



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



ANÁLISIS DEL RENDIMIENTO DE UNA MEMBRANA ANIÓNICA EN LA RECUPERACIÓN DE ACIDO CLORHIDRICO MEDIANTE ELECTRODIALISIS A PARTIR DE CLORURO DE LITIO

POR

Iván Alberto Araneda Méndez

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

Profesor Guía

Luis Humberto Pino Soto

Profesor Co-Guía

Luis Felipe Montoya Rendon

Profesor Comisión

Oscar Enrique Valerio González

Enero, 2025

Concepción (Chile)



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



© 2025 Iván Alberto Araneda Méndez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



Dedicatoria

A mi mamá, por ser mi mayor ejemplo de esfuerzo y dedicación. Este logro no habría sido posible sin su apoyo incondicional y todo lo que me ha enseñado a lo largo de mi vida. Este logro refleja el camino que hemos recorrido juntos, donde cada paso que he dado ha sido posible gracias a su constante apoyo y dedicación.



Agradecimientos

A mi mamá, por ser mi mayor apoyo y el pilar fundamental de mi vida. Su amor incondicional, fortaleza y confianza en mí han sido esenciales para superar cada desafío de este camino. Este logro también le pertenece, y mi gratitud hacia ella es infinita.

Al profesor Luis Pino y al profesor Felipe Montoya, por su paciencia, dedicación y constante disposición durante el desarrollo de este proyecto. Sus conocimientos y orientación fueron esenciales para superar los desafíos y avanzar con seguridad en este proceso.

A Alexandra Rozas, por su valioso apoyo en el laboratorio y su disposición para colaborar en cada etapa de este trabajo. Su participación fue clave para el desarrollo y la culminación de este proyecto.

A mis amigos de la universidad, Bárbara, Monserrat, Francisca, Mauricio, Hernán, Ignacio y Paula por su amistad sincera y su compañía incondicional a lo largo de estos años. Su compañía, apoyo y los momentos compartidos hicieron de esta etapa una experiencia inolvidable, marcando no solo mi formación académica, sino también personal. Los quiero mucho.

Finalmente, a todas aquellas personas con quienes compartí esta etapa universitaria: profesores, ayudantes, compañeros de clases y trabajos, y al personal administrativo y de laboratorio. Cada uno de ustedes, con su aporte y colaboración, hizo posible este logro.



Resumen

La recuperación de HCl a partir de soluciones de LiCl mediante electrodiálisis surge como una alternativa sostenible y eficiente frente a los métodos convencionales de producción de HCl. Este enfoque destaca por su capacidad para aprovechar los subproductos ricos en LiCl generados durante la extracción y refinamiento de litio, optimizando recursos y reduciendo los desechos industriales. En este estudio, se evaluó el desempeño de la membrana aniónica Fumasep FAA-3PK-75 en la recuperación de HCl a partir de soluciones de LiCl mediante electrodiálisis, abordando su caracterización morfológica, térmica y electroquímica. Se utilizó un diseño factorial 2^3 con un punto central para analizar el impacto de la densidad de corriente, el tiempo de operación y la concentración inicial de LiCl sobre los parámetros clave del proceso, identificándose a la densidad de corriente y el tiempo como los factores principales que influyen significativamente en la eficiencia de recuperación. Este enfoque permitió determinar un punto operativo óptimo y validar la relevancia estadística de los factores seleccionados mediante ANOVA y herramientas gráficas como el diagrama de Pareto y los gráficos de interacción.

Los resultados mostraron que la membrana presenta una distribución inicial homogénea de sus elementos principales, aunque con una alta presencia de Br^- , atribuida a un pretratamiento insuficiente. Tras la electrodiálisis, se observaron mejoras en la hidratación estructural y en el desempeño funcional de los sitios activos, junto con una reducción significativa en el voltaje estacionario y la resistencia óhmica. La mayor eficiencia de recuperación se alcanzó a una densidad de corriente de 30 A/m^2 y una concentración inicial de $0,018 \text{ M}$, logrando una recuperación de HCl del 30,5% y una tasa de migración de $303 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, con un consumo energético específico de $0,41 \text{ kWh/kg HCl}$.

El análisis estadístico identificó las interacciones entre factores como significativas, pero con menor impacto en comparación con los efectos principales, destacando la importancia de optimizar cuidadosamente los parámetros operativos para equilibrar la eficiencia de recuperación y la sostenibilidad energética.

Estos resultados validan la eficacia de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 en la recuperación de HCl mediante electrodiálisis y establecen un marco técnico para investigaciones futuras. El estudio sienta las bases para explorar configuraciones alternativas de sistemas o el empleo de membranas bipolares y otros diseños avanzados, con el objetivo de optimizar el proceso y avanzar hacia su implementación a mayor escala industrial, contribuyendo al desarrollo de tecnologías de separación iónica más sostenibles y eficientes.

Palabras clave: Membrana aniónica, Fumasep FAA-3PK-75, electrodiálisis, recuperación de HCl, eficiencia energética, transporte iónico, diseño factorial.



Abstract

The recovery of HCl from LiCl solutions through electrodialysis emerges as a sustainable and efficient alternative to conventional HCl production methods. This approach stands out for its ability to utilize LiCl-rich byproducts generated during lithium extraction and refinement processes, optimizing resources and reducing industrial waste. In this study, the performance of the Fumasep FAA-3PK-75 anionic membrane in the recovery of HCl from LiCl solutions via electrodialysis was evaluated, addressing its morphological, thermal, and electrochemical characterization. A 2³ factorial design with a central point was used to analyze the impact of current density, operation time, and initial LiCl concentration on key process parameters, identifying current density and operation time as the main factors significantly influencing recovery efficiency. This approach allowed the determination of an optimal operating point and validated the statistical relevance of the selected factors through ANOVA and graphical tools such as Pareto charts and interaction plots.

The results showed that the membrane initially exhibited a homogeneous distribution of its main elements, although with a high presence of Br⁻, attributed to insufficient pretreatment. After electrodialysis, improvements in structural hydration and the functional performance of active sites were observed, along with a significant reduction in stationary voltage and ohmic resistance. The highest recovery efficiency was achieved at a current density of 30 A/m² and an initial concentration of 0.018 M, obtaining an HCl recovery rate of 30.5% and a migration rate of 303 mg·min⁻¹ m⁻², with a specific energy consumption of 0.41 kWh/kg HCl.

Statistical analysis identified interactions between factors as significant but with less impact compared to the main effects, highlighting the importance of carefully optimizing operating parameters to balance recovery efficiency and energy sustainability.

These results validate the effectiveness of the Fumasep FAA-3PK-75 membrane in HCl recovery through electrodialysis and establish a technical framework for future research. The study lays the groundwork for exploring alternative system configurations or the use of bipolar membranes and other advanced designs, aiming to optimize the process and move towards large-scale industrial implementation, contributing to the development of more sustainable and efficient ionic separation technologies.

