a los picos adicionales encontrados en las voltametrías de barrido lineal (Figuras 28 a 35); la inconsistencia en la tendencia del aumento de concentración en las pruebas análogas entre ambos materiales, impidió confirmar si la modificación es sinérgica como parece suceder en la membrana Nafión o si tiene un efecto contrario a lo esperado como en el caso del borosilicato, a partir de las concentraciones obtenidas.

5.7.2. Ecuación de Cottrell.

Tabla 18. Coeficiente de difusión obtenidos por Ec. Cottrell.

Muestra	Coef. Dif. Ec. Cottrell [m ² /s]	nFA_C0
ED	3.49E-07	5.63E-01
ED01	9.12E+01	3.88E+01
ED02	1.01E+02	1.13E+01
ED03	7.03E-10	5.72E-01
ED04	5.72E-01	5.88E-01
ED05	2.48E-09	5.76E-01
ED06	3.23E-10	5.62E-01

A partir de las cronoamperometrías, se aplicó la ecuación de Cottrell, la cual describe un régimen difusivo transitorio en **ED01 y ED02** se presentan coeficientes de difusión en el orden de $10^{-2}\text{m}^2/\text{s}$, al graficar los datos de ajuste contra los cronoamperogramas se observa que en el caso del borosilicato sin modificar en la Figura 36 y un comportamiento aproximado a Cottrell en el borosilicato modificado con polianilina en la Figura 37. Como se aprecia en las Figuras 39 a 41, de material Nafion y sus modificaciones, el ajuste de Cottrell no se ajusta para nada a los datos experimentales, lo que indica que en estos casos el transporte difusivo está mucho menos presente, lo cual corresponde con la naturaleza de la membrana y en contraposición al borosilicato.

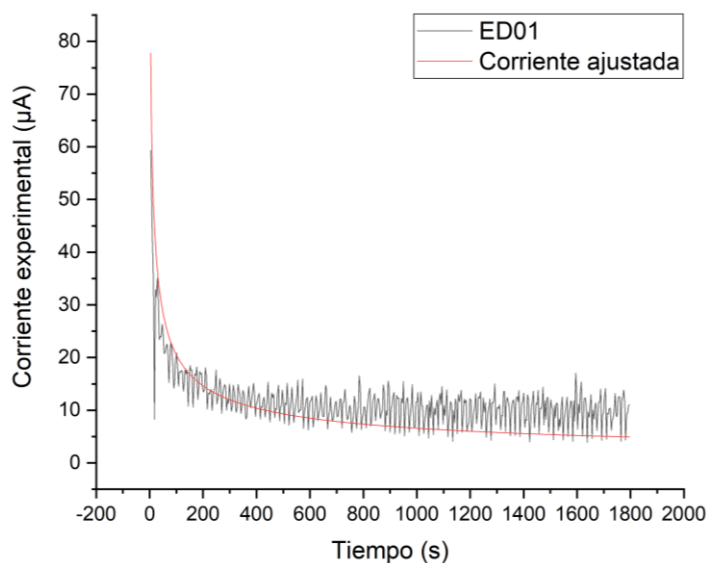


Figura 38. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED01, borosilicato sin modificar.

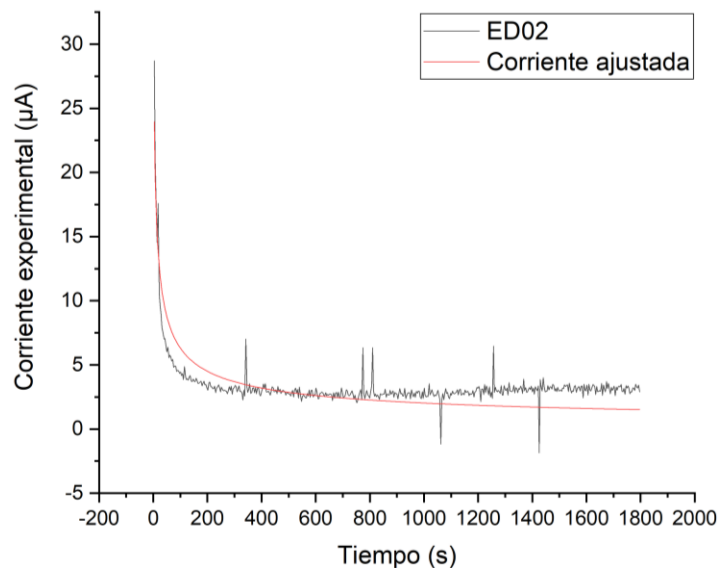


Figura 39. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED02, borosilicato modificado con polianilina.

