



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO Y  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL  
NÍQUEL COMO ELECTRODO EN LA  
RECUPERACIÓN DE HIDRÓXIDO DE LITIO A  
PARTIR DE CLORURO DE LITIO EMPLEANDO  
UNA MEMBRANA CATIONICA**

POR

**Gary Christofer Antonio Carrillo Puentes**

Memoria de título presentada en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de  
Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor(es) Guía

Luis Felipe Montoya Rendon

David Rojas (DIMAT)



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



## **Agradecimiento**

Quisiera agradecer a mis padres, Marisol Puentes y Luis Carrillo, por ser pilares fundamentales en mi vida, por su amor incondicional, enseñanzas y apoyo que me han llevado a ser la persona que soy hoy. Agradecer a mis hermanos, Alan y Marysol, por ser también una fuente de motivación y aprendizaje durante toda mi vida. También mencionar a mis abuelos, Marta Leal y Eduardo Puentes, por estar siempre conmigo, en las buenas y en las malas, por confiar en mi ciegamente y ser una fuente de motivación en los momentos más difíciles de mi vida.

Agradezco a mis amigos, Josefa, Francisca, Rodrigo y Francisca. Por haberme acompañado en estos últimos seis años, siendo mi segunda familia. Gracias por escucharme, ayudarme y acompañarme en todo este difícil camino.

El desarrollo de este trabajo no podría haberse llevado a cabo gracias a mis profesores guías, Luis Montoya y David Rojas, quienes me brindaron todo el apoyo y confianza desde el primer minuto de este trabajo. Mencionar también al profesor Luis Pino quien facilitó su laboratorio para realizar algunas actividades durante el transcurso del semestre. A mis compañeros de laboratorio, José e Iván, con quienes pasamos días buenos y malos, pero siempre hubo optimismo de que todo saldría bien.

Y finalmente, agradecer al departamento de ingeniería química, a cada una de las personas que componen el departamento, por permitir llevar a cabo el aprendizaje en un lugar óptimo en todos los sentidos.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



## Resumen

La creciente demanda del litio, debido a su uso en almacenamiento de energía, ha llevado a la necesidad de desarrollar nuevos procesos de recuperación de este, con la finalidad de tener procesos más eficientes y sostenibles. Este trabajo tiene como objetivo estudiar el desempeño del níquel como material de electrodos en el proceso de electrodiálisis con una celda tipo H para la recuperación de hidróxido de litio, con el uso de herramientas de análisis microscópico y electroquímico para caracterizar la morfología y el comportamiento de los electrodos de níquel previo y posterior al proceso de electrodiálisis.

En los ensayos, se evaluó el impacto que tenía el tiempo y la densidad de corriente en la recuperación de litio, la mayor recuperación (15,48%) se obtuvo a 3 horas y 35,6 A/m<sup>2</sup>, mientras que las más bajas (6,52% y 7,08%) se tienen a ambas densidades de corriente, en 1 hora de operación, concluyendo que el tiempo es el parámetro que más influye en la recuperación.

Se utilizó SEM-EDS y espectroscopia Raman para caracterizar fisicoquímicamente los electrodos, en la cual, el ánodo presentó corrosión por picadura y pérdida de masa (0,645 g) asociada al desprendimiento de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> como producto de corrosión. Todo esto debido a la aplicación de un sobrepotencial, favoreciendo la disociación del agua y oxidación del níquel. Por otro lado, el cátodo se comportó de manera estable, sin signos de corrosión o cambio superficiales, colocándolo como una alternativa adecuada para cumplir este rol.

Se utilizó voltametría cíclica, ruido electroquímico y curvas de polarización para caracterizar electroquímicamente los electrodos. El ánodo presentó inestabilidad, cinética más lenta y aumento en la resistencia a los procesos redox, relacionado con los procesos corrosivos sufridos durante la electrodiálisis (ED). Mientras, el cátodo no presentó modificaciones considerables, confirmando la estabilidad presentada en las pruebas anteriores.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



## Abstract

The growing demand for lithium, driven by its use in energy storage, has led to the need to develop new recovery processes, to have more efficient and sustainable processes. The objective of this work is study the performance of nickel as an electrode in the electro dialysis process using an H-type cell for the lithium hydroxide recovery, using microscopic and electrochemical analysis to characterize the morphology and the behavior of the electrodes before and after the electro dialysis.

In the experiment, the effect of time and current density was evaluated on lithium recovery. The highest recovery (15.48%) was obtained at 3 hours and 35.6 A/m<sup>2</sup>, while the lowest (6.52% and 7.08%) were obtained at both current densities, in 1 hour of operation, concluding that time is the parameter that most influences recovery.

SEM-EDS and Raman spectroscopy were used to characterize the electrodes physicochemically. The anode exhibited pitting corrosion and a mass loss of 0.645 g associated with the release of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> as a corrosion product, attributed to overpotential, which promoted water dissociation and nickel oxidation. On the other hand, the cathode showed stable behavior with no signs of corrosion or surface changes, making it a suitable alternative for this role.

Cyclic voltammetry, electrochemical noise and polarization curves were used to characterize the electrodes. The anode showed instability, slower kinetics, and increased resistance to redox processes, related to the corrosive processes during ED. Meanwhile, the cathode did not show significant modifications, confirming the stability shown in previous tests.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



## Tabla de contenido

1.	Introducción .....	1
2.	Objetivos .....	4
2.1	Objetivo general.....	4
2.2	Objetivo específico .....	4
3.	Materiales y Metodología.....	5
3.1	Materiales .....	5
3.2	Sistema de Electrodiálisis .....	6
3.3	Condiciones Experimentales y Variables Operacionales .....	7
3.4	Caracterización morfológica de electrodos.....	9
3.4.1	Determinación de pérdida de masa .....	9
3.5	Caracterización electroquímica .....	10
3.5.1	Voltametría cíclica.....	10
3.5.2	Ruido Electroquímico .....	11
3.5.3	Extrapolación de Tafel.....	11
3.6	Método experimental .....	13
4.	Resultados y Discusión .....	14
4.1	Recuperación de Litio .....	14
4.2	Caracterización morfológica y composicional de los electrodos.....	15
4.2.1	Determinación de pérdida de masa .....	15
4.2.2	Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS) .....	18
4.2.3	Angulo de contacto.....	21



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



4.3	Evaluación electroquímica de los electrodos.....	22
4.3.1	Voltametría cíclica.....	22
4.3.2	Ruido electroquímico.....	26
4.3.3	Extrapolación de Tafel.....	29
5.	Conclusiones.....	35
6.	Recomendaciones.....	37
7.	Referencias.....	38
8.	Anexos.....	41
8.1	Estado del arte.....	41
8.2	Anexo A: Evaluación diseño experimental.....	42



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



Lista de tablas

<b>Tabla 3.1</b>	Reacciones principales del proceso de electrodiálisis .....	7
<b>Tabla 3.2</b>	Experimentos de electrodiálisis .....	8
<b>Tabla 4.1</b>	Parámetros de corrosión del ánodo pre y post electrodiálisis.....	32
<b>Tabla 4.2</b>	Parámetros de corrosión del cátodo pre y post electrodiálisis.....	34
<b>Tabla 8.1</b>	Factores experimentales y resultados de recuperación .....	42

Lista de figuras

<b>Figura 3.1</b>	Montaje completo del sistema de electrodiálisis. Elaboración propia.....	6
<b>Figura 4.1</b>	Eficiencia de recuperación en función de densidad de corriente y tiempo.....	14
<b>Figura 4.2</b>	Pérdida de masa de electrodos en horas de operación en electrodiálisis.....	16
<b>Figura 4.3</b>	Diagrama de Pourbaix del níquel con (a) y sin presencia (b) de cloro. Reproducido con permiso de [19][20].....	17
<b>Figura 4.4</b>	Imagen SEM-EDS de la membrana catiónica tras los ciclos de electrodiálisis .....	18
<b>Figura 4.5</b>	Espectroscopia Raman producto de corrosión del ánodo .....	20
<b>Figura 4.6.</b>	Imagen SEM del ánodo (a) y cátodo (b) tras los ciclos de electrodiálisis.....	21
<b>Figura 4.7</b>	Angulo de contacto de los electrodos pre y post electrodiálisis. ....	21
<b>Figura 4.8</b>	Voltametrías cíclicas pre y post ED del ánodo (a) y cátodo (b) en 100 mL de solución 1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y KOH, respectivamente, con una velocidad de escaneo de 50 mVs <sup>-1</sup> .....	23
<b>Figura 4.9</b>	Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el ánodo de níquel pre-electrodiálisis .....	27
<b>Figura 4.10</b>	Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el ánodo de níquel post-electrodiálisis.....	28
<b>Figura 4.11</b>	Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el cátodo de níquel pre-electrodiálisis .....	29



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



<b>Figura 4.12</b> Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el cátodo de níquel post-electrodiálisis.....	29
<b>Figura 4.13</b> Curvas de polarización pre y post ED del ánodo (a) y cátodo (b) en 100 mL de solución 1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y KOH, respectivamente, con una velocidad de escaneo de 5mVs <sup>-1</sup> .....	31
<b>Figura 8.1</b> Diagrama de Pareto para el diseño experimental .....	43
<b>Figura 8.2</b> Grafico de dispersión por código de nivel.....	44
<b>Figura 8.3</b> Grafico de medias y análisis Fisher LSD .....	44



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



## 1. Introducción

El litio es necesario para producir prácticamente todas las baterías de tracción que se utilizan en los vehículos eléctricos, así como en la electrónica de consumo. Las baterías de iones de litio también se utilizan ampliamente en muchas otras aplicaciones, desde el almacenamiento de energía hasta la movilidad aérea. A raíz de esto, se estima que la demanda global de litio alcanzará las 3 o 4 millones de toneladas métricas de LCE (Lithium Carbonate Equivalent) para 2030 [1].

Actualmente, existen dos fuentes de litio predominantes como lo son la roca y salmuera de salares de altura, entre los salares más relevantes se encuentra el “Triangulo del Litio” de Uyuni, Bolivia; Atacama, Chile y La Puna, Argentina. La extracción de roca consiste simplemente en molienda y posterior lixiviado ácido, sin embargo, tiene un costo monetario aproximado de 9000 dólares por tonelada e impacto ambiental muy elevado. Mientras que la extracción de salmueras consiste en el bombeo de salmueras desde la profundidad del salar, concentrado en pozas de enorme extensión en la cual se expone durante un periodo de 12-18 meses bajo radiación solar, con un costo aproximado de 3500 dólares por tonelada[2].

A raíz de las limitaciones ambientales y de rendimiento de los métodos tradicionales, se ha extendido considerablemente el desarrollo de métodos de obtención de litio alternativos a las tecnologías tradicionales. Como lo serían la absorción específica de iones litio en materiales de intercalación inorgánicos como el óxido de manganeso y litio (LMO), óxido de titanio y litio (LTO), entre otros materiales. También, la extracción electroquímica utilizando materiales de intercalación de litio en cátodos de batería de ion litio como  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) y electrodiálisis directa de salmueras empleando membranas de intercambio iónico entre otras alternativas.

La electrodiálisis (ED), es un método de separación a través de membranas, basado en la diferencia de potencial eléctrico, para separar especies orgánicas o minerales y, en general, moléculas cargadas [3]. La configuración convencional consiste en stacks de membranas de intercambio catiónico (CEM)



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



y membranas de intercambio aniónico (AEM). La solución electrolítica es bombeada a través de las membranas, todo esto bajo un potencial eléctrico aplicado a través de los electrodos [3].

Trabajos como el de Chen et al[4]., Ang et al[5]., Zhu et al[6]., han demostrado que la electrodiálisis utilizando membranas de intercambio iónico permite obtener un producto de litio de muy alta pureza y también una alta tasa de eficiencia de recuperación, lo que la convierte en un método prometedor y competitivo frente a los tradicionales, no solo en términos de recuperación, sino que también en términos ambientales.