Keywords: Anionic membrane, Fumasep FAA-3PK-75, electrodialysis, HCl recovery, energy efficiency, ionic transport, factorial design.



Listado de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Reacciones Redox en Ánodo y Cátodo..... | 7 |
| Tabla 2. Variaciones de las resistencias del circuito equivalente antes y después de la electrodiálisis para concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M. | 25 |
| Tabla 3. Estadígrafos del ANOVA para el diseño experimental. | 33 |
| Tabla 4. Propiedades de membrana Fumasep FAA-3-PK-75..... | 44 |
| Tabla 5. Diseño Experimental | 45 |
| Tabla 6. Análisis de los picos FTIR y sus interpretaciones..... | 46 |
| Tabla 7. Parámetros ajustados del circuito equivalente para las curvas Nyquist Pre-ED y Post-ED con concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M de LiCl. | 49 |



Listado de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Modelo de solución-difusión (a) y modelo de membrana de tres fases (b). (Zhang et al, 2020)..... | 2 |
| Figura 2 . Esquema de electrodiálisis con membrana bipolar para la preparación de ácido-base (Tian et al, 2022). | 4 |
| Figura 3. Membrana Fumasep FAA-3PK-75. (Fuel Cell Store, s.f.) | 6 |
| Figura 4. Esquema del sistema de electrodiálisis para la recuperación de HCl. | 7 |
| Figura 5. Uso correcto del electrodo ISE. | 9 |
| Figura 6. Correcto montaje del sistema de electrodiálisis. | 9 |
| Figura 7. Potenciostato modelo Gamry Interface 1010E..... | 12 |
| Figura 8. Configuración del sistema de tres electrodos en celda tipo H. | 12 |
| Figura 9. Prueba de hinchamiento en la membrana Pre-ED y Post-ED, y capacidad de intercambio iónico (IEC) del sistema Post-ED en función del tiempo. | 15 |
| Figura 10. Angulo de contacto de la membrana Pre-ED (izquierda) y Post-ED (derecha) a 25°C y 1 atm. | 16 |
| Figura 11. Espectros FTIR de la membrana Pre-ED y Post-ED..... | 17 |
| Figura 12. Imágenes SEM de una membrana aniónica: comparación entre Pre-ED (a, c) y Post-ED (b, d), a diferentes aumentos..... | 19 |
| Figura 13. Análisis EDS de la membrana Pre-ED (a) y Post-ED (b). | 20 |
| Figura 14. Estado físico de la membrana Post-ED. | 21 |
| Figura 15. Pérdida de masa acumulada en función de la temperatura para las membranas Pre-ED y Post-ED..... | 22 |
| Figura 16. Cronopotenciometría Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl..... | 23 |
| Figura 17. Circuito equivalente propuesto. | 24 |
| Figura 18. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl. | 24 |
| Figura 19. Voltametría cíclica Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl. | 26 |
| Figura 20. Tasa de migración de iones cloruro (Cl ⁻) para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha), a diferentes densidades de corriente y tiempos de operación. | 28 |
| Figura 21. Tasa de supervivencia de ion cloruro (Cl ⁻) para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo. | 29 |
| Figura 22. Eficiencia de corriente para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo. | 30 |
| Figura 23. Recuperación de HCl para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo. | 31 |
| Figura 24. Consumo energético específico para 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, a distintas densidades de corriente y tiempos de electrodiálisis. | 32 |
| Figura 25. Diagrama de Pareto Estandarizada para la recuperación de HCl. | 33 |
| Figura 26. Gráfica de Probabilidad Normal para la recuperación de HCl con 95% límites. | 34 |



| | |
|---|----|
| Figura 27. Especiación química de Br^- y Cl^- en función del pH, considerando concentraciones iniciales de 10 mM..... | 47 |
| Figura 28. Curva DTG en función de la temperatura para las membranas Pre-ED y Post-ED.. | 47 |
| Figura 29. Análisis TGA y DTG de la Membrana Pre-ED..... | 48 |
| Figura 30. Análisis TGA y DTG de la Membrana Post-ED..... | 48 |
| Figura 31. Voltametría cíclica y derivada Pre-ED para una concentración inicial de 0,018 M de LiCl..... | 50 |
| Figura 32. Voltametría cíclica y derivada Post-ED para una concentración inicial de 0,018 M de LiCl..... | 50 |
| Figura 33. Voltametría cíclica y derivada Pre-ED para una concentración inicial de 0,028 M de LiCl..... | 51 |
| Figura 34. Voltametría cíclica y derivada Post-ED para una concentración inicial de 0,028 M de LiCl..... | 51 |



Índice

| | | |
|---------|--|----|
| 1. | Introducción..... | 1 |
| 2. | Objetivos | 5 |
| 2.1 | Objetivo general..... | 5 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 5 |
| 3. | Materiales y Métodos..... | 6 |
| 3.1 | Materiales y Equipos..... | 6 |
| 3.1.1 | Reactivos..... | 6 |
| 3.1.2 | Membrana..... | 6 |
| 3.1.3 | Electrodos..... | 6 |
| 3.1.4 | Sistema de electrodiálisis..... | 7 |
| 3.2 | Diseño Experimental..... | 8 |
| 3.3 | Procedimiento Experimental | 8 |
| 3.4 | Tratamiento de datos | 10 |
| 3.4.1 | Evaluación del rendimiento del sistema | 10 |
| 3.4.2 | Métodos de caracterización | 10 |
| 3.4.2.1 | Caracterización morfológica de la membrana | 10 |
| 3.4.2.2 | Caracterización electroquímica del sistema | 12 |
| 3.4.3 | Evaluación del diseño experimental | 14 |
| 4. | Resultados y Discusión | 15 |
| 4.1 | Métodos de caracterización | 15 |
| 4.1.1 | Caracterización morfológica de la membrana | 15 |
| 4.1.2 | Caracterización electroquímica del sistema | 23 |
| 4.2 | Evaluación del rendimiento del sistema | 28 |
| 4.3 | Evaluación del diseño experimental..... | 33 |
| 5. | Conclusiones | 35 |
| 6. | Referencias | 37 |
| 7. | Anexos | 41 |
| 7.1 | Procedimientos adicionales | 41 |
| 7.1.1 | Anexo A: Activación de la membrana..... | 41 |
| 7.1.2 | Anexo B: Calibración de sensores de medición | 42 |
| 7.2 | Datos adicionales de pruebas y análisis | 44 |
| 7.2.1 | Anexo C: Especificación de la membrana..... | 44 |
| 7.2.2 | Anexo D: Diseño experimental..... | 45 |
| 7.2.3 | Anexo E: Espectroscopia FTIR..... | 46 |
| 7.2.4 | Anexo F: Especiación química..... | 47 |
| 7.2.5 | Anexo G: Análisis Termogravimétrico..... | 47 |
| 7.2.6 | Anexo H: Impedancia Electroquímica | 49 |
| 7.2.7 | Anexo I: Voltametría cíclica..... | 50 |