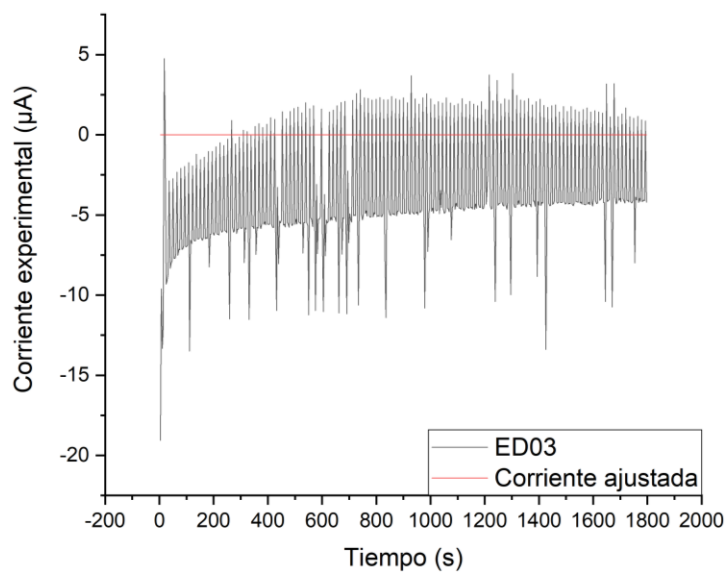


Figura 40. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED03, borosilicato modificado con polianilina y litio.

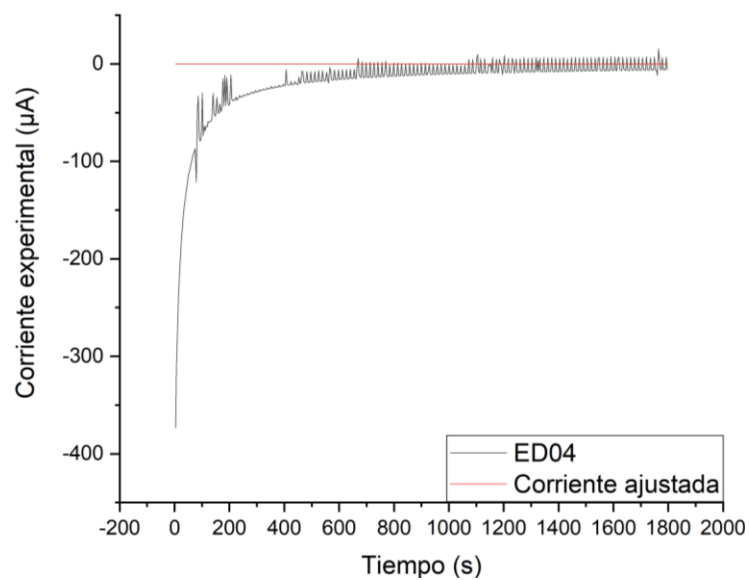


Figura 41. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED04, Nafion sin modificar.

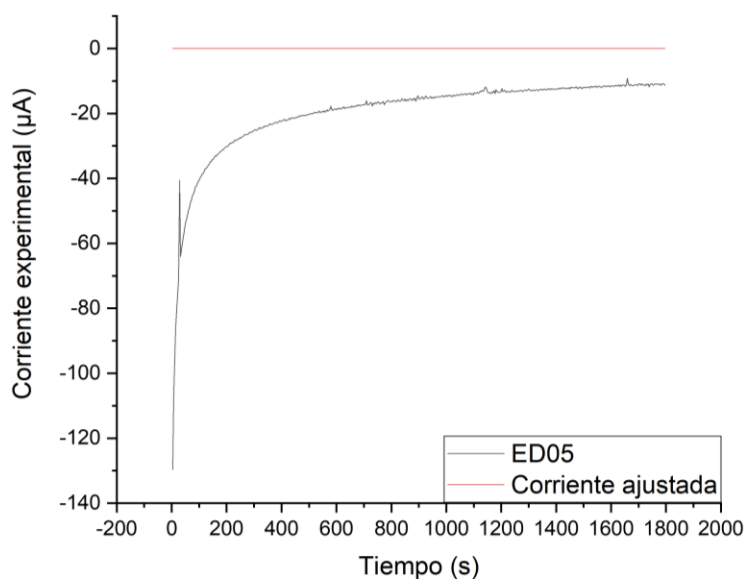


Figura 42. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED05, Nafion modificado con polianilina.

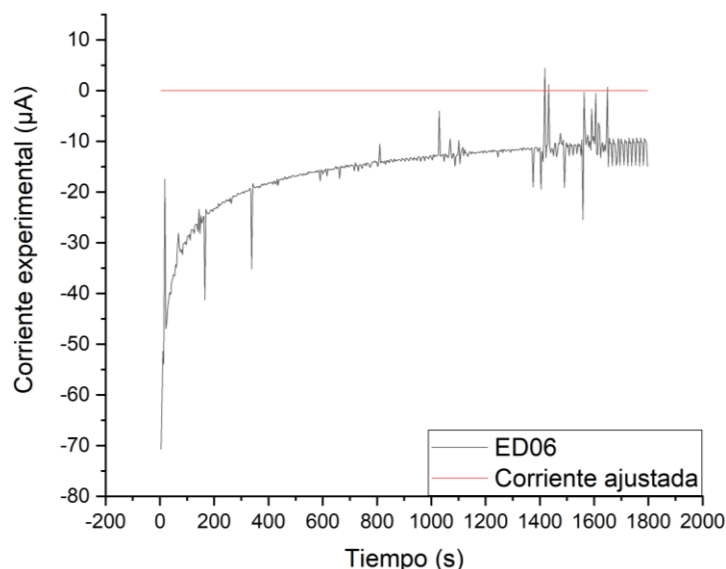


Figura 43. Datos de ajuste de Cottrell vs Cronoamperometría de ED01, Nafion sin modificado con polianilina y litio.