Dentro del proceso de electrodiálisis, los electrodos ocupan un rol fundamental, ya que estos no solo proporcionan el potencial eléctrico, sino que también influyen en la estabilidad del sistema y eficiencia de este. Estos están expuestos a diferentes condiciones químicas, como lo serían soluciones ácidas o alcalinas, que pueden provocar problemas de corrosión. En general, la corrosión de los electrodos produce disolución de los materiales activos/colectores de corriente, la oxidación/ pasivación de los colectores de corriente y defectos en los electrodos [7]. Debido a esto, es importante realizar una buena elección de material de electrodos. En este trabajo, se utilizará níquel como material para ambos electrodos, debido a su buena conductividad y resistencia a la corrosión en sistemas electroquímicos. Sin embargo, es necesario estudiar detalladamente el comportamiento del níquel en el sistema de estudio, ya que fenómenos como la corrosión y pasivación podrían afectar el rendimiento del proceso y durabilidad del material.

A raíz de todo lo mencionado anteriormente, este trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia y comportamiento electroquímico en un sistema de electrodiálisis para la recuperación de hidróxido de litio (LiOH) a partir de cloruro de litio (LiCl). Para ello, se realizarán a cabo pruebas electroquímicas como lo sería, voltametría cíclica (CV), curvas de Tafel y ruido electroquímico, junto con análisis microscópicos para caracterizar los cambios físicos y químicos de los electrodos previo y posterior al proceso de electrodiálisis. La eficiencia de recuperación de litio será evaluada en función de condiciones operativas del sistema, como lo son la corriente y el tiempo, esto permitirá relacionar el



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



comportamiento electroquímico con el rendimiento del sistema. Este análisis servirá como base para proponer futuras mejoras en el proceso de electrodiálisis y optimizar la recuperación de litio a través de este método.



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Estudiar el desempeño del níquel como material de electrodos en el proceso de electrodiálisis para la recuperación de hidróxido de litio a partir de cloruro de litio empleando una membrana catiónica (Fumasep FKP-PK-130).

### **2.2 Objetivo específico**

1. Evaluar la eficiencia de recuperación del proceso de electrodiálisis, variando parámetros de operación
2. Montar y poner en marcha la celda electrolítica tipo H a escala de laboratorio para la recuperación del litio
3. Caracterizar fisicoquímicamente los electrodos de níquel utilizados en el proceso
4. Caracterizar el comportamiento electroquímico de los electrodos antes y después de la electrodiálisis



### 3. Materiales y Metodología

#### 3.1 Materiales

Los materiales utilizados durante el experimento consisten en electrodos tanto para ánodo como cátodo, estos presentan una geometría de paralelepípedo con las siguientes dimensiones: 25 mm x 3 mm x 14.2 mm. Los electrodos utilizados corresponden a níquel electrolítico (99.5% pureza, 2x2, Pimasa), estos fueron cortados con precisión para ajustarlos a las dimensiones mencionadas. Su elección se debe a su buena conductividad eléctrica, estabilidad en medios alcalinos y resistencia mecánica. Este ha sido estudiado en diversos procesos electroquímicos, como baterías y electrolisis, en donde la formación de óxidos e hidróxidos impactan en su desempeño.

Previo al uso de los electrodos, estos fueron acondicionados a través del uso de lijas de agua 600, 1200 y 2500. Utilizando en primer lugar la lija de 600 y así sucesivamente hasta la lija 2500 logrando un acabado tipo “espejo”.

El experimento se realizó usando una celda tipo H de 250 ml, la cual presenta dos compartimentos. Una bomba peristáltica de cabezal doble MasterFlex L/S series. También se utilizó una membrana de intercambio catiónico, específicamente la membrana Fumasep FKB-PK-130 de la compañía FuMA-Tech. Debido a que esta permite el intercambio exclusivo de cationes, facilitando así el transporte de iones  $\text{Li}^+$  e impidiendo la pérdida de especies iónicas no deseadas.

Los compuestos químicos utilizados son, Hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ), Cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ), Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ) y Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), los cuales fueron adquiridos a través de Merck. Para las mediciones de concentraciones, se contó con un sensor de litio y pH de la compañía Ntsensors y un multiparámetro IMACIMUS 2.



### 3.2 Sistema de Electrodiálisis

El sistema está constituido por una celda tipo H, la cual tiene una capacidad de 250 mL, cuenta con un compartimento en el cual se coloca la membrana, en este caso, la membrana Fumasep FKB-PK-130. Para conectar la celda a la bomba peristáltica Masterflex L/S Series, se utilizaron mangueras Masterflex de 8 mm de diámetro.

Para el llenado de las celdas se requirieron 370 mL de cada una de las soluciones para alcanzar un nivel de líquido óptimo dentro de la celda, este nivel se ve delimitado por el mínimo nivel en que toda el área de trabajo de la membrana queda cubierta por las soluciones.

Para la polarización del sistema se utilizó una fuente de poder KUAIQU 30V/10A. A continuación, se presenta la Figura 3.1, en la cual se aprecia el sistema de electrodiálisis montado con los todos los elementos requeridos para su operación, los cuales se mencionaron anteriormente.

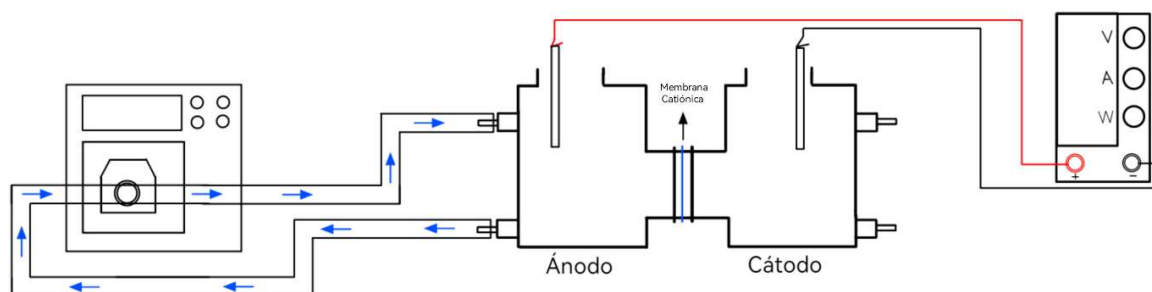


Figura 3.1 Montaje completo del sistema de electrodiálisis. Elaboración propia.

Al iniciar la circulación de corriente por el sistema, se produce la polarización de los electrodos, por lo tanto, da lugar instantáneamente a la hidrólisis del agua, también, debido al gradiente de potencial, los iones  $\text{Li}^+$  del compartimento anódico migran a través de la membrana catiónica hacia el compartimento catódico, mientras que los iones  $\text{Cl}^-$  son repelidos por la membrana y atraídos hacia el



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



ánodo, obteniendo como subproducto la formación de gas cloro ( $Cl_2$ ). Además, puede ocurrir la oxidación del agua, produciendo así, oxígeno gaseoso ( $O_2$ ).

Por otro lado, en el compartimento catódico se reciben los iones  $Li^+$  que permean a través de la membrana, los cuales se unen con los iones  $OH^-$  producidos por la hidrólisis del agua, dando lugar a la formación de  $LiOH$ , el producto principal del sistema. como subproducto del compartimento catódico se tiene la formación de  $H_2$  debido a la reducción del agua. La **Tabla 3.1** resume las reacciones que ocurren en ambos compartimentos de la celda.

**Tabla 3.1** Reacciones principales del proceso de electrodiálisis

Electrodo	Reacciones Principales
Cátodo	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
	$Li^+ + OH^- \rightarrow LiOH$
Ánodo	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

### 3.3 Condiciones Experimentales y Variables Operacionales

Para la operación del sistema, se prepararon dos soluciones, una de hidróxido de litio ( $LiOH$ ) y otra de cloruro de litio ( $LiCl$ ). La solución de hidróxido de litio se preparó con una concentración 0.0056 M, la cual se hizo masando 0.072 g de la sal y luego disolviendo en 500 mL de agua destilada. Esta solución se colocó en el compartimento catódico de la celda.

Por otro lado, para el cloruro de litio, se consideró una concentración de 0.028 M, para ello se masaron 0.760 g de este y se disolvieron en 500 mL de agua destilada. Esta solución se ubicó en el compartimento anódico de la celda.

Es importante destacar que las concentraciones seleccionadas deben garantizar un gradiente de concentración entre las celdas para así permitir el traspaso de iones. Asimismo, estas concentraciones también se ven limitadas al rango de medición del equipo utilizado, el cual tiene la capacidad de medir



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



la concentración de litio en un rango de 0.1 hasta 5000 mg/L. Es importante que tanto la concentración inicial como final puedan ser medidas con precisión.

En cuanto a variables experimentales, se consideraron las siguientes: tiempo de operación, tipo de electrodo y corriente del sistema. Para el tiempo de operación, se establecieron dos tiempos de electrodiálisis, 1 y 3 horas, con el objetivo de estudiar su influencia tanto en la recuperación de LiOH como en el comportamiento electroquímico de los electrodos.

En materia de electrodos, se estableció el níquel como material de electrodo a estudiar. Es importante mencionar que el estudio de los electrodos se llevó a cabo a través de caracterizaciones electroquímicas y microscópicas, tanto antes como después de todo el ciclo de electrodiálisis.

El rango de operación de corriente del sistema fue evaluado realizando una serie de pruebas en la que el sistema era sometido a diferentes voltajes, midiendo así, la corriente resultante. Se utilizó una fuente de poder KUAQU 30V/10A, que alcanza un voltaje máximo de 30 V, obteniendo así una corriente máxima de 0.031 A. Este valor de corriente se obtuvo tras operar el sistema durante tres minutos a 30 V. En base a estos resultados, se establecieron dos corrientes de operación: 0.018 A y 0.031 A. La Tabla 3.2 presenta los experimentos de electrodiálisis que se llevaron a cabo, es importante mencionar que se consideró una repetición para cada experimento resultando así en diez experimentos en total.

**Tabla 3.2** Experimentos de electrodiálisis

Experimento	Corriente (A/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (horas)	Electrodo
1	0.001607	1	Níquel
2	0.001607	3	Níquel
3	0.00264	2	Níquel
4	0.00356	1	Níquel
5	0.00356	3	Níquel



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



### 3.4 Caracterización morfológica de electrodos

La caracterización de los electrodos se realizó mediante diversas técnicas para estudiar su morfología, estructura, composición y propiedades superficiales. La microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de dispersión de energía (Jeol Modelo JSM 6300 LY) permitió analizar la topografía y composición elemental de los electrodos, siguiendo el procedimiento de Jaramillo et al [8], mientras que la espectroscopia Raman se obtuvieron usando un microscopio de alta resolución LabRamHR Evolution Horiba Jobin Yvon, se utilizó para identificar posibles productos de corrosión formados durante el proceso. Además, las mediciones de ángulo de contacto se realizaron utilizando un goniómetro Kruss modelo DSA25S utilizando el procedimiento de Jaramillo et al [8], estas permitieron evaluar la hidrofobicidad o hidrofiliidad de los electrodos debido a cambios químicos y físicos durante el proceso de electrodiálisis.

#### 3.4.1 Determinación de pérdida de masa

Se realizó seguimiento de la masa de ambos electrodos de la celda (ánodo y cátodo), con la finalidad de determinar la perdida de estos, para posteriormente relacionarla con fenómenos como la corrosión, formación de óxidos, disolución del metal o desgaste físico por las reacciones electroquímicas que ocurren en los mismos.