1. Introducción

El ácido clorhídrico (HCl) es un compuesto químico ampliamente utilizado en diversas industrias, incluyendo la química, la minería, el tratamiento de aguas y la producción de materiales. En el sector químico, su capacidad para actuar como reactivo en una amplia variedad de procesos lo posiciona como un agente clave en la síntesis de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, como cloruros metálicos y polímeros, destacándose el cloruro de polivinilo (PVC). En minería, el HCl desempeña un papel fundamental en procesos de lixiviación, donde se emplea para disolver minerales y extraer metales valiosos, contribuyendo a la recuperación de recursos estratégicos (OxyChem, 2013).

La creciente demanda de HCl ha sido impulsada por su uso en aplicaciones industriales críticas, como el decapado de metales, donde elimina óxidos de la superficie facilitando la aplicación de recubrimientos o soldaduras. Asimismo, en el tratamiento de aguas, su función es esencial para la regulación del pH y la eliminación de impurezas, garantizando la calidad del agua en diferentes sistemas de suministro. Según ChemAnalyst (2023), el mercado global de HCl alcanzó aproximadamente 15 millones de toneladas en 2022, con una proyección de crecimiento del 4,20% anual hasta 2032, impulsado por el desarrollo de sectores estratégicos como la construcción, la industria alimentaria y la fabricación de compuestos químicos clave.

El HCl se produce industrialmente mediante la reacción directa entre cloro gaseoso (Cl_2) e hidrógeno (H_2) un proceso exotérmico que ocurre a altas temperaturas en un sistema de combustión controlada. En este método, el cloro y el hidrógeno se combinan formando gas cloruro de hidrógeno (HCl), el cual se disuelve en agua desmineralizada para obtener ácido clorhídrico de alta pureza. Aunque este proceso es químicamente eficiente, presenta limitaciones significativas, como el alto consumo energético, la dependencia de la industria de la soda cáustica para la obtención de cloro y el impacto ambiental derivado de la generación de subproductos y emisiones. Además de la síntesis directa, el HCl se genera como subproducto en diversas industrias químicas, especialmente en la producción de cloruro de vinilo monómero (VCM) para la fabricación de PVC y en la cloración de hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, su recuperación y reutilización presentan desafíos, ya que en muchos casos requieren procesos de purificación adicionales. En este contexto, el desarrollo de tecnologías que permitan la separación selectiva y eficiente de HCl es esencial para reducir el impacto ambiental y mejorar la sostenibilidad de los procesos industriales.

Ante la necesidad de recuperar y reutilizar HCl, en la literatura se han reportado diversos enfoques para su separación y purificación. Entre ellos, la diálisis por difusión (DD) ha sido utilizada en la recuperación de HCl, aprovechando el movimiento espontáneo de iones a través de membranas en función de diferencias de concentración. Merkel et al. (2022) evaluaron la aplicación de la DD en la recuperación de HCl, destacando que su eficiencia depende significativamente de las condiciones operativas, como el flujo volumétrico del medio de separación, y de la estabilidad de la membrana de intercambio aniónico FAD-PET-75, cuyas propiedades como la permeabilidad y selectividad varían con el tiempo y la temperatura de operación.

Asimismo, Zhang et al. (2020) analizaron el desempeño de las membranas de intercambio aniónico (AEMs) en procesos de difusión de diálisis para la recuperación de ácidos, destacando que la permeabilidad, estabilidad y selectividad de la membrana son factores determinantes en la eficiencia del proceso. Además, señalaron que la modificación de las AEMs y la integración de DD con otras tecnologías, como la presión o los campos eléctricos, pueden mejorar significativamente la recuperación de ácidos.

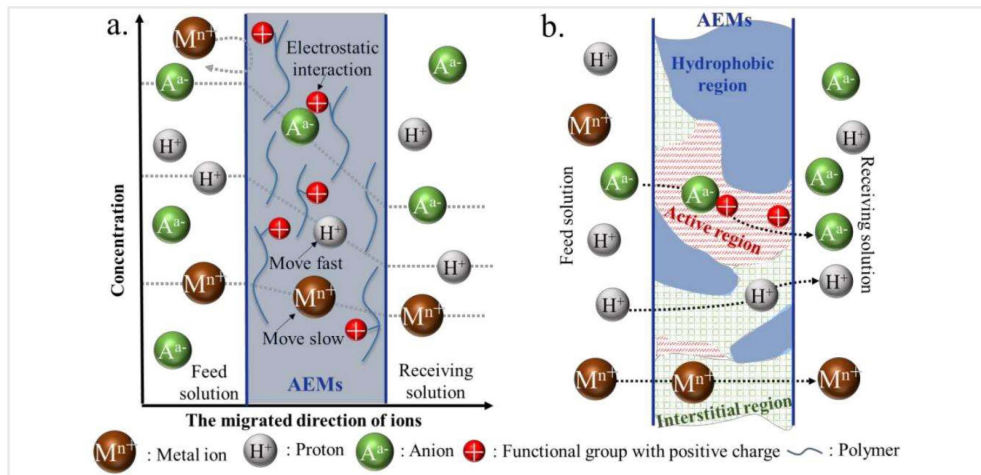


Figura 1. Modelo de solución-difusión (a) y modelo de membrana de tres fases (b). (Zhang et al, 2020).

Como se ilustra en la Figura 1, la migración de iones en DD se explica a través de dos modelos principales: el modelo de solución-difusión, que describe cómo los iones atraviesan la membrana impulsados por diferencias de concentración, y el modelo de tres fases, que distingue entre una región hidrofóbica, una región activa con grupos funcionales cargados positivamente y una región intersticial que facilita la migración de protones. Estos modelos permiten comprender mejor los mecanismos de transporte iónico y su relación con la eficiencia de recuperación de HCl. Sin embargo, la baja tasa de transferencia iónica en DD limita su velocidad y eficiencia, lo que ha impulsado el desarrollo de métodos más avanzados que incorporan un campo eléctrico para optimizar la recuperación de HCl.