5.7.3. Nernst–Einstein.

La aproximación de Nernst–Einstein conecta la conductividad iónica con el coeficiente de difusión (D), contemplando la temperatura y la concentración iónica. Como se observa en los datos de la Tabla 19:

Tabla 19. Parámetros de transferencia de masa obtenidos por Ec. Nernst-Einstein.

Muestra	Coef. Difusión (D) [m ² /s]	Resistencia [Ω]	Conductividad (κ) [S/cm]	Número de Transporte t ₊
ED01	3.45E-05	6.52E-05	61014.68467	0.610619469
ED02	4.66E-05	0.000228241	17425.7593	0.679300292
ED03	1.90E-05	0.00028775	13821.97299	0.463414634
ED04	0.000464478	0.000263214	15110.41482	0.954776989
ED05	0.00014505	0.000269	14785.40047	0.868302903
ED06	7.85E-05	0.000214264	18562.48706	0.781094527

Coef. de Difusión (D) más consistentes. La consistencia relativa entre las muestras analizadas con Ec. Nernst-Einstein, indica que dado que no hay diferencias tan grandes en el orden de magnitud de los coeficientes de difusión (todos oscilan entre e^{-4} y e^{-5}).

Resistencia y Conductividad. La resistencia (orden e^{-4} a e^{-5} Ω) es muy baja, mientras que la conductividad resultante es muy alta (siemens/cm). Parece más bien una “conductividad efectiva” del conjunto (electrolito + membrana + configuración). Aun así, se ve una correlación: cuando la

resistencia es menor, la conductividad es mayor y, por ende, el coef. D calculado vía Nernst–Einstein sube.

Sorprende que sea tan baja (orden $10^{-4} - 10^{-5} \Omega$), lo que equivaldría a una conductividad κ altísima ($\geq 10^4$ S/cm), **superior** a muchos metales.

Claramente, hay un factor de **sobreestimación** en la conductividad. Puede derivar de suposiciones simplificadas al medir Resistencias (ej. errores en la celda, no es un volumen homogéneo).

Número de transporte (t_+).

El número de transporte es la fracción de la corriente eléctrica total relacionada a una especie específica, sirve para estimar la proporción en la que una especie ha sido transportada en relación al transporte total, es decir, nos ayuda a saber cuánto de la transferencia total de masa está relacionada al (en este caso) transporte de litio durante la electrodiálisis. A través de los cálculos de ec. Nernst-Einstein se encontraron valores de t_+ que van desde 0.46 (ED03) hasta 0.95 (ED04).

En el borosilicato, el comportamiento del cambio en t_+ indica que la incorporación de polianilina, aumenta la selectividad hacia el litio ya que aumenta el t_+ en un 11% como se observa en la Tabla 20. Sin embargo, la incorporación de litio a la membrana, provocó una caída del 24% en la selectividad de la membrana. Por otro lado, la incorporación de las modificaciones en la membrana Nafion tienen una tendencia todavía más acentuada, con caídas del 9.06% en el caso de la modificación con polianilina y la incorporación del polímero conductor en conjunto con litio redujo la selectividad en la membrana en un 18.2% con relación al material sin modificar. Lo que explica por qué en ambas VBL respectivas a la modificación con PANi y PANi-Li en las Figuras 33,34, 36 y 37, se muestra la aparición de solapamientos y picos adicionales. Lo que confirma la presencia de especies adicionales en la celda receptora.

Tabla 20. Porcentaje de cambio en selectividad con relación al número de transporte entre los materiales modificados.

Muestra	Número de transporte t_+	Selectividad (t_+)
ED01	0.610619469	100%
ED02	0.679300292	111%
ED03	0.463414634	76%
ED04	0.954776989	100%
ED05	0.868302903	90.9430%
ED06	0.781094527	81.8091%

Los t_+ relacionados al Nafion son naturalmente más altos que los del borosilicato, ya que el primero es un material diseñado para aplicaciones de separación selectiva lo cual es un comportamiento esperado.

5.7.4. Ecuación de Nernst-Planck.

Los resultados obtenidos de los cálculos realizados con base en las cronoamperometrías y voltametrías, haciendo uso de los modelos de transferencia de masa, así como los principios establecidos en el marco teórico del presente trabajo se representan en la Tabla 21.

Tabla 21. Parámetros de transferencia de masa obtenidos por Ec. Nernst-Planck.