Inicialmente, los electrodos fueron limpiados cuidadosamente con un paño suave humedecido con alcohol al 70% para eliminar cualquier residuo superficial. Luego, se enjuagaron con agua desionizada y se dejaron secar durante aproximadamente 12 horas a temperatura ambiente (20°C) dentro de una bolsa ziploc independiente para cada uno de los electrodos. Finalmente, se determinaron las masas inicial y final utilizando una balanza analítica de alta precisión (AA-200DS, Denver Instrument Company; precisión  $\pm 0,0001$  gr).



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



### 3.5 Caracterización electroquímica

El comportamiento y rendimiento electroquímico de los electrodos se estudiaron con una estación de trabajo electroquímico (Interface 1010-E, GAMRY Instruments.), controlada por el software Gamry Framework. Se realizaron mediciones de voltametría cíclica (CV), extrapolación de Tafel y ruido electroquímico, utilizando un sistema de tres electrodos en una celda de 100 mL. Este incluye un electrodo de trabajo de níquel, guardando una relación de 1:3 con respecto al área del contraelectrodo de grafito. Con respecto a los electrodos de referencia, se consideró Ag/AgCl como referencia para ambas mediciones.

Las mediciones se llevaron a cabo en soluciones 1 M de KOH y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente. Para preparar la solución de KOH se masaron 5.61 gramos de la sal y se disolvieron en 100 mL de agua destilada, y para la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se tomaron 5,56 mL de ácido al 95-97% y se agregaron a un matraz con agua destilada.

#### 3.5.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroquímica empleada para analizar los mecanismos de los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie de un electrodo. En la cual, el potencial se barre de forma lineal entre dos valores. Este barrido puede realizarse a diferentes velocidades que van desde unos pocos hasta de miles de milivoltios por segundo, permitiendo medir parámetros como, corriente y el potencial de pico tanto anódico como catódico [9].

Para llevar cabo una voltametría cíclica se deben definir ciertos parámetros esenciales, como el potencial inicial (V), velocidad de barrido (mV/s), potencial de vértice y número de ciclos. Para el presente trabajo se realizaron voltametrías cíclicas previo a la primera prueba de electrodiálisis y tras la última prueba de electrodiálisis, considerando una potencial inicial de 0 V, velocidad de barrido de 50 mV/s, potenciales vértices 0.6 V y 10 ciclos, basado en el procedimiento seguido por Sanli et al [10]. Estos parámetros se considerarán para las mediciones electroquímicas realizadas en la solución



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



1 M de  $H_2SO_4$ . Mientras que para las mediciones en la solución 1 M de KOH se consideró un potencial inicial de 0 V, velocidad de barrido de 50 mV/s, potenciales vértices de 0.6 V- 0V y 10 ciclos, estos parámetros basados en el procedimiento presentado por Trafela et al [11].

### 3.5.2 Ruido Electroquímico

El ruido electroquímico describe fluctuaciones espontaneas de bajo nivel de potencial y corriente que ocurren durante un proceso electroquímico. Durante un proceso de corrosión, las reacciones catódicas y anódicas pueden causar pequeños transitorios en las cargas eléctricas del electrodo. Estos transitorios se manifiestan en forma de ruido de potencial y corriente, que se pueden aprovechar para mapear el evento de corrosión [12].

Para realizar esta medición, es necesario definir parámetros como el área de la muestra ( $cm^2$ ), tiempo de bloque (s), tiempo de muestreo (s), tiempo total (hr) y delay de estabilización. En el presente trabajo se realizó ruido electroquímico previo y posterior a la electrodiálisis, considerando un área de muestra de  $8.71 cm^2$ , tiempo de bloque de 10 segundos, 0.125 segundos de tiempo de muestreo, 0.2 horas de tiempo total y 120 segundos de delay de estabilización con 10 mV/s como parámetro de estabilización.

### 3.5.3 Extrapolación de Tafel

La extrapolación de Tafel es una técnica electroquímica en la que el potencial se desplaza desde un valor catódico a uno anódico. Los datos resultantes se registran como un gráfico de  $\log(i)$  vs. E. A partir de esta técnica es posible obtener la corriente de corrosión y el potencial de corrosión. También, se puede calcular la velocidad de corrosión a partir de la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) [9].

La velocidad de corrosión puede calcularse siguiendo las directrices descritas en la norma ASTM G102[13], en la cual se indica que la ley de Faraday se puede utilizar para estimar la velocidad de corrosión (CR) y la pérdida de masa (MS):



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (1)$$

$$MR = K_2 i_{corr} EW \quad (2)$$

Donde:

- CR se obtiene en mm/yr
- $i_{corr}$  en  $A/m^2$
- $K_1 = 327 \text{ mm s kg} / A \text{ cm yr}$
- $\rho$  = densidad en  $kg/cm^3$
- MR =  $g/m^2d$
- $K_2 = 0,8953 \text{ g s/A d}$

Para realizar esta prueba se requiere definir ciertos parámetros como lo sería el potencial inicial y final (V) del escaneo, la velocidad de escaneo (mV/s), área de la muestra ( $cm^2$ ), densidad de la muestra ( $g/cm^3$ ) y tiempo de muestreo (s). Además, se puede considerar un delay inicial de estabilización con un parámetro de estabilización (mV/s). Para el presente trabajo se realizaron curvas de Tafel previo y posterior a la electrodiálisis considerando los siguiente parámetros, potencial inicial y final de -0.6 - +0.6 (V), velocidad de escaneo de 5 mV/s, área de la muestra de  $8.71 \text{ cm}^2$ , densidad de la muestra de  $7.87 \text{ g/cm}^3$  que corresponde a la densidad del níquel, tiempo de muestre de 1 segundo y un delay de 120 segundos con un parámetro de estabilización de 10 mV/s. Los parámetros se basan en los trabajos realizados por Toloei et al [14] y Mohamed et al [15].



### 3.6 Método experimental

Uno de los objetivos principales de este trabajo es estudiar la recuperación de litio, para ello, se define la eficiencia de recuperación la cual se expresa en la siguiente:

$$\text{Recuperación de Li}(\%) = \frac{(C_{Li,c} - C_{Li,c}^o)V_c}{N_{Li}} \times 100$$

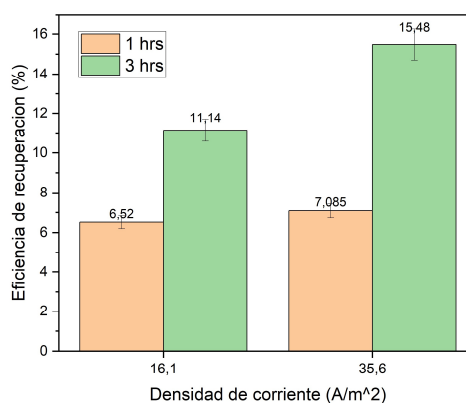
Donde  $C_{Li,c}$ ,  $C_{Li,c}^o$  y  $V_c$  son la la concentración del ion objetivo en el compartimento concentrado (en mol L<sup>-1</sup>), la concentración inicial del ion objetivo en el compartimento concentrado (en mol L<sup>-1</sup>) y el volumen del compartimento de concentrado (en L), respectivamente,  $N_{Li}$  denota la cantidad inicial del ion objetivo en el compartimento de alimentación (en mol) [16]



## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Recuperación de Litio

Los resultados experimentales muestran que la recuperación de litio varió entre 6% y 16% dependiendo de las condiciones operacionales. La Figura 4.1, presenta la comparación de la eficiencia de recuperación de litio en función de la densidad de corriente y el tiempo. Se observa que, para densidades de corrientes más altas, la recuperación mejora positivamente, alcanzando una recuperación del 15.48% en un tiempo de 3 horas, mientras que a una densidad de corriente de 16.1 A/m<sup>2</sup> la recuperación alcanzó un valor de 11.14% para el mismo tiempo de 3 horas.



**Figura 4.1** Eficiencia de recuperación en función de densidad de corriente y tiempo

Estos resultados sugieren que un aumento en la densidad de corriente permite que la transferencia de carga ocurra con mayor facilidad, permitiendo así, una mayor recuperación. También un incremento en el tiempo provoca que la interacción entre electrolito y electrodo sea mayor, lo cual resulta en una mayor eficiencia.

A pesar de que la recuperación obtenida en este trabajo es significativamente menor que la reportada por Wei et al[17]., los cuales alcanzaron una recuperación del 90%, utilizando una membrana bipolar,



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



aniónico y catiónico, a diferencia del presente trabajo donde se utilizó membranas catiónicas. Sin embargo, el comportamiento del sistema de estudio es coherente con el comportamiento de la referencia presentada. En ambos casos, un aumento en la densidad de corriente y tiempos de operación afecta positivamente la eficiencia de recuperación, en la referencia se estudió el efecto de la densidad de corriente en un rango de 20-80 mA/cm<sup>2</sup>.

En otro trabajo Bunani et al[18]., alcanzaron una recuperación de entre el 40% y 73% en un rango de 10-18V, al igual que en la referencia anterior se emplearon membranas bipolares, aniónicas y catiónicas, pero se aprecia también, que un aumento en el potencial aplicado lo cual equivale a un aumento en la densidad de corriente provoca un aumento en la recuperación de litio. Sin embargo, un aumento considerable de la densidad de corriente puede afectar negativamente a los electrodos a través de corrosión o reacciones secundarias, todo esto se abordará más adelante.

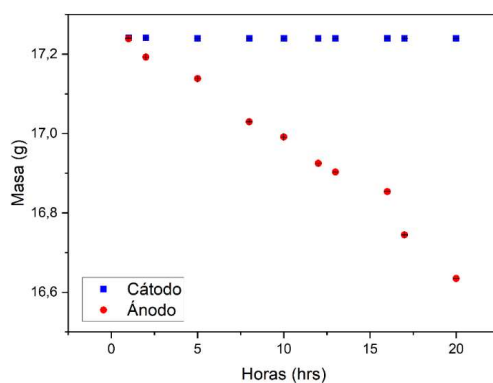
## **4.2 Caracterización morfológica y composicional de los electrodos**

### **4.2.1 Determinación de pérdida de masa**

La pérdida de masa de los electrodos durante el proceso es un indicador que permite evaluar la estabilidad y durabilidad del material en el contexto de electrodiálisis. Para ello, se realizó un seguimiento de la inicial y final de los electrodos del sistema (ánodo y cátodo) después de un ciclo de operación. Los resultados experimentales presentados en la Figura 4.2, muestran que el ánodo presento una pérdida de masa considerable en comparación con el cátodo, con una pérdida aproximada de 0.6045 g de la masa inicial de 17.2394 g, teniendo así, una velocidad de corrosión de 3,416 mm/yr, equivalente a 134,4 mpy, valor el cual según estándares NACE se encuentra muy por sobre el límite inferior de la clasificación de corrosión severa, presentando un rendimiento pobre frente a la corrosión. Mientras que el ánodo presento una pérdida mínima, de 0.0023g de la masa inicial de 17.2417 g, todo esto en 20 horas de operación.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**Figura 4.2** Pérdida de masa de electrodos en horas de operación en electrodiálisis

Estas diferencias reflejan los diferentes entornos químicos a los cuales se ven sometidos cada uno de los electrodos. En el ánodo, las condiciones oxidantes y potenciales positivos favorecen la disolución del níquel, tal como se aprecia en la Figura 4.3 (a), que corresponde al diagrama de Pourbaix para el níquel en una solución de agua con presencia de iones de cloro de Alfantazi et al [19], en la cual se aprecia que para potenciales positivos y condiciones de pH de 0-8, y teniendo en cuenta que el pH de la solución anódica del sistema ronda entre valores de 5-7 se produce la disolución del níquel metálico en la solución, provocando así pérdida de masa en el ánodo, lo cual se corrobora con los resultados experimentales de masa durante las electrodiálisis.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA

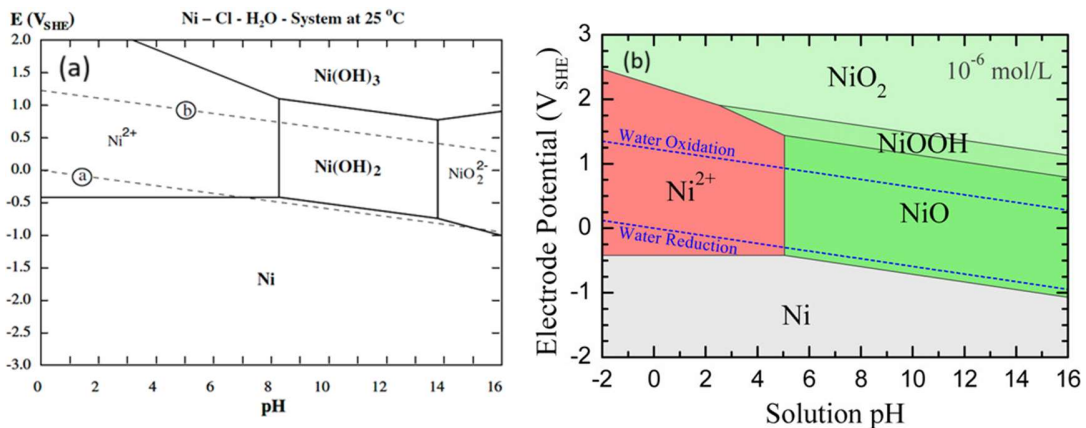
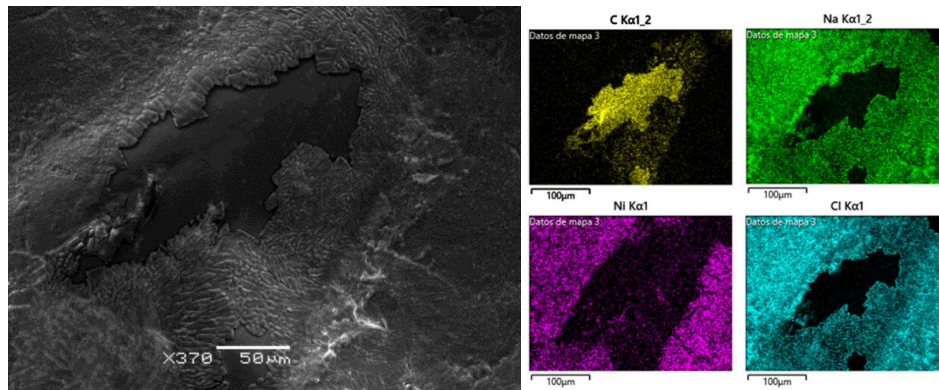


Figura 4.3 Diagrama de Pourbaix del níquel con (a) y sin presencia (b) de cloro. Reproducido con permiso de [19][20]

Además, sumado a la disolución de níquel en la solución, se empieza a notar que la solución toma un color verdoso en los experimentos a densidades de corrientes altas, como consecuencia, la membrana igualmente se tornó de un color verde. A raíz de esto, se realizó SEM-EDS a la membrana para determinar la naturaleza de este subproducto. La Figura 4.4, presenta los resultados del SEM-EDS, en donde se puede apreciar la formación de una capa sobre la membrana, y gracias al EDS se determinó la naturaleza del subproducto, ya que en los espectros, el carbono delimita la zona de membrana limpia, mientras que en el resto de la región de estudio se aprecia la presencia de níquel además de cloro y sodio, sin embargo, estos últimos provienen desde la solución de almacenamiento de la membrana, permitiendo así, establecer que la capa formada en la membrana corresponde a un producto de corrosión, el cual será estudiado más adelante a través de espectroscopia Raman.

Sin embargo, no se apreció una disminución en la recuperación de litio, por lo tanto, la presencia del producto de corrosión parece no afectar la membrana al corto plazo, ya que las membranas tienen una larga vida útil, por lo tanto, sería necesario estudiar si la deposición del producto de corrosión afecta la membrana en termino de rendimiento al mediano y largo plazo.



**Figura 4.4** Imagen SEM-EDS de la membrana catiónica tras los ciclos de electrodiálisis

En el cátodo, donde ocurre la reducción, el electrodo opera bajo potenciales negativos respecto al electrodo de referencia y en un medio alcalino donde el pH presenta valores de entre 11-12. La evidencia experimental de pérdida de masa sugiere que el electrodo de níquel es estable bajo las condiciones de operación.

La Figura 4.3 (b) , muestra el diagrama de Pourbaix del níquel presentado por Huang et al [20], donde se aprecia que el níquel metálico es estable en pH alcalino y potenciales negativos. Estas condiciones son consistentes con las del proceso de electrodiálisis estudiado, explicando así, la estabilidad del cátodo y ausencia de corrosión.

#### **4.2.2 Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS)**

En las imágenes SEM del ánodo (Figura 4.6(a)), se aprecia de manera clara la presencia de orificios en la superficie del electrodo, además estos cuentan con una considerable profundidad y bordes bien definidos, estas características son típicas de la corrosión por picadura. Sugiriendo ataques locales intensos en la superficie del material. Además, la presencia de un producto de corrosión, al cual se le realizó SEM-EDS para determinar preliminarmente a que compuesto de níquel corresponde, el EDS



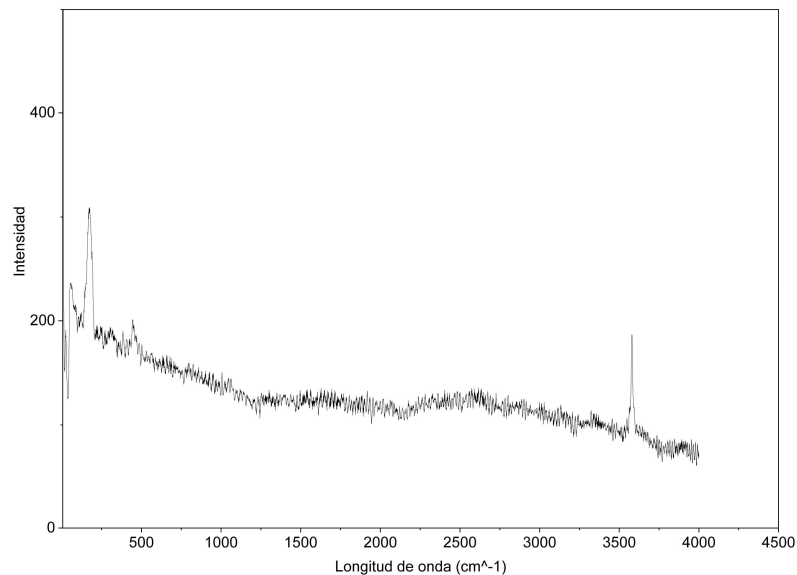
**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



arrojó una composición en peso del 50,09% de oxígeno, 47,71% de níquel y 2,19% de cloro. En base a estos resultados se puede establecer que este producto de corrosión corresponde a un óxido o hidróxido de níquel. Sin embargo, es fundamental determinar la naturaleza del producto de corrosión para así establecer con detalle el fenómeno de corrosión en el ánodo durante la electrodiálisis. Para ello, adicionalmente se realizó espectroscopia Raman para discernir entre óxidos e hidróxidos de níquel. La Figura 4.5, presenta el resultado de la espectroscopia Raman en el cual, ayudándonos de trabajos como el de Hall et al [21] y Johnston et al [22] se puede establecer que el producto de corrosión obtenido corresponde a  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Teniendo en cuenta estos antecedentes se puede establecer el proceso de corrosión presente en el sistema de electrodiálisis. Al polarizar el sistema se produce la oxidación del níquel metálico. Además, es probable que los potenciales aplicados generen sobrepotenciales induciendo así la disociación del agua en el ánodo, en donde se generan protones e hidróxido, estos hidróxidos reaccionan con el níquel disuelto dando lugar a la formación del producto de corrosión, aunque también la acumulación de protones cerca del ánodo debido a una reorganización de cargas en la doble capa generando sitios localmente ácidos, los cuales favorecen aún más la oxidación del níquel. Debido a que el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> no se adhiere al electrodo, exponiendo nuevas áreas de níquel metálico, dando lugar así a un proceso en cadena que como consecuencia tiene la formación de picaduras, las cuales se presentan en el electrodo estudiado. Y la contaminación de la solución de la celda con  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> viéndose reflejada esta última en un aumento anormal del pH en el compartimento anódico, tal como ocurre en el sistema de estudio.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**Figura 4.5** Espectroscopia Raman producto de corrosión del ánodo

Mientras tanto la Figura 4.6 (b), presenta la imagen SEM del cátodo, en el cual no se aprecia signo ninguno de corrosión sobre la superficie, siendo correspondiente con la pérdida de masa presentada anteriormente y con la estabilidad precedida a través del diagrama de Pourbaix. Además, se realizó EDS a la muestra, arrojando como resultado una composición másica del 99,9% de níquel. Las líneas que se aprecian en la imagen con consecuencia del proceso de lijado de electrodo, siendo algo totalmente normal.

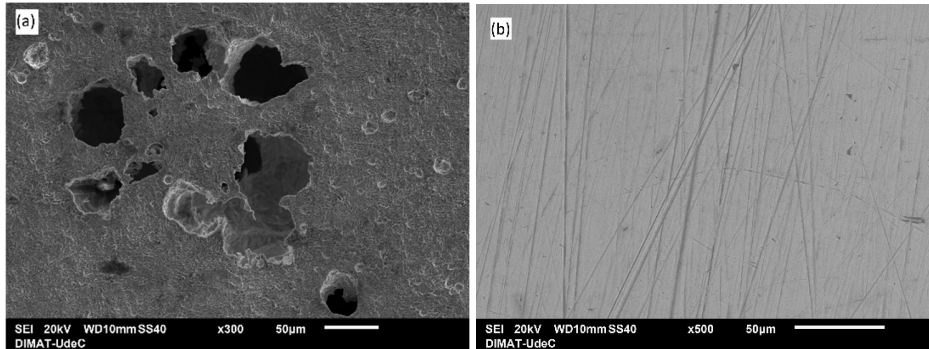


Figura 4.6. Imagen SEM del ánodo (a) y cátodo (b) tras los ciclos de electrodiálisis

### 4.2.3 Ángulo de contacto

En la Figura 4.7, se presentan los resultados de ángulo de contacto obtenidos de los electrodos Pre-ED y Post ED de los experimentos de electrodiálisis. Inicialmente, el ánodo presento un ángulo de  $82,12^\circ$ , mientras que el cátodo presento un ángulo de  $74,43^\circ$ . Tras el ciclo de electrodiálisis, ambos electrodos presentaron un aumento en el ángulo de contacto, con valores de  $89,49^\circ$  y  $75,91^\circ$ , respectivamente.

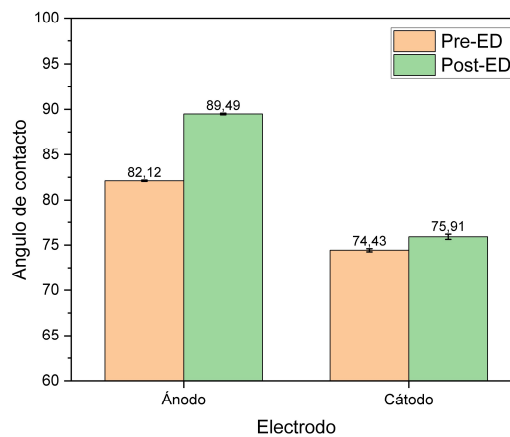


Figura 4.7 Ángulo de contacto de los electrodos pre y post electrodiálisis.