La electrodiálisis (ED) es una de estas tecnologías, basada en la aplicación de un campo eléctrico que impulsa la migración de iones a través de membranas de intercambio selectivo, permitiendo una separación y concentración más eficiente en comparación con la DD. Para mejorar el rendimiento de ED, se han explorado distintas configuraciones y materiales de membrana. Sarkar et al. (2023) presentaron una membrana aniónica basada en PAN-co-PVI para recuperar HCl mediante un proceso integrado de difusión por diálisis y electrodiálisis. La membrana M-PCMSt mostró una alta eficiencia en la recuperación de ácido, con una pureza superior al 92%, superando el rendimiento de otros materiales. Además, el proceso integrado DD-ED proporcionó una recuperación significativamente mayor en comparación con los procesos por separado. Por otro lado, Saavedra et al. (2021) evaluaron membranas aniónicas modificadas para la recuperación selectiva de HCl, destacando que un alto grado de reticulación mejora la selectividad de las membranas. Este estudio resalta la importancia de la reticulación para la recuperación eficiente de ácidos industriales.



Además de estas mejoras, algunas variantes de ED han sido exploradas en contextos específicos. Un ejemplo es la electrodiálisis reactiva (RED), utilizada en condiciones controladas para la recuperación de HCl. Cifuentes et al. (2015) demostraron que la RED permite obtener HCl puro operando a bajas densidades de corriente y altas temperaturas, minimizando la formación de subproductos.

A pesar de estos avances, cada sistema de electrodiálisis presenta desafíos particulares, ya que su eficiencia depende de múltiples factores, como la composición de la solución, el tipo de membranas utilizadas y las condiciones operativas. Encontrar un equilibrio entre la eficiencia de separación, el consumo energético y la estabilidad del sistema sigue siendo un aspecto clave en la optimización de esta tecnología. Estos desafíos han impulsado la exploración de nuevas aplicaciones para la recuperación de HCl en diversas industrias, donde la electrodiálisis se perfila como una alternativa viable para reutilizar subproductos ácidos y mejorar la sostenibilidad de los procesos productivos.

La industria del litio representa un escenario ideal para implementar tecnologías sostenibles como la ED en la recuperación de recursos. Este sector ha adquirido gran relevancia en los últimos años debido a la creciente demanda de baterías para dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. Durante los procesos de extracción y refinamiento del litio, se generan soluciones residuales ricas en cloruro de litio (LiCl), un subproducto con alto potencial de valorización. Según SQM (2023), el LiCl es un insumo clave en la cadena de producción de litio, particularmente en la fabricación de hidróxido de litio (LiOH), un compuesto esencial en la producción de baterías. Este subproducto ofrece una oportunidad significativa para optimizar recursos y reducir desechos mediante su transformación en HCl.

En la literatura, se han reportado diversas estrategias para abordar el desafío de procesar soluciones que contienen cloruro de litio (LiCl), enfocándose en la recuperación de compuestos de valor o la generación de nuevos productos mediante tecnologías electroquímicas. Gmar et al. (2019) realizaron una revisión exhaustiva sobre los avances recientes en el uso de la electrodiálisis para la recuperación de litio a partir de fuentes primarias y secundarias, destacando que esta tecnología tiene el potencial de integrarse en esquemas hidrometalúrgicos para la producción de litio con menor impacto ambiental. Su estudio enfatiza la importancia del desarrollo de membranas con alta selectividad para mejorar la eficiencia del proceso, especialmente en la separación de litio frente a otros cationes presentes en las salmueras. Estos estudios reflejan el creciente interés en desarrollar tecnologías que permitan no solo recuperar litio, sino también valorizar productos derivados del LiCl, ampliando las aplicaciones industriales de la electrodiálisis.

Uno de los estudios más recientes en la recuperación de compuestos a partir de soluciones de LiCl es el de Tian et al. (2022), quienes investigaron la recuperación simultánea de HCl y LiOH mediante un sistema de electrodiálisis con membranas bipolares (BMED). En su estudio, demostraron que factores como la concentración inicial de LiCl, la densidad de corriente y el volumen de alimentación influyen significativamente en la eficiencia del proceso y el consumo energético. Sus resultados evidencian la viabilidad de sistemas avanzados para la recuperación selectiva de especies iónicas, resaltando la importancia de comprender a profundidad los mecanismos de transporte en configuraciones específicas.

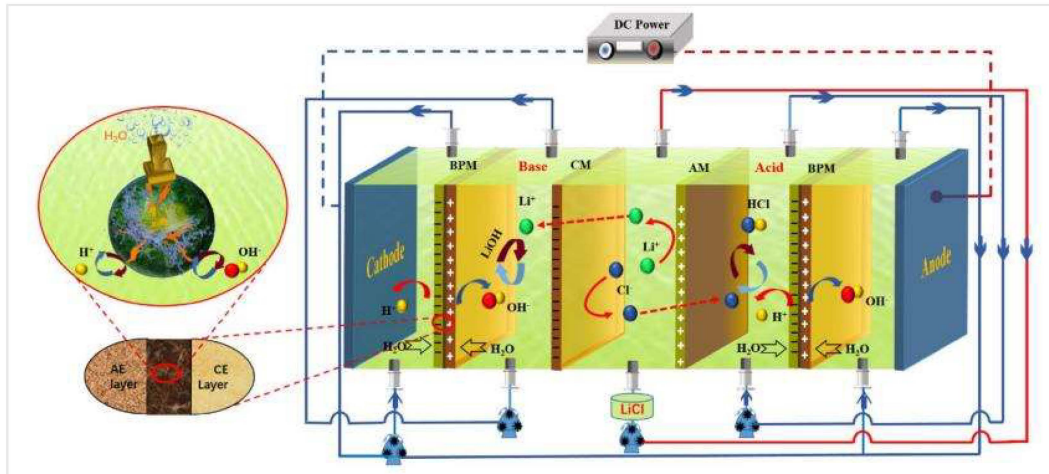


Figura 2 . Esquema de electrodiálisis con membrana bipolar para la preparación de ácido-base (Tian et al, 2022).

La Figura 2 representa un esquema del proceso de electrodiálisis con membranas bipolares (BMED), utilizado para la producción de LiOH y HCl a partir de soluciones de LiCl. Aunque este sistema más complejo se centra en la generación simultánea de ácido y base, sirve como fundamento conceptual para el presente trabajo, que se enfoca exclusivamente en el uso de una membrana aniónica para evaluar su desempeño en la recuperación de HCl. Este enfoque inicial simplifica el sistema, permitiendo estudiar el transporte selectivo de aniones de cloruro (Cl^-) hacia el compartimento ácido bajo condiciones controladas, lo que facilita la validación de parámetros fundamentales como la eficiencia de corriente y el consumo energético.

Si bien la investigación de Tian et al. (2022) se centra en la producción simultánea de ácido y base, su enfoque sirve como base conceptual para el presente estudio, que se orienta exclusivamente a la recuperación de HCl a partir de soluciones de LiCl utilizando una membrana aniónica. Al simplificar el sistema, se busca evaluar el transporte selectivo de aniones cloruro (Cl^-) bajo condiciones controladas, facilitando el análisis de parámetros fundamentales como la eficiencia de corriente y el consumo energético.