Prueba	J_i (Ec.Cottrell)	J_i (Ec.Nernst-Einstein)	J_i (Ec.Migración)	Coefficiente de Difusión (D_{mig})
ED01	-7.49E-04	1.70E-04	9.54E-04	1.91E-04
ED02	-1.03E-03	2.56E-04	1.28E-03	2.29E-04
ED03	-6.61E-15	9.62E-05	9.61E-05	1.87E-05
ED04	-6.71E-15	2.17E-03	2.10E+01	4.57E-04
ED05	-2.20E-14	7.26E-04	7.26E-04	1.43E-04
ED06	3.00E-15	4.06E-04	4.06E-04	7.71E-05

Flujos calculados

El flujo neto de litio (J_i) osciló entre $\sim 10^{-4}$ y 10^{-3} mol/(m²·s). Dichos valores indicaron que, en un periodo de 1800s (30 min), la cantidad de Li⁺ que migró a la celda B coincidía de forma aproximada con el incremento de concentración final medido en la práctica.

Efectos de la modificación con polianilina y litio

J_i (migración) es el flujo de iones donde i = litio, que se trasladaron a la celda donadora a partir de las condiciones dadas en la celda, o sea, la tasa de transferencia de iones de litio desde la celda donadora hacia la celda receptora. Restando otros tipos de transporte presentes, es entonces una medida de la tasa de transferencia de litio entre las celdas a través de la membrana, esto ayuda a dilucidar de mejor manera si los iones tuvieron condiciones mejores o peores para pasar por la membrana, es decir, si las modificaciones realizadas promovieron el paso de iones de litio por la membrana o no.

Antes de analizar esta tasa de migración, debe destacarse que la J_i estimada con Ec. de Cottrell (Tabla 21) en este caso es una aproximación que se hizo tomando los valores de D estimados anteriormente (Tabla 18) como base, para lo que se encontraron valores negativos. Esto sugiere que el flujo de iones fue de hecho en sentido inverso al esperado y/o extremadamente pequeño, lo que indica que el régimen de transferencia no está dominado por la difusividad tal como aplica para la Ec. de Cottrell lo cual era esperado, además el orden de magnitud de estas J_i es extremadamente pequeño en la mayoría de los casos, por lo que se consideran despreciables. En el caso de ED01 y 02, se muestran valores de mayor magnitud, lo que concuerda con la naturaleza del borosilicato, y lo que indica que la modificación con litio altera el régimen de transferencia de masa incluso en una membrana no conductora lo cual es relevante. Es decir, aleja el transporte de masa del régimen de difusión y permite que el régimen dominante sea la migración impulsada por la fuerza eléctrica.

Ahora, en cuanto a las tasas de transferencia estimadas con Ec. Nernst-Einstein, estos valores son de orden muy similar y de orden de magnitud no muy distantes entre sí lo que concuerda con lo esperado, ya que se espera que en electrodiálisis el régimen dominante sea por la mencionada fuerza eléctrica, así mismo, se observa que la membrana Nafion sin modificar tiene una tasa de transferencia mayor. Lo que refuerza el comportamiento observado con el número de transporte t_+ a lo largo de toda la experimentación. Es decir, que la modificación de la membrana Nafion es contraproducente en términos de selectividad. La tasa de transferencia de litio estimada con Ec. Nernst-Einstein dentro de este modelo, indica que es un factor mucho más dominante la naturaleza de la membrana que el efecto de la modificación, esto se respalda con el hecho de que la J_i más alta en este caso es la del Nafion sin modificar, seguido de la modificación con polianilina y luego con polianilina-litio, en el caso del borosilicato, en todo momento se mostró menos selectivo que el Nafion, y la modificación con PANi-Li fue la de selectividad más baja, que se fuerza con la observación ya mencionada anteriormente respecto a las voltametrías de barrido lineal respecto a la posible presencia de otras especies en la celda receptora ya que se encontraron picos adicionales.

En los resultados, no se advirtió un salto sustancial de J_i al introducir PANi ni PANi-litio; en algunos casos, incluso hubo una leve reducción en el flujo y en la selectividad. Esto sugiere que la modificación no generó la sinergia esperada para favorecer el paso de Li^+ , sino que, más bien, introdujo barreras adicionales o reacciones colaterales.

Capítulo 6. Conclusiones.

En el presente trabajo se estudiaron y evaluaron las membranas de intercambio catiónico modificadas con polianilina (PAni) y polianilina dopada con litio (PAni-Li) para su aplicación en la recuperación de iones de litio mediante electrodiálisis. A continuación, se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de los resultados experimentales:

1. La electrodiálisis incrementa la concentración de litio.

En todas las pruebas de electrodiálisis (ED01–ED06), la concentración final de litio en la celda receptora resultó mayor que la concentración inicial (≈ 0.296 M) de la celda donadora. Esto confirma que, en términos generales, el proceso de electrodiálisis sí logró movilizar y concentrar el litio en la celda receptora.

2. El régimen dominante de transporte es la migración iónica (no la difusión pura).

Los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la ecuación de Cottrell (D_{Cottrell}) muestran valores muy dispares y en algunos casos irreales o con signo negativo en la estimación de flujo. Esto indica que el supuesto de un régimen difusivo puro (característico de la ecuación de Cottrell) no describe adecuadamente la situación de electrodiálisis.

Por el contrario, los parámetros obtenidos mediante la ecuación de Nernst–Einstein (y la consecuente aplicación en Nernst–Planck) mostraron valores más coherentes y un orden de magnitud razonable para un transporte controlado principalmente por la fuerza eléctrica aplicada.