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



Este aumento en el ángulo de contacto sugiere un cambio hacia un comportamiento más hidrofóbico. En el caso del ánodo, esto puede explicarse como consecuencia de la corrosión por picadura sufrida en el electrodo, evidenciada en las imágenes SEM (Figura 4.6(a)), la cual afecta directamente a la rugosidad de la superficie del electrodo. El modelo Cassie-Baxter, describe el comportamiento de superficies heterogéneas y plantea que, ante el aumento de la rugosidad de una superficie, esta impacta el ángulo de contacto. La evidente corrosión del ánodo, provocó que la superficie del electrodo se vuelva más heterogénea, el modelo plantea que existe la posibilidad que el aire quede atrapado dentro de las porosidades provocadas por la corrosión, lo cual impedirá una interacción total entre el líquido y la superficie del electrodo, dando como resultado el aumento del ángulo de contacto del electrodo.

Mientras que el cátodo muestra un comportamiento constante tras el proceso de electrodiálisis, esto se condice con el análisis SEM y de pérdida de masa, en que el cátodo no presenta signos de corrosión y no presenta pérdidas de masa. Respalda aún más el comportamiento descrito anteriormente.

### **4.3 Evaluación electroquímica de los electrodos**

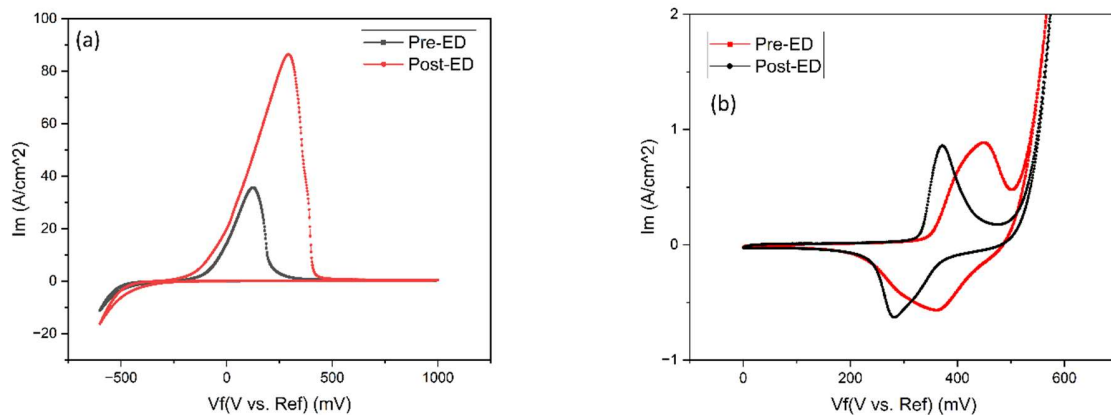
#### **4.3.1 Voltametría cíclica**

En la curva pre-electrodiálisis del ánodo, se puede apreciar la formación de un solo pico en el rango de potencial de -200 mV a +250 mV, con una magnitud de 35,68 mA/cm<sup>2</sup>. Además, el área bajo la curva tiene una magnitud de 105,78 mC/cm<sup>2</sup>.

Mientras que, en la curva post electrodiálisis, se puede apreciar la formación de un gran pico en el rango de potencial de -0,1V a +0,5 V, con una magnitud de 86,44 mA/cm<sup>2</sup>, el área debajo de la curva tiene una magnitud de 2,16 C/cm<sup>2</sup>.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**Figura 4.8** Voltametrías cíclicas pre y post ED del ánodo (a) y cátodo (b) en 100 mL de solución 1M de  $H_2SO_4$  y  $KOH$ , respectivamente, con una velocidad de escaneo de  $50 \text{ mVs}^{-1}$

A partir de la Figura 4.8 (a) que presenta los voltagramas pre y post ED para el electrodo de níquel, se pueden identificar diferencias en el comportamiento electroquímico de electrodo. Para comenzar, se aprecia un aumento de hasta el doble en la intensidad de corriente máxima, esto es indicio de que la superficie del electrodo experimentó cambios en la superficie que aumentaron su actividad electroquímica, esto se corresponde con la aparición de nuevos sitios activos debido a la corrosión sufrida durante el proceso de ED. Además, se aprecia un desplazamiento del pico principal hacia potenciales positivos tras el proceso de ED, este desplazamiento afecta directamente en la activación de los procesos redox sobre el electrodo, en este caso, provocando que se deban aplicar potenciales más elevados. Sumado al desplazamiento, se tiene un ensanchamiento del pico principal, siendo este considerablemente más ancho en la curva post ED, lo cual está directamente relacionado con la cinética de reacción, la cual a mayor ensanchamiento se tiene una cinética más lenta.

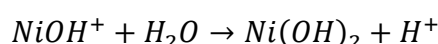
Los cambios observados en la voltametría son indicativos del impacto del proceso de corrosión por picaduras que presenta el electrodo. Estos cambios no solo afectaron morfológicamente, sino que también electroquímicamente, reduciendo su rendimiento y eficacia en el sistema



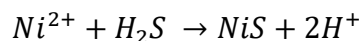
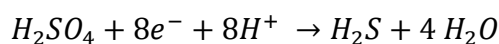
UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



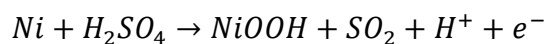
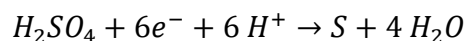
Para determinar la naturaleza del pico presentado, y el significado de los voltagramas obtenidos, se tienen trabajos como el de Riyanto et al [23], en cual se utiliza un electrodo de cobre recubierto de níquel a través de electrodeposición para la detección de ácido úrico en orina humana. Consideraron un sistema de tres electrodos, donde el cobre recubierto de níquel correspondía al electrodo de trabajo, Ag/AgCl o SCE como electrodo de referencia y alambre de platino como contra electrodo y una solución 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En el trabajo referenciado se presentan tres reacciones para el sistema, la primera de ellas representa la oxidación de Ni(0) a Ni(II) acorde a las siguientes reacciones:



La segunda reacción corresponde a la reacción de reducción del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en donde el ácido se reduce y forma una sal de níquel, acorde a las siguientes reacciones:



Y la tercera reacción se atribuye a la formación de una capa pasiva de NiOOH y la reducción del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a través de las siguientes reacciones:



Otro trabajo como el de Sanlı et al [10], donde se estudiaron las reacciones electroquímicas del ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno sobre el níquel a través de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica, se utilizó un sistema de tres electrodos donde se consideró una malla de níquel como electrodo de trabajo, malla de platino como contra electrodo y SCE como electrodo de referencia. En una solución al 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



En la referencia presentada obtuvieron un voltagrama similar al del presente trabajo, Y en este se distinguen tres picos dentro de la curva, establecen que cada pico representa las mismas reacciones presentadas en la referencia anterior. Permitiendo establecer así que los voltagramas obtenidos en el presente trabajo se corresponden con el comportamiento del níquel en soluciones de  $H_2SO_4$ .

Volviendo al contexto de ED, con los antecedentes de que el producto de corrosión del ánodo es  $Ni(OH)_2$ , se podría afirmar que solo se está dando la primera reacción. Pero esta pasivación no es estable o no se produce la segunda pasivación de  $NiOOH$ , lo cual lleva al continuo deterioro del electrodo.

En la curva de CV pre-ED del cátodo, se puede apreciar la formación de un pico en el barrido anódico, entre los 300 mV a 400 mV, este tiene una magnitud de  $0,861 \text{ mA/cm}^2$ . En el barrido catódico se tiene un único pico entre los 250 mV a 400, con una magnitud de  $0,629 \text{ mA/cm}^2$ . Se tiene un área bajo la curva de magnitud  $3,079 \text{ mC/cm}^2$

Mientras que la curva de CV para el cátodo tras los ciclos de electrodiálisis, en la cual se puede apreciar la formación de un pico durante el barrido anódico, entre los 300 mV a 550 mV, este pico presenta una magnitud de  $0,891 \text{ mA/cm}^2$ . Durante el barrido catódico se puede apreciar un pico de menor tamaño en el rango de 200 mV a 500 mV, el cual tiene una magnitud de  $0,572 \text{ mA/cm}^2$ . Además, se tiene la magnitud del área bajo la curva del voltagrama, la cual corresponde a  $6,148 \text{ mC/cm}^2$ .

A partir de la Figura 4.8 (b) que presenta los voltagramas pre y post ED del cátodo, se aprecia que los voltagramas guardan similitud, evidenciado en la presencia de los mismos picos para ambos voltagramas además de presentar magnitudes similares en ambos barridos, esto indica que el comportamiento redox no se vio afectado tras la electrodiálisis. Otro aspecto que se aprecia es la definición de los picos, post ED se aprecia que los picos pierden definición en comparación con pre-ED, esto debido a que existe la posibilidad de que el electrodo haya experimentado cambios leves en su estructura superficial sin afectar la interacción electroquímica de este. También se aprecia un ligero

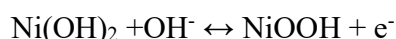


UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



desplazamiento de los picos hacia potenciales mayores, ligado de igual manera a los leves cambios superficiales. Además, se puede apreciar que a medida que los potenciales bajan, la densidad de corriente se vuelve cero, esta tendencia se mantiene durante potenciales negativos, lo cual, en el contexto de ED, se corresponde con la realidad y con la predicción del diagrama de Pourbaix, ya que el cátodo no presenta signo ninguno de pasivación o corrosión, siendo estable a estas condiciones de proceso.

La presencia de picos en ambos barridos sugiere la presencia de una reacción reversible en el electrodo. Para ello Trafela et al [11], quienes trabajaron en la formación de un par redox activo en nanocables de níquel para la detección de formaldehído en medios alcalinos, dentro del trabajo realizaron voltametría cíclica, la cual llevaron a cabo en una solución al 0.5 M de KOH en un rango de +0,2 V a +0,7 V a una velocidad de barrido de 200 mV s<sup>-1</sup> con Ag/AgCl como electrodo de referencia. A partir de esta CV obtuvieron un pico en el barrido anódico a un potencial de +0,5 V, el cual relacionaron con el cambio en el estado de oxidación de Ni (II) a Ni (III), donde β-Ni(OH)<sub>2</sub> se oxida a β-NiOOH, también asociaron los aumentos de corriente en potenciales mayor a +0,6 V a la evolución de oxígeno. Luego en la región catódica, obtuvieron un pico en el potencial de +0,4V, el cual corresponde a la reducción del β-NiOOH a β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Teniendo así la siguiente reacción reversible:



### 4.3.2 Ruido electroquímico

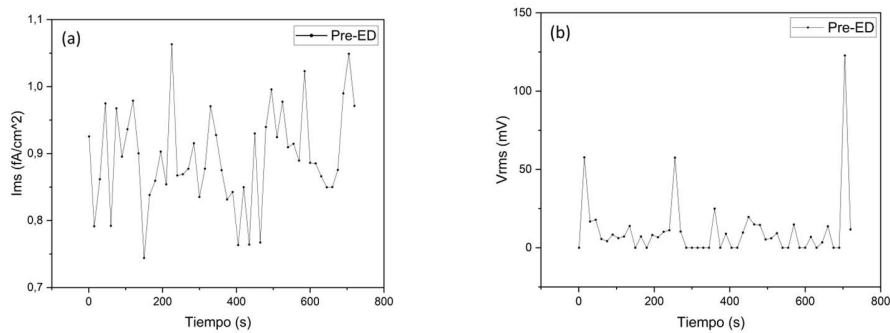
En la Figura 4.9 se puede apreciar las gráficas de ruido electroquímico para el ánodo pre-ED, en la cual se puede apreciar que la corriente fluctúa entre los 0,8 – 1,1 fA/cm<sup>2</sup>. Estas fluctuaciones son amplias y mantienen una estructura definida, lo cual es indicativo de una superficie uniforme. En materia de potencial, no se aprecian grandes fluctuaciones, sugiriendo que la superficie es estable y uniforme. Estos antecedentes tienen sentido, ya que es el electrodo previo a la electrodiálisis. Luego