El objetivo principal de este estudio es evaluar parámetros clave como la eficiencia del transporte iónico, el consumo energético y la pureza del HCl recuperado a partir de soluciones de LiCl mediante electrodiálisis. Para ello, se analizarán variables operativas como la concentración inicial de LiCl, la densidad de corriente y el tiempo de operación, buscando optimizar el rendimiento del proceso y contribuir al desarrollo de tecnologías más eficientes para la recuperación de HCl en la industria del litio.



2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar el rendimiento de una membrana aniónica en la recuperación de HCl a partir de una solución de LiCl mediante electrodiálisis, considerando su caracterización morfológica, electroquímica y el impacto de los parámetros operativos.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar morfológica y químicamente la membrana aniónica para evaluar su estructura, estabilidad química y capacidad de intercambio iónico, utilizando técnicas como SEM-EDS, FTIR y TGA.
- Analizar las propiedades electroquímicas del sistema de electrodiálisis para determinar la estabilidad de la membrana y su comportamiento redox bajo diferentes condiciones operativas.
- Determinar el rendimiento de la membrana aniónica en la recuperación de HCl, considerando indicadores como eficiencia de corriente, transporte iónico y consumo específico de energía.
- Evaluar la influencia de parámetros operativos como la concentración inicial de LiCl, la densidad de corriente y el tiempo, sobre la eficiencia del sistema y el desempeño de la membrana aniónica.



3. Materiales y Métodos

3.1 Materiales y Equipos

3.1.1 Reactivos

Durante el proceso experimental, se emplearon reactivos de alta pureza para garantizar la precisión y reproducibilidad del estudio. Las soluciones se prepararon con agua desionizada (Milli-Q), con una conductividad inferior a $5,0 \mu\text{S}/\text{cm}$. Se emplearon los siguientes reactivos:

- **Cloruro de litio (LiCl):** Se preparó una solución de cloruro de litio (LiCl) con una concentración de 0.1 M. Para ello, se utilizó LiCl de Merck (Cat. No. 10567901), el cual se disolvió cuidadosamente en agua desionizada de alta pureza.
- **Ácido clorhídrico (HCl):** Se empleó ácido clorhídrico concentrado al 37% en peso (12,08 M) de Sigma-Aldrich (Cat. No. 102338561). Este se diluyó en una proporción de 1:250 para obtener una solución madre con una concentración aproximada de 0.0483 M, que sirvió como base para la preparación de las soluciones de trabajo.

3.1.2 Membrana

La membrana aniónica Fumasep FAA-3-PK-75 se utiliza para aplicaciones industriales como la electrodiálisis. Según Roschger et al. (2023), la membrana tiene una alta capacidad de intercambio iónico, conductividad iónica eficiente y buena estabilidad térmica y química en condiciones alcalinas, lo que la hace adecuada para la recuperación de ácido clorhídrico (HCl).

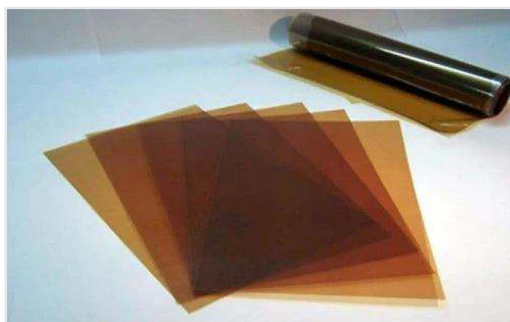


Figura 3. Membrana Fumasep FAA-3PK-75. (Fuel Cell Store, s.f.)

La membrana posee una capacidad de intercambio iónico de 1,2 – 1,4 mmol/g y una conductividad específica de 4,5 – 6,5 mS/cm, lo que garantiza una conducción eficiente de iones. Además, su refuerzo con PK (poliéter-cetona) mejora su resistencia y estabilidad en condiciones operativas exigentes. La membrana contiene bromuro (Br^-) como contraión, por lo que requiere un proceso de activación para sustituirlo por el anión objetivo, como cloruro (Cl^-). Más detalles sobre las propiedades de la membrana se encuentran en el Anexo C.

3.1.3 Electrodo

Los electrodos utilizados en este estudio son barras de grafito de alta pureza, seleccionadas principalmente por su bajo costo, además de su alta conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión en medios ácidos y compatibilidad electroquímica con el sistema de electrodiálisis. Cada barra de grafito tiene un diámetro de 1 cm y una longitud de 10 cm, proporcionando una superficie adecuada para el intercambio iónico.

3.1.4 Sistema de electrodiálisis

El sistema empleado está diseñado para evaluar la eficiencia en la recuperación de cloruro de litio (LiCl) a partir de ácido clorhídrico (HCl). En la Figura 4 se muestran los componentes principales del sistema. La celda de electrodiálisis es de tipo H, con un volumen de 200 ml por compartimento, y está equipada con la membrana aniónica Fumasep FAA-3-PK-75, que permite el paso selectivo de aniones como el cloruro (Cl⁻) hacia el compartimento anódico, mientras que los cationes de litio (Li⁺) permanecen en el compartimento catódico.

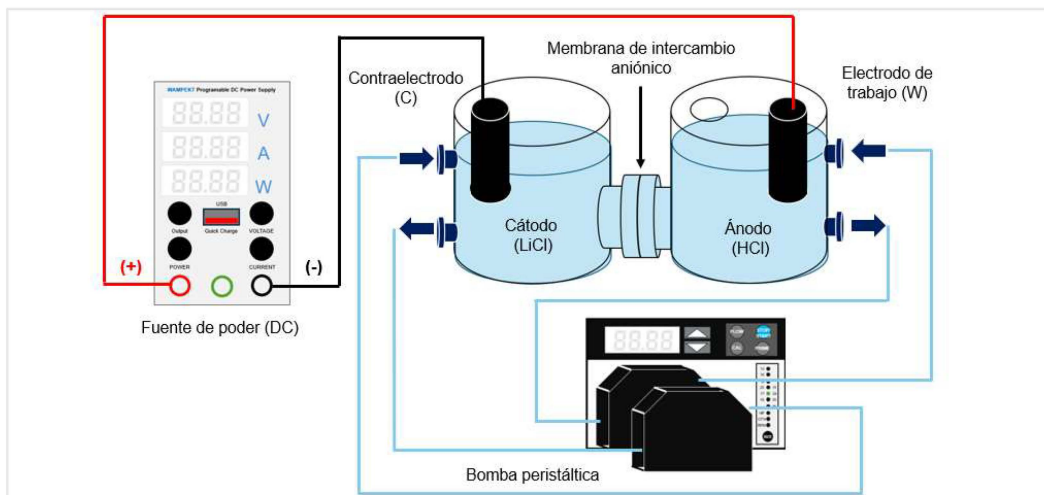


Figura 4. Esquema del sistema de electrodiálisis para la recuperación de HCl.