3. La naturaleza de la membrana es decisiva.

Las membranas Nafion —diseñadas para aplicaciones electroquímicas— exhiben mayor selectividad (número de transporte t_+ más alto) y, en consecuencia, una mayor tasa de transferencia iónica (J_i) de litio, en comparación con las de borosilicato.

En el caso del borosilicato, si bien se observó un incremento de la concentración de litio, la selectividad y el número de transporte resultaron menores, lo que sugiere un paso más libre de otras especies catiónicas y, por tanto, menos “discriminación” a favor del litio.

4. La modificación con polianilina y litio no generó la sinergia esperada.

Se esperaba que la incorporación de polianilina (PAni) y/o el dopaje con litio (PAni-Li) en la membrana pudiera favorecer de manera selectiva el paso de litio. Sin embargo, los datos de t_+ y los picos adicionales observados en la VBL indicaron un efecto contraproducente en términos de selectividad.

En Nafion, la modificación redujo el número de transporte de litio (t_+), evidenciando la posible permeación de otras especies. Esto coincide con la aparición de picos extra en las voltametrías, lo que sugiere transporte de iones no deseados.

De modo similar, el borosilicato tampoco mostró una mejora en su selectividad tras modificarse con PAni o PAni-Li; antes bien, la caída en el número de transporte y el hallazgo de especies adicionales implican que la modificación dificulta la separación “preferencial” de litio.

5. Hipótesis.

Los resultados experimentales de esta tesis, proporcionan evidencia suficiente para refutar las hipótesis alternativas (H_1), que postulan que:

- Las membranas modificadas mejoran significativamente la transferencia de iones de litio.
- La PANi y el litio incorporado en la membrana aumenta la eficiencia de separación de litio.

Pues, la modificación de polianilina y litio disminuyó la selectividad hacia litio de la membrana Nafion y no generó un aumento superior a la polianilina individualmente en el caso del borosilicato.

6. Comentarios finales y limitaciones.

A pesar de las discrepancias entre métodos, el proceso cumplió su objetivo de concentrar litio. Las membranas Nafion sin modificar resultan más eficientes y selectivas para Li^+ que sus versiones modificadas y que las de borosilicato, la adición de polianilina fue contraproducente para el Nafion ya que redujo la selectividad este efecto fue inesperado. Según Falina, la adición de polianilina debió incrementar la selectividad hacia cationes monovalentes, por lo que no se refuta esto, más bien nos da un mayor entendimiento al respecto. Si la membrana es selectiva hacia litio, esta selectividad se reduce para permitir el paso de otros cationes monovalentes. Esto era esperado, sin embargo, el papel del litio era el de, en teoría, aumentar a partir de ese punto la selectividad hacia el litio mediante promover reacciones de sustitución en la membrana o limitar el tamaño de los cationes que pasaran a través de la membrana. Esto no ocurrió.

Estas conclusiones permiten descartar (para este sistema) la adición de polianilina y litio como forma de mejorar la selectividad hacia el ion litio; en la práctica, las modificaciones introdujeron rutas adicionales de transporte de otros cationes.

Es necesaria una caracterización completa tanto del cátodo que se usará para extraer el litio, para identificar los aniones asociados y aplicarlos en los cálculos. La caracterización completa de las membranas antes y después de utilizarse. Así como realizar cada prueba por triplicado, serviría también analizar el uso continuo de una sola membrana. Todos estos aspectos se vieron limitados por la disponibilidad de los materiales. Las técnicas de caracterización también se vieron limitadas ya que en varias de ellas el litio no fue detectable ya que el enfoque de las técnicas disponibles está en compuestos orgánicos, un metal se escapa de la capacidad de detección, se podría desarrollar una técnica de detección indirecta asociándolo a la polianilina mediante la formación de un complejo organometálico, lo que podría explorarse como un proyecto futuro.

Referencias.