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



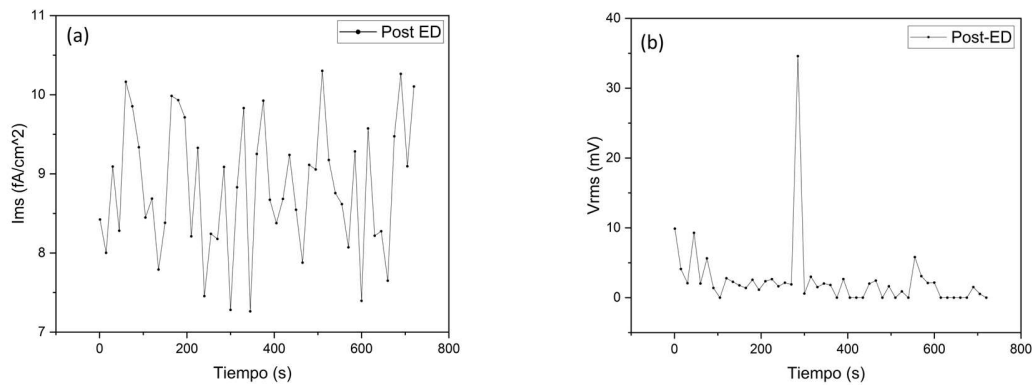
en la Figura 4.10 se puede apreciar las gráficas post ED, en donde se aprecia un aumento en la corriente y el rango de las fluctuaciones (7-11 fA/cm<sup>2</sup>). Además se aprecia un aumento en la frecuencia de las fluctuaciones, lo cual sugiere un aumento en la actividad electroquímica de la superficie, lo cual se relaciona directamente con la corrosión sufrida por el electrodo en donde el desprendimiento de Ni(OH)<sub>2</sub> expone nuevas áreas activas susceptibles a presentar corrosión, lo cual a su vez generara corrientes transitorias más intensas. En materia de potencial, se aprecia una menor fluctuación de este, lo cual podría indicar uniformidad de los procesos de corrosión.



**Figura 4.9** Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el ánodo de níquel pre-electrodiálisis



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**Figura 4.10** Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el ánodo de níquel post-electrodiálisis

Luego, la Figura 4.11 presenta el ruido electroquímico para el cátodo pre-ED, en donde se puede apreciar que las fluctuaciones varían entre  $0,7 - 1,1 \text{ fA/cm}^2$ . Este rango es considerablemente bajo, lo cual sería indicador de una superficie limpia y con baja actividad electroquímica. No ocurren procesos de corrosión ni generación de productos en la superficie, encontrándose en un estado óptimo para el uso en la ED. Por otra parte, el potencial varía entre  $10 - 30 \text{ mV}$ , se tienen fluctuaciones moderadas, que indican interacción entre el electrodo y electrolito que no generan afectaciones en la superficie de este.

Luego, la Figura 4.12 presentan el ruido electroquímico para el cátodo post ED, en donde se puede apreciar que la corriente varía entre  $6 - 11 \text{ fA/cm}^2$ , lo cual significa un aumento considerable respecto al pre-ED, este aumento se debe a cambios físicos en la superficie del electrodo, como sería el aumento en la rugosidad tras su uso en la ED. Para el potencial se aprecia que este varía entre  $2 - 6 \text{ mV}$ , lo cual significa una disminución con respecto al estado inicial, esto se puede deber a un reordenamiento superficial como lo serían un cambio en la rugosidad del electrodo como se había mencionado anteriormente. Ambos estados muestran que el electrodo no presenta cambios fisicoquímicos significativos tras el proceso de electrodiálisis.

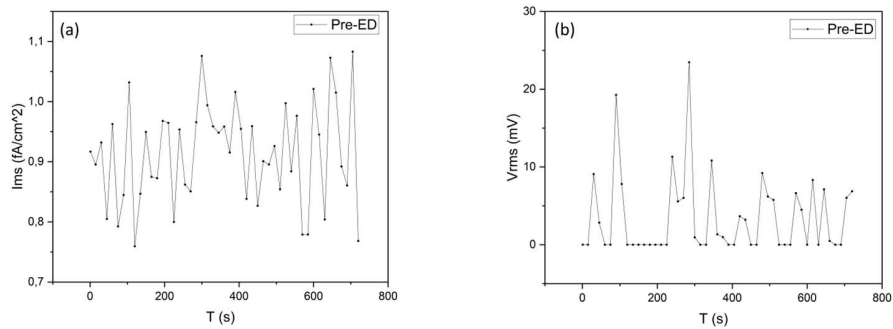


Figura 4.11 Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el cátodo de níquel pre-electrodiálisis

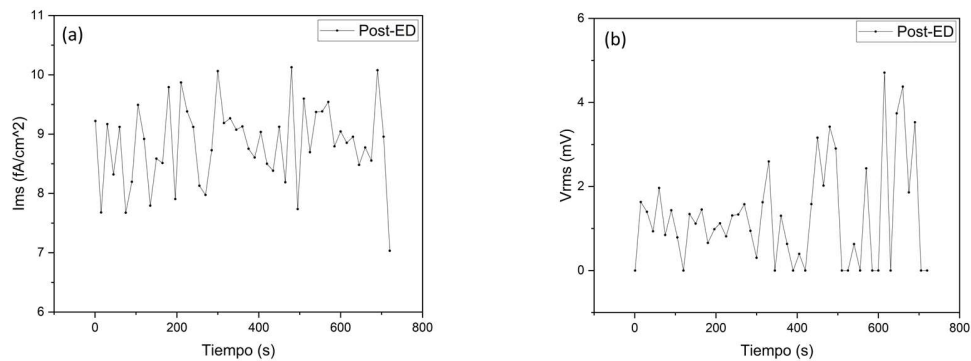


Figura 4.12 Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente(a) y tiempo(b) para el cátodo de níquel post-electrodiálisis

### 4.3.3 Extrapolación de Tafel

En la curva de polarización del ánodo previo a la ED, se puede reconocer una región activa desde los -200 mV hasta +100 mV, comenzando en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ , -200 mV) y terminando cercano a los +70 mV, donde la corriente se estabiliza. Cerca de los +350 mV se alcanza el potencial primario de pasivación ( $E_{pp}$ ), donde la densidad de corriente comienza a disminuir, dando lugar a la



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



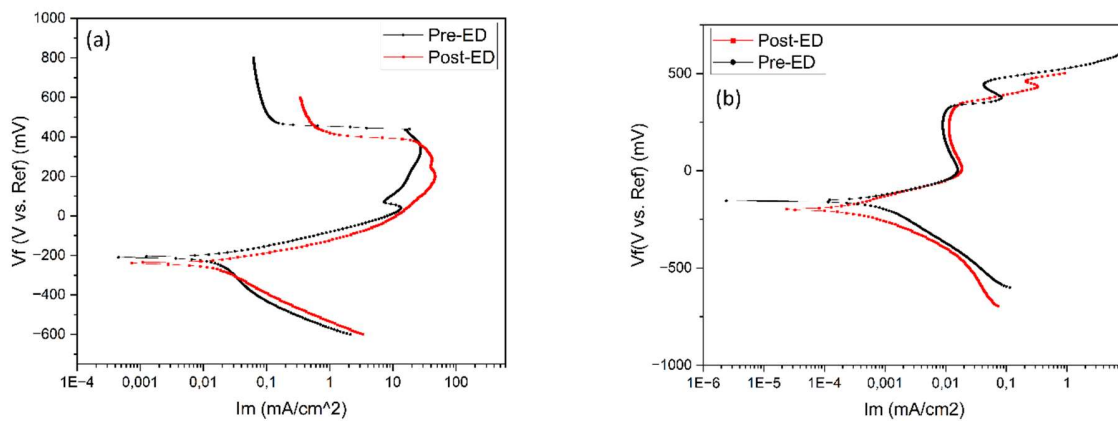
zona de pasivación la cual finaliza alrededor de los +800 mV en donde la corriente se encuentra estable.

Mientras en la curva de polarización correspondiente al ánodo tras el proceso de electrodiálisis, se reconoce una región activa entre los -300 mV a + 200 mV, esta comienza en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ , -240 mV) y acaba cercano a los +200 mV. Cercano a 200 mV, se alcanza el potencial primario de pasivación ( $E_{pp}$ ), donde se estabiliza la densidad de corriente lo cual es un primer indicio de la formación de una capa pasiva en la superficie del electrodo. Luego desde los + 300 mV hasta 600 mV se aprecia una caída en la densidad de corriente para luego estabilizarse en potenciales cercanos a los 400 mV, indicando así la presencia de una región pasiva.

La Figura 4.13 (a), presenta las curvas de polarización del ánodo, comparando las curvas, se aprecian diferencias significativas entre pre y post ED. En la curva pre-ED se observa que la densidad de corriente presenta un aumento en la región activa, asociado a la oxidación primaria del níquel a  $Ni^{2+}$ , mientras que en la curva post ED esta región activa es menos pronunciada indicando así que la superficie del electrodo ha sufrido alteraciones, en este caso debido al fenómeno de corrosión durante la ED. Luego en la zona de pasivación la estabilización de la corriente es menos pronunciada, indicando una pasivación inestable.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



**Figura 4.13** Curvas de polarización pre y post ED del ánodo (a) y cátodo (b) en 100 mL de solución 1M de  $H_2SO_4$  y KOH, respectivamente, con una velocidad de escaneo de  $5mVs^{-1}$

Trabajos como el de Toloie et al [14], estudiaron la corrosión del níquel a través de voltametría cíclica y curvas de polarización. A través de un sistema de tres electrodos, níquel como electrodo de trabajo, malla de platino como contra electrodo, SCE como referencia y una solución al 0,5 M de  $H_2SO_4$ . En el trabajo se presenta un esquema típico de las curvas de polarización del níquel, en el barrido anódico se aprecia un comportamiento similar al del presente trabajo, además se aprecian regiones activas y pasivas coincidentes con las del trabajo.

En el contexto de la ED, en base a los antecedentes, se puede establecer que el electrodo durante la ED se encuentra operando en potenciales asociados a la región activa, es corroborado con la ausencia de signos de pasivación, también la presencia de un producto de corrosión en la solución del ánodo y finalmente la presencia de picaduras en el electrodo. Además, la curva post ED del ánodo, evidencia el deterioro del electrodo, al presentar cambios en la región activa y presentando una pasivación inestable.

A partir de las curvas de polarización y lo indicado en la ASTM G102, se calculó la velocidad de corrosión (CR) y la pérdida de masa (MR) para los electrodos pre y post electrodiálisis. En la Tabla



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



4.1, se presenta un resumen de los valores de potencial y corriente de corrosión, velocidad de corrosión y pérdida de masa para el ánodo pre y post electrodiálisis.

**Tabla 4.1** Parámetros de corrosión del ánodo pre y post electrodiálisis

Condición	Potencial de corrosión (E <sub>corr</sub> )	Densidad de corriente de corrosión (i <sub>corr</sub> )	Velocidad de corrosión (CR)	Pérdida de masa (MR)	Pérdida de masa estimada
Pre-ED	-209 mV	0,129 A/m <sup>2</sup>	0,1391 mm/yr	3,391 g/m <sup>2</sup> d	0,00246 g
Post-ED	-240 mV	0,132 A/m <sup>2</sup>	0,1424 mm/yr	3,470 g/m <sup>2</sup> d	0,00252 g

A partir de la Tabla 4.1, se puede apreciar que el potencial de corrosión del electrodo usado se vuelve más negativo, siendo este un indicio de que el electrodo se corroe más fácilmente que estando nuevo, esto se complementa con el aumento en la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión, lo cual indica que el material se disuelve con mayor velocidad. Otra observación importante, es que la pérdida de masa estimada es hasta 100 veces menor que la realmente obtenida en la ED. Esto se puede deber a que el modelo de Tafel tiene un uso limitado en sistemas que presentan corrosión general, a diferencia del sistema de estudio donde se tiene corrosión por picadura. También, considera que la corrosión esta comandada por una reacción anódica y catódica, ignorando procesos adicionales como lo sería la formación de capas y la disolución de estas, además de que el ajuste de Tafel se realiza en un rango muy limitado cercano al potencial de corrosión, impidiendo así, capturar todos los procesos corrosivos que ocurren en electrodo.