Se emplea una bomba peristáltica Masterflex L/S de doble cabezal a 280 rpm para asegurar la circulación constante y mantener condiciones operativas uniformes. La energía proviene de una fuente de poder ajustable hasta 30V, lo que permite un control preciso de la densidad de corriente.

Las reacciones redox en los electrodos son clave para entender el comportamiento del sistema. A continuación, se presentan las principales reacciones redox con sus respectivos potenciales estándar de reducción:

Tabla 1. Reacciones Redox en Ánodo y Cátodo.

| Sección | Reacción redox | Tipo de reacción | Potencial Estándar (V) |
|---------|--|----------------------------|------------------------|
| Ánodo | $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ | Oxidación del agua | -1,23 |
| Ánodo | $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ | Oxidación del cloruro | -1,36 |
| Cátodo | $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | Reducción del agua | -0,83 |
| Cátodo | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ | Reducción del ion hidronio | 0,00 |

En este proceso, los iones cloruro (Cl⁻) presentes en el compartimento catódico migran a través de la membrana aniónica hacia el compartimento anódico. En el compartimento anódico, estos iones cloruro se combinan con los protones (H⁺) generados durante la oxidación del agua en el ánodo, lo que da lugar a la formación de ácido clorhídrico (HCl) en la solución anódica. Este proceso provoca un aumento en la acidez del medio, lo cual se refleja en una disminución del pH en dicho compartimento.



3.2 Diseño Experimental

El diseño experimental se estructuró con el objetivo de optimizar la eficiencia del proceso de electrodiálisis. Se definió como variable dependiente la concentración de HCl recuperado y se seleccionaron tres variables independientes: la concentración inicial de LiCl (0.018 – 0.028 mol/L); la corriente aplicada (8 – 30 A/m²); y el tiempo de operación (1 – 3 horas). Estas variables afectan directamente la velocidad de migración iónica, la eficiencia de la separación de iones y la estabilidad global del proceso. La configuración del diseño se realizó mediante un diseño factorial 2³, con un punto central y una réplica por cada ejecución, lo que resultó en un total de 18 ensayos. Para más detalles sobre el diseño experimental, consultar el Anexo D.

Además, para mantener condiciones estables durante el experimento y evitar fluctuaciones que pudieran afectar la precisión de los resultados se controlaron como variables adicionales el flujo de solución, ajustado por medio de las revoluciones por minuto (rpm) de la bomba peristáltica, y la temperatura, monitorizada continuamente con un medidor de temperatura y humedad.

3.3 Procedimiento Experimental

Para ejecutar el proceso de electrodiálisis de manera efectiva, se debe estandarizar el montaje del sistema para garantizar estabilidad, reproducibilidad y precisión en los resultados. A continuación, se describen los pasos para la preparación del montaje:

1. **Preparación de la celda:** Ubique la celda tipo H en una superficie nivelada y libre de contaminantes. Asegúrese de que ambos compartimientos (ánodo y cátodo) estén limpios para evitar la contaminación de las muestras. Además, analice las posibles reacciones que puedan generarse durante el proceso y realice la preparación y operación del sistema bajo campana de extracción, en caso de trabajar con gases o sustancias potencialmente peligrosas.
2. **Lubricación de los rodetes:** Aplique una capa uniforme de vaselina en los rodetes de la bomba peristáltica. Esta lubricación facilita el movimiento continuo de los rodetes y previene el desgaste de las mangueras, asegurando una recirculación estable.
3. **Instalación de la membrana de intercambio aniónico:** Utilizando una pinza metálica, coloque la membrana de intercambio aniónico en el centro de la celda previamente activada como se detalla en el Anexo A, separando los compartimientos. Coloque el apriete metálico y asegúrese de que la membrana esté bien sellada para evitar fugas.
4. **Preparación y distribución de las soluciones de trabajo:** Prepare una solución de cloruro de litio (LiCl) como catolito y una solución de ácido clorhídrico (HCl) como anolito, estableciendo un gradiente de concentración de iones cloruro (Cl⁻) entre ambos compartimientos (LiCl:HCl, 5:1). Active el sistema de recirculación, configurando un flujo constante para mantener la uniformidad iónica y optimizar la migración durante el proceso de electrodiálisis.
5. **Instalación de los electrodos de grafito:** Inserte un electrodo de grafito en cada extremo de la celda y conéctelos a una fuente de voltaje. Verifique que las conexiones eléctricas estén seguras y correctamente aisladas para evitar cortocircuitos.

6. **Medición de las concentraciones iniciales:** Tome 25 mL de muestra de ambos compartimentos (ánodo y cátodo) para medir las concentraciones iniciales de iones litio (Li^+), cloruro (Cl^-) y pH. Primero, mida el pH y la concentración de iones litio (Li^+) de las muestras utilizando el medidor Imacimus 2 de NT Sensors. Luego, añada el reactivo en polvo ajustador de fuerza iónica (ISA) de cloruro a las muestras, agite bien y mida la concentración de cloro utilizando el Electrodo Selectivo de Iones (ISE) de cloruro (Cl^-) HACH, como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Uso correcto del electrodo ISE.

Este procedimiento permite determinar las concentraciones iniciales de cloro y litio, lo que servirá para evaluar la eficiencia del proceso. Para más detalles sobre la calibración de los sensores de cloro, litio y pH, consultar el Anexo B.

7. **Encendido del sistema y monitoreo:** Una vez realizadas las mediciones iniciales, encienda la fuente de alimentación y comience a operar el sistema de electrodiálisis. Monitoree continuamente el flujo y la corriente para asegurar condiciones estables durante el proceso.



Figura 6. Correcto montaje del sistema de electrodiálisis.

8. **Medición de las concentraciones finales:** Al finalizar cada ensayo, repita las mediciones de pH, concentración de litio (Li^+) y cloro (Cl^-) en el compartimento anódico, comparando con los valores iniciales para calcular la eficiencia del proceso.