- [1] T. L. Brown, H. E. Lemay Jr., C. J. Murphy, B. E. Burnsten, and P. M. Woodward, *Química: La ciencia central*, 12th ed. Pearson, 2014.
- [2] J. D. Seader, E. J. Henley, and K. D. Roper, *Separation process principles. Chemical and biochemical operations.*, 3rd ed. John Wiley & sons, 2011.
- [3] I. Falina, N. Loza, S. Loza, E. Titskaya, and N. Romanyuk, “Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline,” *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 3, Mar. 2021, doi: 10.3390/membranes11030227.
- [4] P. Xu *et al.*, “Materials for lithium recovery from salt lake brine,” *J Mater Sci*, vol. 56, no. 1, pp. 16–63, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05019-1.
- [5] D. W. Jeppson, J. L. Ballif, W. W. Yuan, and B. E. Chou, “Lithium literature review: lithium’s properties and interactions,” 1978. Accessed: Apr. 22, 2023. [Online]. Available: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:9410560
- [6] M. L. Huggins, “Atomic Radii. I,” *Physical Review*, vol. 19, no. 4, pp. 346–353, Apr. 1922, doi: 10.1103/PhysRev.19.346.
- [7] M. L. N. Madhu Mohan and C. Haranadh, “X-ray data for the substitutional solid solution of the binary system ammonium dihydrogen phosphate with boric acid,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 17, no. 3, pp. 205–207, Jun. 1994, doi: 10.1007/BF02745171.
- [8] U. Wietelmann and R. J. Bauer, “Lithium and Lithium Compounds,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.a15_393.
- [9] M. Rahimi, “Lithium-Ion Batteries: Latest Advances and Prospects,” 2021, doi: 10.3390/batteries.
- [10] Y. Chen, J. Lüder, M.-F. Ng, M. Sullivan, and S. Manzhos, “Polyaniline and CN-functionalized polyaniline as organic cathodes for lithium and sodium ion batteries: a combined molecular dynamics and density functional tight binding study in solid state,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 1, pp. 232–237, 2018, doi: 10.1039/C7CP06279F.
- [11] J. Zhang, H. Huang, G. Zhang, Z. Dai, Y. Wen, and L. Jiang, “Cycle life studies of lithium-ion power batteries for electric vehicles: A review,” *J Energy Storage*, vol. 93, p. 112231, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112231.
- [12] “Lithium Ion Battery - History - Advancing Materials.” Accessed: Sep. 17, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/the-history-of-the-lithium-ion-battery/>
- [13] B. Swain, “Recovery and recycling of lithium: A review,” *Sep Purif Technol*, vol. 172, pp. 388–403, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.08.031.

- [14] C. B. Tabelin *et al.*, “Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives,” *Miner Eng*, vol. 163, p. 106743, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MINENG.2020.106743.
- [15] M. Fleming, S. G. Kannan, and R. Eggert, “Long-run availability of mineral resources: The dynamic case of lithium,” *Resources Policy*, vol. 97, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.resourpol.2024.105226.
- [16] A. Cipollina, G. Micale, and L. Rizzuti, “Seawater Desalination: Conventional and Renewable Energy Processes (Green Energy and Technology),” 2009. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8059>
- [17] G. Folaranmi, M. Bechelany, P. Sistat, M. Cretin, and F. Zaviscka, “Towards Electrochemical Water Desalination Techniques: A Review on Capacitive Deionization, Membrane Capacitive Deionization and Flow Capacitive Deionization,” *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 5, p. 96, May 2020, doi: 10.3390/membranes10050096.
- [18] S.-Y. Sun, L.-J. Cai, X.-Y. Nie, X. Song, and J.-G. Yu, “Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, pp. 210–217, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.06.012.
- [19] S. Y. Sun, L. J. Cai, X. Y. Nie, X. Song, and J. G. Yu, “Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, pp. 210–217, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.JWPE.2015.06.012.
- [20] X. Li, C. Zhang, S. Zhang, J. Li, B. He, and Z. Cui, “Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation,” *Desalination*, vol. 369, pp. 26–36, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.desal.2015.04.027.
- [21] G. YANG, H. SHI, W. LIU, W. XING, and N. XU, “Investigation of Mg²⁺/Li⁺ Separation by Nanofiltration,” *Chin J Chem Eng*, vol. 19, no. 4, pp. 586–591, Aug. 2011, doi: 10.1016/S1004-9541(11)60026-8.
- [22] L. J. Lozano, C. Godínez, A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, and F. J. Alguacil, “Recent advances in supported ionic liquid membrane technology,” *J Memb Sci*, vol. 376, no. 1–2, pp. 1–14, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.036.
- [23] Y. Wang, J. Xu, D. Yang, T. Zhang, F. Qiu, and J. Pan, “Calix[4]arenes functionalized dual-imprinted mesoporous film for the simultaneous selective recovery of lithium and rubidium,” *Appl Organomet Chem*, vol. 32, no. 10, p. e4511, Oct. 2018, doi: 10.1002/aoc.4511.
- [24] D. Sun, Y. Zhu, M. Meng, Y. Qiao, Y. Yan, and C. Li, “Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion,” *Sep Purif Technol*, vol. 175, pp. 19–26, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.11.029.