Mientras tanto para el cátodo la Figura 4.13(b) presenta la curva de polarización pre ED, en esta se aprecia una región activa desde los -180 mV hasta los 0 mV, en donde el níquel se oxida de Ni(0) a Ni(II)(Ni(OH)<sub>2</sub>). Luego, la densidad de corriente se estabiliza, dando inicio a región pasiva. A valores de densidad de corriente más elevadas se aprecia un segundo pico anódico en el cual ocurre una nueva



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



oxidación de las especies de níquel desde Ni (II) a Ni (III), esto marca la transición desde la zona pasiva a la zona transpasiva, en donde se rompe la capa pasiva.

Luego, la curva de polarización para el electrodo post ED presenta leves cambios con respecto a la curva pre-ED, como lo sería el potencial de corrosión, el cual disminuye ligeramente en -20 mV aproximadamente. Otra diferencia es la zona transpasiva, en la cual, la curva post ED presenta mayores densidades de corrientes, lo cual se puede atribuir a modificaciones menores en la superficie del electrodo. Pero en general se aprecian los mismos fenómenos en ambas curvas y comportamiento similar entre ambos, siendo indicador de que el electrodo no sufrió alteraciones durante la ED.

Trabajos como el de Mohamed et al [15], en donde se estudió el comportamiento electroquímico del níquel puro en KOH subfundido. En él, se presentan dentro de los resultados las curvas de polarización en KOH 6M, en ellas se aprecia un comportamiento coincidente con el del presente trabajo, en donde se aprecian dos picos anódicos, en el delimitan las mismas zonas activas, pasiva y transpasivas. La primera de ellas la relacionan con la oxidación de Ni (0) a Ni (II) en donde se produce la formación de NiO. Sin embargo, en el presente trabajo se observa presencia de Ni (OH)<sub>2</sub>, esta discrepancia se debe a la diferencia de molaridades de las soluciones estándar, el NiO se presenta a potenciales más elevados que los evaluados en el trabajo. Luego, en la zona pasiva establecen la ocurrencia de la oxidación de Ni (2) a Ni (3), la cual se refleja en el segundo pico anódico. Y para finalizar, indican que el aumento final de la corriente corresponde a la ruptura transpasiva y evolución de oxígeno.

En el contexto de ED, este electrodo corresponde al cátodo por lo tanto presenta polarizaciones negativas, las curvas de polarización presentan la reducción del agua y ausencia de procesos corrosivos, lo cual se corresponde con lo observado, en donde el electrodo no presentó signos de corrosión, ni formación de productos de corrosión.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



Tabla 4.2 Parámetros de corrosión del cátodo pre y post electrodiálisis

Condición	Potencial de corrosión (E <sub>corr</sub> )	Densidad de corriente de corrosión (i <sub>corr</sub> )	Velocidad de corrosión (CR)	Pérdida de masa (MR)	Pérdida de masa estimada
Pre-ED	-178 mV	0,0137 A/m <sup>2</sup>	0,0148 mm/yr	0,360 g/m <sup>2</sup> d	0,00026 g
Post-ED	-199 mV	0,0214 A/m <sup>2</sup>	0,0231 mm/yr	0,563 g/m <sup>2</sup> d	0,00041 g

Desde la Tabla 4.2 se puede apreciar que el potencial de corrosión disminuye ligeramente, al contrario, con la densidad de corriente, la cual aumenta ligeramente. Sin embargo, como se mencionó anteriormente estas variaciones se pueden atribuir a modificaciones menores, como lo serian ligeras alteraciones en la rugosidad o algunas impurezas en la superficie, ya que el electrodo no presenta signo ninguno de corrosión. La pérdida de masa tampoco varia considerablemente, por lo tanto, se puede afirmar que el electrodo no presenta alteraciones tras el proceso de ED.



## 5. Conclusiones

En los ensayos con la celda de electrodiálisis, se logró una máxima recuperación de litio del 15,48%, al trabajar a una densidad de corriente de  $35,6 \text{ A/m}^2$ , un tiempo de operación de 3 horas, una concentración inicial de 0,028 M de LiCl y 0,0056 M de LiOH. Mientras, las recuperaciones más bajas se obtuvieron al trabajar con un tiempo de operación de 1 hora a densidades de corriente de  $16,1 \text{ A/m}^2$  y  $35,6 \text{ A/m}^2$ , obteniendo recuperaciones del 6,52% y 7,085% respectivamente. Estos resultados permiten concluir que el tiempo es el parámetro más influyente sobre la recuperación de litio, estableciendo así, que la optimización de este variable permitirá elevar aún más los resultados de recuperación. Sin embargo, existen otros parámetros que no se estudiaron en el presente trabajo, pero podrían afectar directamente la recuperación, como sería la membrana de intercambio y el pH.

Además, al comparar estos resultados con otros trabajos que se mencionaron en el informe, se aprecia que los resultados son inferiores, una causa de esta baja recuperación puede atribuirse a la baja concentración de las soluciones. Por lo tanto, los resultados sugieren que la concentración inicial de las soluciones es un factor importante por estudiar en un futuro.

El montaje y puesta en marcha de la celda se completó de manera exitosa, permitiendo realizar ensayos de electrodiálisis de buena manera. Durante la puesta en marcha, se verificó que la configuración del sistema permitía el traspaso de litio a través de la membrana. Además, se descubrieron los límites de parámetros operativos como el flujo mínimo de la bomba para tener una buena recirculación de las soluciones, densidad de corriente máxima del sistema. En conclusión, montaje y puesta en marcha no solo permitió la ejecución de los ensayos, sino que también proporcionó información valiosa del sistema, la cual se utilizó para desarrollar el diseño experimental del trabajo.

La caracterización fisicoquímica de los electrodos a través de SEM-EDS y espectroscopia Raman antes y después del proceso revelaron que el ánodo sufre procesos de corrosión severos, esto se evidencio a través de la pérdida de masa de 0,645 g durante los ciclos de electrodiálisis. Además de



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



las imágenes SEM donde se aprecia la formación de picaduras y el desprendimiento de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> como producto de corrosión, el cual se identificó a través de Raman. Por otro lado, el cátodo se comportó de manera estable durante el proceso, no presentó signos de corrosión, ni formación de productos de corrosión. Esto permite concluir que el níquel como cátodo es una opción viable ya que se preserva completamente durante el proceso. Mientras que, como ánodo, sufre signos de corrosión severa, por lo tanto, se debe estudiar nuevas posibilidades de materiales o recubrimientos para este, también estudiar más en detalle como los parámetros operacionales afectan el electrodo, con la finalidad de encontrar parámetros que mejoren su desempeño en el sistema.

Los estudios electroquímicos realizados evidenciaron cambios significativos en el comportamiento electroquímico del ánodo tras el proceso de electrodiálisis. En los voltagramas, se observaron varias modificaciones con respecto al estado inicial. Entre ellas se encuentra el desplazamiento y ensanchamiento de los picos, lo cual permite establecer que el electrodo presenta una mayor resistencia a los procesos redox sumado a una cinética más lenta. Las curvas de polarización evidenciaron un cambio superficial en el electrodo asociado a la corrosión sufrida. Y finalmente, las series de tiempo, permiten establecer un aumento de la actividad electroquímica del electrodo, la cual se atribuye a la exposición del níquel metálico debido al desprendimiento del  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Estos antecedentes permiten concluir que la ED da lugar a un electrodo químicamente inestable, disminuyendo así su vida útil, pudiendo afectar al correcto desarrollo de la electrodiálisis. Se recomienda considerar el uso de recubrimientos protectores, tecnologías emergentes en el área o realizar una nueva elección de material con el objetivo de aumentar la vida útil y estabilidad del sistema.

Por otro lado, el cátodo no presentó variaciones mayores en los estudios electroquímicos, reforzando aún más el comportamiento estable evidenciado en las imágenes SEM-EDS. Por lo tanto, se presenta como un material adecuado como cátodo para el proceso de ED.



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



## **6. Recomendaciones**

Se recomienda trabajar en concentraciones de litio cercana a los de los salares, para tener un sistema que se asemeje al contexto real, ya que, en el presente trabajo se disminuyeron las concentraciones debido a las limitaciones de los equipos de medición de la concentración de litio. También, se recomienda estudiar el impacto de la concentración inicial de LiOH en la recuperación de litio, para así obtener mayores valores de recuperación. Explorar un rango más amplio de densidades de corriente para identificar con mayor precisión las condiciones que minimicen la corrosión y maximicen la recuperación. Además, implementar el uso de otras membranas de intercambio catiónico o bien utilizar membranas bipolares y analizar al detalle su impacto en el proceso.

Para el ánodo, se sugiere investigar el uso de tratamientos superficiales, como lo serían los recubrimientos protectores o electrodeposición para los electrodos, para mejorar la respuesta del electrodo frente a la corrosión. Alternativamente, se podrían estudiar materiales o aleaciones con mejores propiedades anticorrosivas, aumentando así, la vida útil del sistema.

Y finalmente, añadir más análisis morfológicos, como sería el uso de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (XRD), para identificar con mayor precisión la naturaleza de las capas protectoras o productos de corrosión que se presenten y comprender mejor los procesos químicos y estructurales. Además, complementar con otras técnicas electroquímicas, como sería cronopotenciometría y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para tener una visión aún más completa del comportamiento y estabilidad del electrodo en el sistema de estudio.



## 7. Referencias

- [1] M. Azevedo, M. Baczyńska, K. Hoffman, and A. Krauze, “Lithium mining: How new production technologies could fuel the global EV revolution,” Apr. 12, 2022, *McKinsey & Company*. Accessed: Jan. 15, 2025. [Online]. Available: <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/lithium-mining-how-new-production-technologies-could-fuel-the-global-ev-revolution#/>
- [2] E. Calvo, “Nuevos métodos de extracción directa de litio,” May 2022.
- [3] A. Cournoyer and L. Bazinet, “Electrodialysis Processes an Answer to Industrial Sustainability: Toward the Concept of Eco-Circular Economy?—A Review,” *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 2, p. 205, Feb. 2023, doi: 10.3390/membranes13020205.
- [4] 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.
- [5] K. L. Ang, M. Barmi, Y. Boroumand, A. Razmjou, and A. N. Nikoloski, “Production of LiOH·H<sub>2</sub>O from lithium chloride by electrodialysis and crystallisation,” *Desalination Water Treat*, vol. 320, p. 100778, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100778.
- [6] J. Zhu, A. Asadi, D. Kang, J. Chung-Yen Jung, P.-Y. Abel Chuang, and P.-C. Sui, “Bipolar membranes electrodialysis of lithium sulfate solutions from hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries,” *Sep Purif Technol*, vol. 354, p. 128715, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.128715.
- [7] P. Du *et al.*, “Research progress towards the corrosion and protection of electrodes in energy-storage batteries,” *Energy Storage Mater*, vol. 57, pp. 371–399, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2023.02.028.
- [8] A. F. Jaramillo *et al.*, “Formulation of a multifunctional coating based on polyphenols extracted from the Pine radiata bark and functionalized zinc oxide nanoparticles: Evaluation of hydrophobic and anticorrosive properties,” *Prog Org Coat*, vol. 135, pp. 191–204, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.06.011.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