3.4 Tratamiento de datos

3.4.1 Evaluación del rendimiento del sistema

La evaluación de sistemas electroquímicos de recuperación enfrenta desafíos debido a la falta de un protocolo estandarizado que permita comparar resultados de manera adecuada. Como destacan Battistel et al. (2020) en su revisión crítica, esta falta de homogeneidad afecta directamente la interpretación y comparación de parámetros fundamentales como la eficiencia, el consumo energético y la selectividad, los cuales son esenciales para optimizar procesos y avanzar hacia aplicaciones industriales. Por ello, es fundamental establecer criterios reproducibles que garanticen resultados confiables. Este estudio evalúa el desempeño de la membrana aniónica en función de la eficiencia del proceso y la capacidad de transporte iónico bajo condiciones operativas controladas. A continuación, se presentan los criterios de evaluación:

a) Tasa de migración de iones

La tasa de migración de iones representa la cantidad de iones transportados a través de una membrana por unidad de área y tiempo, cuando se expresa como flujo o flux (J_{Cl^-}). Es un parámetro fundamental en estudios de separación y transporte iónico, que permite evaluar la eficiencia y capacidad de una membrana bajo condiciones específicas de operación. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$J_{Cl^-} \left(\frac{mg}{min \cdot m^2} \right) = \frac{(CA_{Cl^-}^{final} - CA_{Cl^-}^{inicial}) \cdot V_{ánodo} \cdot MM_{Cl^-} \cdot 1000}{A_m \cdot t} \quad (1)$$

Donde:

- $CA_{Cl^-}^{final}$: Concentración final de cloruro (Cl^-) en el ánodo (mol/L).
- $CA_{Cl^-}^{inicial}$: Concentración inicial de cloruro en el ánodo (mol/L).
- $V_{ánodo}$: Volumen de la solución en el compartimiento anódico (L).
- MM_{Cl^-} : Masa molar del ion cloruro (35,45 g/mol).
- t : Tiempo total de operación (min).
- A_m : Área efectiva de intercambio de la membrana aniónica (m^2).

b) Tasa de supervivencia

La tasa de supervivencia de iones cloruro es un parámetro que mide la fracción de iones cloruro (Cl^-) que permanecen en el compartimento del cátodo al final del proceso de electrodiálisis, en relación con la concentración inicial de iones en ese compartimento. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$SR_{Cl^-} (\%) = \left(\frac{CC_{Cl^-}^{final}}{CC_{Cl^-}^{inicial}} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

Donde:

- $CC_{Cl^-}^{final}$: Concentración final de cloruro (Cl^-) en el cátodo (mol/L).
- $CC_{Cl^-}^{inicial}$: Concentración inicial de cloruro en el cátodo (mol/L).



c) Eficiencia de Corriente

La eficiencia de corriente representa el porcentaje de la carga eléctrica que se utiliza específicamente para el transporte de cloruros respecto a la carga total suministrada al sistema durante la electrodiálisis (Tian et al, 2022). Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\eta_i(\%) = \frac{z \cdot F \cdot V_{\text{ánodo}} \cdot (CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}} - CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}})}{I \cdot t} \cdot 100\% \quad (3)$$

Donde:

- $V_{\text{ánodo}}$: Volumen de la solución en el compartimiento anódico (L).
- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}}$: Concentración final de cloruro (Cl⁻) en el ánodo (mol/L).
- F : Constante de Faraday (96.485 C/mol).
- I : Corriente eléctrica suministrada (A).
- t : Tiempo total de operación (s).
- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}$: Concentración inicial de cloruro en el ánodo (mol/L).
- z : Números de electrones transferidos por ion (para Cl⁻, z=1).

d) Eficiencia de recuperación

La eficiencia de recuperación mide la capacidad de la membrana para movilizar iones específicos bajo un campo eléctrico aplicado. Este parámetro evalúa la capacidad de la membrana para facilitar la migración de aniones de cloruro hacia el compartimiento de recuperación. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{Cl}^-}(\%) = \left(\frac{CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}} - CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}}{CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}} \right) \cdot 100\% \quad (4)$$

Donde:

- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}}$: Concentración final de cloruro (Cl⁻) en el ánodo (mol/L).
- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}$: Concentración inicial de cloruro en el ánodo (mol/L).

e) Consumo energético

El consumo específico de energía es un parámetro utilizado para evaluar la cantidad de energía eléctrica consumida por unidad de masa o mol de un compuesto transportado durante el proceso de electrodiálisis (Tian et al, 2022). Este parámetro es fundamental para analizar la eficiencia energética del sistema y su viabilidad operativa. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$SEC \left(\frac{kWh}{kg \text{ HCl}} \right) = \frac{\Delta V \cdot I \cdot t}{1.03 \cdot (CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}} - CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}) \cdot V} \cdot 10^6 \quad (5)$$

Donde:

- ΔV : Voltaje promedio aplicado durante el proceso de ED (V).
- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{final}}$: Concentración final de cloruro (Cl⁻) en el ánodo (mg/L).
- $CA_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}}$: Concentración inicial de cloruro en el ánodo (mg/L).
- I : Corriente eléctrica suministrada al sistema (A).
- t : Tiempo total de operación (s).



3.4.2 Métodos de caracterización

La caracterización de la membrana de intercambio aniónico utilizada en este estudio es esencial para evaluar sus propiedades físico-químicas y electroquímicas, las cuales determinan su desempeño en el proceso de electrodiálisis. Los métodos de caracterización aplicados permiten obtener una visión integral de la estructura, estabilidad y comportamiento iónico de la membrana bajo condiciones de operación controladas, proporcionando una base confiable para interpretar su rendimiento en la recuperación de ácido clorhídrico (HCl).

3.4.2.1 Caracterización morfológica de la membrana

La caracterización físico-química se enfoca en la estructura y composición de la membrana, aspectos fundamentales para su selectividad y durabilidad en condiciones ácidas. Los análisis físico-químicos realizados incluyen:

a) Prueba de Hinchamiento e Intercambio Iónico

Para la prueba de hinchamiento evalúa la capacidad de la membrana para absorber agua en función del tiempo, se emplean 3 muestras (1.5 cm x 1.0 cm) para Pre-ED y Post-ED, respectivamente. Las membranas se secaron previamente en un horno a 25 ± 1 °C durante 24 horas para alcanzar una masa seca constante que fue medida con una balanza analítica de precisión (± 0.0001 g).

Posteriormente, las muestras secas se sumergieron en 50 ml de agua destilada a temperatura ambiente (20 ± 1 °C). Las membranas se retiraron del agua tras 3, 24 y 48 horas, eliminando cuidadosamente el exceso de agua superficial con papel absorbente. La masa húmeda ($M_{Húmeda}$) se registró después de cada intervalo de tiempo. La cantidad de agua absorbida (W_{H_2O}) se calculó de la siguiente manera:

$$W_{H_2O}(\%) = \left(\frac{M_{Húmeda} - M_{Secca}}{M_{Secca}} \right) \cdot 100\% \quad (6)$$

El ensayo se realizó por duplicado, y los resultados se expresaron como promedio \pm desviación estándar ($n=2$). Este análisis permitió evaluar la hidrofobicidad y estabilidad dimensional de las membranas.