- [25] G. Zhu, P. Wang, P. Qi, and C. Gao, "Adsorption and desorption properties of Li⁺ on PVC-H1.6Mn1.6O4 lithium ion-sieve membrane," *Chemical Engineering Journal*, vol. 235, pp. 340–348, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.068.
- [26] K. CHUNG, J. LEE, W. KIM, S. KIM, and K. CHO, "Inorganic adsorbent containing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater," *J Memb Sci*, vol. 325, no. 2, pp. 503–508, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.09.041.
- [27] M. J. Park *et al.*, "Mixed matrix nanofiber as a flow-through membrane adsorber for continuous Li⁺ recovery from seawater," *J Memb Sci*, vol. 510, pp. 141–154, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.02.062.
- [28] J. Ravi *et al.*, "Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review," Sep. 15, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.desal.2020.114530.
- [29] J. Kim, J. Kim, and S. Hong, "Recovery of water and minerals from shale gas produced water by membrane distillation crystallization," *Water Res*, vol. 129, pp. 447–459, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2017.11.017.
- [30] C. A. Quist-Jensen, A. Ali, S. Mondal, F. Macedonio, and E. Drioli, "A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions," *J Memb Sci*, vol. 505, pp. 167–173, May 2016, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2016.01.033.
- [31] Q.-B. Chen, Z.-Y. Ji, J. Liu, Y.-Y. Zhao, S.-Z. Wang, and J.-S. Yuan, "Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium," *J Memb Sci*, vol. 548, pp. 408–420, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2017.11.040.
- [32] C. W. Hwang *et al.*, "Process design for lithium recovery using bipolar membrane electrodialysis system," *Sep Purif Technol*, vol. 166, pp. 34–40, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.03.013.
- [33] Z. Ji, Q. Chen, J. Yuan, J. Liu, Y. Zhao, and W. Feng, "Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electrodialysis," *Sep Purif Technol*, vol. 172, pp. 168–177, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.006.
- [34] N. Parsa, A. Moheb, A. Mehrabani-Zeinabad, and M. A. Masigol, "Recovery of lithium ions from sodium-contaminated lithium bromide solution by using electrodialysis process," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 98, pp. 81–88, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2015.03.025.
- [35] X.-Y. Nie, S.-Y. Sun, X. Song, and J.-G. Yu, "Further investigation into lithium recovery from salt lake brines with different feed characteristics by electrodialysis," *J Memb Sci*, vol. 530, pp. 185–191, May 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.02.020.

- [36] P.-Y. Ji *et al.*, “Effect of coexisting ions on recovering lithium from high Mg^{2+}/Li^{+} ratio brines by selective-electrodialysis,” *Sep Purif Technol*, vol. 207, pp. 1–11, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.06.012.
- [37] S. Bunani, M. Arda, N. Kabay, K. Yoshizuka, and S. Nishihama, “Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED),” *Desalination*, vol. 416, pp. 10–15, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.04.017.
- [38] X.-Y. Nie, S.-Y. Sun, Z. Sun, X. Song, and J.-G. Yu, “Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes,” *Desalination*, vol. 403, pp. 128–135, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.desal.2016.05.010.
- [39] K. Xu, Y. Liu, Z. An, G. Xu, A. J. Gadgil, and G. Ruan, “The polymeric conformational effect on capacitive deionization performance of graphene oxide/polypyrrole composite electrode,” *Desalination*, vol. 486, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114407.
- [40] Y. Oren, “Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review),” *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.DESAL.2007.08.005.
- [41] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” Jun. 01, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [42] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,” Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [43] A. Basile, A. Cassano, and N. K. Rastogi, Eds., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.
- [44] J. Warner, “The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design.”
- [45] S. Gmar, L. Muhr, F. Lutin, and A. Chagnes, “Lithium-Ion Battery Recycling: Metal Recovery from Electrolyte and Cathode Materials by Electrodialysis,” *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 11, p. 1859, Oct. 2022, doi: 10.3390/met12111859.
- [46] E. Kim and R. Patel, “A Review on Lithium Recovery by Membrane Process,” *Membrane Journal*, vol. 31, no. 5, pp. 315–326, Oct. 2021, doi: 10.14579/membrane_journal.2021.31.5.315.
- [47] M. Grageda, A. Gonzalez, A. Quispe, and S. Ushak, “Analysis of a process for producing battery grade lithium hydroxide by membrane electrodialysis,” *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 9, pp. 1–21, Sep. 2020, doi: 10.3390/membranes10090198.
- [48] H. Strathmann, “Ion-exchange membrane separation processes.,” 2004.
- [49] R. Singh, “MEMBRANE TECHNOLOGY AND ENGINEERING FOR WATER PURIFICATION. Application, Systems Design and Operation,” 2016.

- [50] L. H.K., “ The growth of membrane technology,” *Journal Membrane Science*, pp. 81–181, 1982.
- [51] Z. J. Lim, M. Kho, X. Chen, and K. B. Goh, “Selective divalent/monovalent ion partitioning in cation exchange membranes,” *Sep Purif Technol*, vol. 356, p. 129833, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.129833.
- [52] A. A. M. Abusultan, J. A. Wood, T. Sainio, A. J. B. Kemperman, and W. G. J. van der Meer, “Ion exchange resin – Bipolar membrane electrodialysis hybrid process for reverse osmosis permeate remineralization: Cation exchange resins equilibria and kinetics,” *Sep Purif Technol*, vol. 317, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123798.
- [53] American Water Works Association, *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*. American Water Works Association, 1995.
- [54] M. A. A. Moura Bernardes, Siqueira Rodrigues, and J. Zoppas Ferreira, *Electrodialysis and Water Reuse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-40249-4.
- [55] M. M. Gvozdenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, B. Grgur, T. Lj. Trišović, and Z. S. Jugović, “Electrochemical synthesis and corrosion behavior of polyaniline-benzoate coating on copper,” *Synth Met*, vol. 161, no. 13–14, pp. 1313–1318, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.04.029.
- [56] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *MODERN ELECTROCHEMISTRY. VOL 1 Ionics*. 2002.
- [57] J. O. Bockris, *MODERN ELECTROCHEMISTRY VOL 2A Fundamentals of Electrodics*. 2002.
- [58] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte*. 1992.
- [59] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Springer US, 1970. doi: 10.1007/978-1-4615-7467-5.
- [60] M. Tedesco, H. V. M. Hamelers, and P. M. Biesheuvel, “Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes,” *J Memb Sci*, vol. 510, pp. 370–381, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.03.012.
- [61] “3 Diffusion in Electrodialysis Membranes.”
- [62] F. Helfferich, *Ion Exchange*. McGraw Hill, 1962.
- [63] N. C. Wright, S. R. Shah, S. E. Amrose, and A. G. Winter, “A robust model of brackish water electrodialysis desalination with experimental comparison at different size scales,” *Desalination*, vol. 443, pp. 27–43, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.desal.2018.04.018.
- [64] A. N. Lakshminaray, “Transport phenomena in artificial membranes,” no. 5, 1965, doi: 10.1021/cr60237a001.
- [65] F. Helfferich, *1962 Helfferich Ion Exchange*. 1995.