- [9] A. M. Taher, “Evaluating corrosion and passivation by using electrochemical techniques,” *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, vol. 7, no. 2, pp. 131–135, Mar. 2018, doi: 10.18178/ijmerr.7.2.131-135.
- [10] A. E. Sanlı and A. Aytaç, “Electrochemistry of the Nickel Electrode as a Cathode Catalyst in the Media of Acidic Peroxide for Application of the Peroxide Fuel Cell,” *ECS Trans*, vol. 42, no. 1, pp. 3–22, Apr. 2012, doi: 10.1149/1.4705474.
- [11] Š. Trafela, J. Zavašnik, S. Šturm, and K. Ž. Rožman, “Formation of a Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media,” *Electrochim Acta*, vol. 309, pp. 346–353, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.060.
- [12] S. Girija, U. K. Mudali, V. R. Raju, R. K. Dayal, H. S. Khatak, and B. Raj, “Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 407, no. 1–2, pp. 188–195, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.07.022.
- [13] “Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements,” Nov. 01, 2015, *ASTM International, West Conshohocken, PA*. doi: 10.1520/G0102-89R15E01.
- [14] A. S. Toloei, V. Stoilov, and D. O. Northwood, “An electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization study of the effect of unidirectional roughness on the corrosion of nickel,” *International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements*, vol. 2, no. 3, pp. 243–254, Sep. 2014, doi: 10.2495/CMEM-V2-N3-243-254.
- [15] N. Mohamed, C. Örneke, S. Timur, and M. Ürgen, “Anodic behavior of nickel in sub-molten KOH and its relevance for the production of electroactive nickel oxides,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 31, p. 101963, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.101963.
- [16] S. Gmar and A. Chagnes, “Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources,” *Hydrometallurgy*, vol. 189, p. 105124, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2019.105124.
- [17] G. Wei, M. Wang, C. Lin, C. Xu, and J. Gao, “Optimizing Operational Parameters for Lithium Hydroxide Production via Bipolar Membrane Electrodialysis,” *Separations*, vol. 11, no. 5, p. 146, May 2024, doi: 10.3390/separations11050146.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



- [18] 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 electro dialysis (BMED),” *Desalination*, vol. 416, pp. 10–15, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.04.017.
- [19] A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, and D. Tromans, “Corrosion behavior of copper alloys in chloride media,” *Mater Des*, vol. 30, no. 7, pp. 2425–2430, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2008.10.015.
- [20] L.-F. Huang, M. J. Hutchison, R. J. Santucci, J. R. Scully, and J. M. Rondinelli, “Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni–Water System and Its Complex Compounds,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 18, pp. 9782–9789, May 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02771.
- [21] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, “Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, p. 20140792, Feb. 2015, doi: 10.1098/rspa.2014.0792.
- [22] C. Johnston and P. R. Graves, “In situ Raman Spectroscopy Study of the Nickel Oxyhydroxide Electrode (NOE) System,” *Appl Spectrosc*, vol. 44, no. 1, pp. 105–115, Jan. 1990, doi: 10.1366/0003702904085769.
- [23] Riyanto and I. Rofida, “Preparation and Application of Nickel Plating on Copper Electrode (NPCE) for Uric Acid Analysis in Human Urine Using Cyclic Voltammetry,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 14, no. 3, pp. 2290–2304, Mar. 2019, doi: 10.20964/2019.03.35.
- [24] H. Harrison, “The Electro dialysis of Lithium Sulphate to Lithium Hydroxide,” Murdoch University, 2017.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



## 8. Anexos

### 8.1 Estado del arte

Chen et al.[4] Evaluaron la producción de hidróxido de litio (LiOH) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a través de electrodiálisis de membranas bipolares (BMED), a partir de soluciones provenientes de los procesos convencionales de extracción de litio. Se estudió el tipo de membrana a utilizar, potencial aplicado, concentración inicial de LiOH. Se concluyó que el funcionamiento de la celda a un voltaje de 15 V da como resultado una mayor tasa de producción que a un voltaje de 10 V, pero significando un aumento en el consumo energético. Además, se concluyó que la concentración inicial de LiOH no afectan el consumo energético y la producción del sistema. Una solución de alimentación de  $Li_2SO_4$  1,5 M se convierte en LiOH al 2,2 M, obteniendo un producto de alta pureza cercana al 99,75%.

Harrison et al.[24] Estudiaron la posibilidad de producir LiOH a partir de una sal de  $Li_2SO_4$  empleando electrodiálisis en una celda de 3 compartimentos y 2 membranas. Se concluyó que, a concentraciones más bajas de sal de sulfato de litio, la recuperación de hidróxido de litio se maximizó. Además, el tiempo de residencia en la celda tuvo un impacto significativo en la recuperación de hidróxido de litio. Cuanto mayor fue el tiempo de operación, la recuperación aumentaba, sin embargo, la eficiencia de corriente disminuyó y la transferencia de iones a través de la membrana se ralentizó.

En materia de electrodos, se suelen utilizar materiales típicos, como sería el grafito, acero inoxidable, titanio y platino. Debido a la gran cantidad de estudios que hay de estos materiales y también lo económico, ya que aplicar técnicas de modificación de superficie como recubrimientos o tratamientos de electrodeposición, presentan una inversión mayor. En los últimos años se ha desarrollado el uso de materiales de intercalación, los cuales tienen como objetivo realizar una absorción específica del ion litio, como serían los óxidos de manganeso, óxido de titanio entre otros, a pesar de presentar mejoras en términos de recuperación del proceso, su respuesta ante la corrosión es una materia que se encuentra



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



en estudio, por lo que su implementación y funcionamiento en estos sistemas aun es un tema por estudiar.

## **8.2 Anexo A: Evaluación diseño experimental**

La Tabla 8.1, ubicada en el anexo A resume los factores experimentales y las eficiencias de recuperación obtenidas. Para garantizar la fiabilidad de los resultados, se utilizó el programa STATGRAPHICS 19 para evaluar el sesgo y curtosis, obteniendo un sesgo estandarizado de 0,278, lo cual es indicativo de una distribución uniforme y sin tendencias a los extremos. Mientras que la curtosis obtenida fue de -0,540, la cual es característica de datos que no presentan grandes fluctuaciones o valores atípicos extremos. Estos parámetros permiten establecer que los resultados reflejan adecuadamente el comportamiento. Este análisis de distribución de los datos permite la aplicación otros métodos estadísticos.

**Tabla 8.1** Factores experimentales y resultados de recuperación

Corriente (A)	Tiempo (Horas)	%Recuperación Litio
0,014	1	7,89
0,014	3	14
0,023	2	13,26
0,031	3	13,43
0,031	1	8,96
0,014	1	5,15
0,014	3	8,29
0,023	2	11,28
0,031	3	17,54
0,031	1	5,21

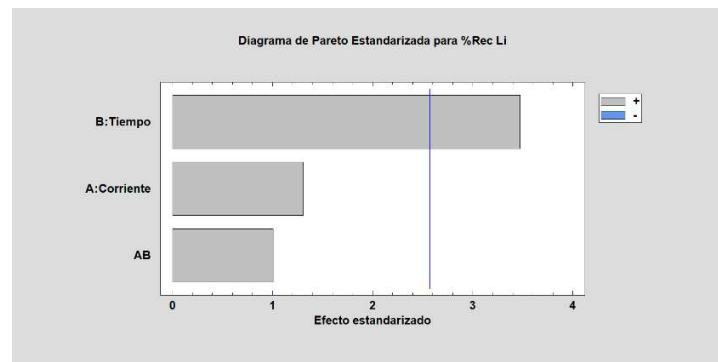
En primer lugar, se tiene la Figura 8.1, que presenta el grafico de Pareto. En él, se puede observar que el factor más influyente en la recuperación de litio es el tiempo, con una contribución significativamente mayor a la de la corriente y la combinación de ambos. Sugiriendo así, que el control



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA



del tiempo sería una variable a estudiar en profundidad para así maximizar la recuperación en el sistema.



**Figura 8.1** Diagrama de Pareto para el diseño experimental

Adicional a lo anterior, se presenta la Figura 8.2 que corresponde al gráfico de dispersión por código de nivel, en donde se puede apreciar el efecto de las combinaciones de tiempo y corriente en la recuperación de litio. El experimento 4 presenta la mayor recuperación obtenida, indicando así que un mayor tiempo y corriente afecta positivamente el sistema. Sin embargo, los experimentos 5 y 1 muestran los valores más bajos, a pesar de que el experimento 5 utiliza la corriente máxima. Esto indica que el tiempo es más gravitante en la eficiencia del sistema, dejando a la corriente con un menor impacto.



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA

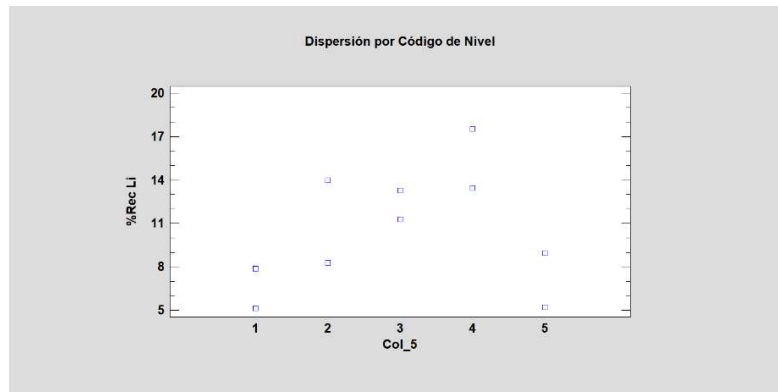


Figura 8.2 Gráfico de dispersión por código de nivel

La Figura 8.3 presenta el gráfico de medias con intervalos de confianzas del 95%, en el cual se puede apreciar que el experimento 4 es el único que se encuentra en un grupo estadístico diferente, confirmando así que esta es la combinación más eficiente para este sistema de electrodiálisis. Mientras que los experimentos 2 y 3 presentan recuperaciones intermedias, compartiendo grupo con el resto de los experimentos. Finalmente, los experimentos 1 y 5 representan otro grupo, mostrando las recuperaciones más bajas, no se aprecian diferencias significativas entre ellos. Todos estos antecedentes refuerzan el impacto positivo del tiempo en la recuperación de litio.

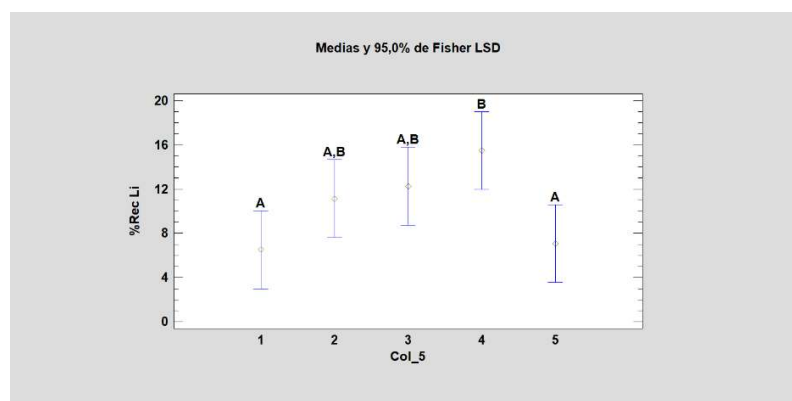


Figura 8.3 Gráfico de medias y análisis Fisher LSD



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA**  
**QUIMICA**



Además de estos análisis, se realizó la gráfica de aberrantes y de probabilidad normal. En la primera, se aprecia que todos los valores experimentales se encuentran dentro 2 desviaciones estándar, descartando la presencia de valores atípicos, respaldando la consistencia de las mediciones. Y en la segunda, se aprecia que los datos de recuperación se ajustan a una distribución normal. Además, todos los puntos se encuentran dentro del límite de confianza del 95%. Permitiendo así establecer que los resultados experimentales son representativos del sistema en cuestión y son útiles para establecer hipótesis de mejoras en el proceso de recuperación del litio.