- [66] P. Xu *et al.*, “Materials for lithium recovery from salt lake brine,” Jan. 01, 2021, *Springer*. doi: 10.1007/s10853-020-05019-1.
- [67] B. G. Saucedo Delgado *et al.*, “Lithium recovery from Mexican geothermal brine via microwave-synthesized ion sieves,” *Desalination Water Treat*, vol. 319, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100577.
- [68] X. Zeng, L. Xu, T. Deng, C. Zhang, W. Xu, and W. Zhang, “Polymer Inclusion Membranes with P507-TBP Carriers for Lithium Extraction from Brines,” *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 9, p. 839, Aug. 2022, doi: 10.3390/membranes12090839.
- [69] M. Bazrgar Bajestani, A. Moheb, and M. Dinari, “Preparation of lithium ion-selective cation exchange membrane for lithium recovery from sodium contaminated lithium bromide solution by electrodialysis process,” *Desalination*, vol. 486, p. 114476, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114476.
- [70] X. Chen, X. Ruan, S. E. Kentish, G. (Kevin) Li, T. Xu, and G. Q. Chen, “Production of lithium hydroxide by electrodialysis with bipolar membranes,” *Sep Purif Technol*, vol. 274, p. 119026, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119026.
- [71] F. D. R. Amado, M. A. S. Rodrigues, F. D. P. Morisso, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, and C. A. Ferreira, “High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electrodialysis: Preparation, evaluation, and chemical calculation,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 320, no. 1, pp. 52–61, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.11.054.
- [72] H. Farrokhzad, M. R. Moghbeli, T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, “Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline,” *React Funct Polym*, vol. 86, pp. 161–167, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.003.
- [73] M. Reig, H. Farrokhzad, B. Van der Bruggen, O. Gibert, and J. L. Cortina, “Synthesis of a monovalent selective cation exchange membrane to concentrate reverse osmosis brines by electrodialysis,” *Desalination*, vol. 375, pp. 1–9, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.desal.2015.07.023.
- [74] G. Chamoulaud and D. Bélanger, “Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 281, no. 1, pp. 179–187, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.081.
- [75] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, G. S. Trivedi, and R. Rangarajan, “Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 277, no. 1, pp. 162–171, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.04.027.
- [76] M. Kumar, M. A. Khan, Z. A. AlOthman, and M. R. Siddiqui, “Polyaniline modified organic–inorganic hybrid cation-exchange membranes for the separation of monovalent and multivalent ions,” *Desalination*, vol. 325, pp. 95–103, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.06.022.

- [77] H. Farrokhzad, S. Darvishmanesh, G. Genduso, T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, “Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline,” *Electrochim Acta*, vol. 158, pp. 64–72, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.062.
- [78] R. Marthi and Y. R. Smith, “Selective recovery of lithium from the Great Salt Lake using lithium manganese oxide-diatomaceous earth composite,” *Hydrometallurgy*, vol. 186, pp. 115–125, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.03.011.
- [79] U. Anders and J. A. Plambeck, “Electrochemistry of Fused Lithium Perchlorate,” *J Electrochem Soc*, vol. 115, no. 6, p. 598, 1968, doi: 10.1149/1.2411355.
- [80] G. E. Camacho C., A. Balboa P., U. Páramo-García, J. A. Melo Banda, R. D. Martínez Orozco, and D. Macías Ferrer, “Efecto del Potencial de Oxidación en la Síntesis Electroquímica de PAni y PAni-GO,” *Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Oaxaca 2022*, vol. 14, pp. 72–77, 2022.
- [81] X. Yin, P. Xu, and H. Wang, “High-Performance Crown Ether-Modified Membranes for Selective Lithium Recovery from High Na⁺ and Mg²⁺ Brines Using Electrodialysis,” *Water (Switzerland)*, vol. 16, no. 17, Sep. 2024, doi: 10.3390/w16172489.
- [82] C. W. Hwang *et al.*, “Process design for lithium recovery using bipolar membrane electrodialysis system,” *Sep Purif Technol*, vol. 166, pp. 34–40, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.03.013.