Para la prueba de IEC, se emplearon 3 muestras de membrana Post-ED en 50 ml de NaCl 0.1M a 20 ± 1 °C durante los mismos intervalos de tiempo. Tras cada intervalo, las soluciones de NaCl se titularon con NaOH 0.01M, utilizando fenolftaleína como indicador para determinar el punto de equivalencia (Vinothkannan et al, 2016). La IEC se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$IEC \left(\frac{mEq}{g} \right) = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{M_{secca}} \quad (7)$$

Donde:

- C_{NaOH} : Concentración de NaOH (mol/L)
- V_{NaOH} : Volumen consumido de NaOH (ml)
- M_{secca} : Masa seca de la membrana (g)



b) Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se midió mediante el método de la gota sésil utilizando un equipo KRÜSS (Drop Shape Analyzer DSA25B, Alemania). Para garantizar la reproducibilidad, se tomaron muestras de membranas de 2.5 cm × 1.5 cm, analizadas por triplicado. Las membranas se fijaron a una placa de vidrio con cinta de doble contacto y se colocaron en la base del equipo, previamente calibrado según el tamaño de la aguja. Posteriormente, se depositó una gota de 10±1 µL de agua destilada sobre la superficie de la membrana, y una cámara de alta resolución capturó imágenes durante 60 segundos utilizando luz contrastante. El análisis se realizó con el software integrado del equipo mediante ajuste de contorno, calculando el ángulo de contacto a partir de las imágenes. Los resultados permitieron evaluar las propiedades hidrofílicas de las membranas y su interacción superficial.

c) Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de las membranas se llevó a cabo mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada) utilizando un accesorio ID7 ATR con cristal de germanio, acoplado a un equipo Nicolet iS5 (Thermo Scientific, Estados Unidos). Los espectros se registraron en el rango espectral de 600 a 4000 cm⁻¹, en formato de absorbancia, con un total de 50 barridos por muestra. Este procedimiento permitió identificar los grupos funcionales presentes en las membranas, proporcionando información sobre las características químicas de su superficie.

d) Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS)

La caracterización de las membranas se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un equipo JSM-6380LV (JEOL, Japón) acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). Para garantizar una adecuada conductividad y calidad de las imágenes, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro previo al análisis. Durante las mediciones, se utilizaron parámetros específicos, como un voltaje de aceleración de 15 kV. Este procedimiento permitió obtener imágenes de alta resolución de la superficie de las membranas y un barrido elemental de los componentes químicos presentes.

e) Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG (Alemania). Para el estudio, se prepararon muestras con un peso inicial promedio de 6.178 mg, colocadas en crisoles de óxido de aluminio (Al₂O₃) para garantizar la estabilidad térmica durante el procedimiento. El análisis se llevó a cabo en un rango de temperatura de 20 °C a 900 °C, utilizando una tasa de calentamiento constante de 10 °C/min y bajo una atmósfera controlada de nitrógeno a un flujo de 80 ml/min. El sistema se configuró para registrar las curvas termogravimétricas (TG), así como las derivadas (DTG) y el análisis térmico diferencial (DTA), permitiendo observar las variaciones de masa y energía a lo largo del rango de temperatura analizado. Este procedimiento aseguró un control preciso de las condiciones experimentales para evaluar las propiedades térmicas de las muestras.



3.4.2.2 Caracterización electroquímica del sistema

La electroquímica estudia las reacciones redox y la transferencia de carga, procesos fundamentales en la conversión entre energía eléctrica y química. Este conocimiento resulta clave para optimizar la separación y el transporte de iones bajo un campo eléctrico. Para este estudio, se empleó un potenciostato Gamry Interface 1010E, capaz de controlar el potencial entre los electrodos y medir la corriente con alta precisión. El equipo permitió caracterizar la respuesta electroquímica de las membranas bajo diferentes condiciones operativas, analizando parámetros clave como la resistencia interna, la estabilidad frente a corrientes constantes y los procesos redox en su superficie.



Figura 7. Potenciostato modelo Gamry Interface 1010E.

Las pruebas se llevaron a cabo en una celda tipo H, configurada con un sistema de tres electrodos como se muestra en la Figura 8, el cual está compuesto por: un electrodo de trabajo (W) con su respectivo sensor (WS), un electrodo de referencia (R) de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), y un contraelectrodo (C) con su sensor correspondiente (CS).

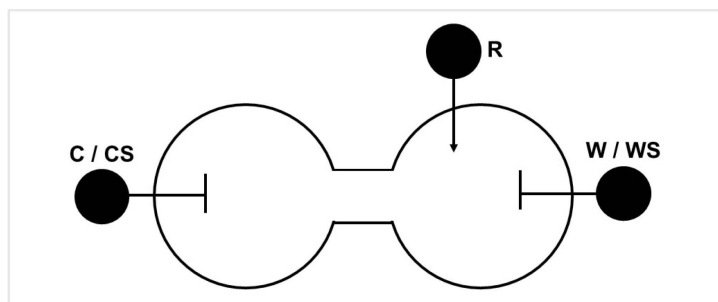


Figura 8. Configuración del sistema de tres electrodos en celda tipo H.

El electrodo de trabajo (W), con un área efectiva de 4.71 cm^2 , se utilizó para analizar la respuesta electroquímica de la membrana bajo diferentes condiciones operativas, mientras que su sensor asociado (WS) monitoreó directamente el potencial aplicado en el electrodo. El electrodo de referencia (R) proporcionó un potencial estable y preciso para las mediciones, mientras que el contraelectrodo (C), junto con su sensor (CS), cerró el circuito eléctrico y aseguró una distribución adecuada de la corriente en el sistema.

Para las pruebas electroquímicas, el electrodo de trabajo (W) y el electrodo de referencia (R) se posicionaron en el compartimento con solución de HCl, mientras que el contraelectrodo (C) se ubicó en el compartimento con solución de LiCl. Esta disposición mantuvo las condiciones originales del sistema, permitiendo evaluar las propiedades electroquímicas de cada



compartimento de manera representativa y sin alteraciones. Además, se incluyó un tiempo de estabilización inicial previo a cada medición para garantizar condiciones estacionarias y minimizar fluctuaciones en los parámetros medidos. A continuación, se detallan las caracterizaciones electroquímicas realizadas:

a) Cronopotenciometría

La Cronopotenciometría se utilizó para analizar la estabilidad de la membrana bajo corrientes constantes, registrando la variación del potencial en función del tiempo. En este análisis, se aplicaron dos pasos de corriente: 0,004 A durante 5 segundos y 0,014 A durante 60 segundos.

Previo al inicio de la medición, se estableció un tiempo de estabilización inicial de 180 segundos para garantizar condiciones estacionarias. Las mediciones se realizaron dentro de un rango de potencial de -30 V a 30 V , comenzando con un potencial de circuito abierto aproximado de $1,1\text{ V}$, y los datos se registraron con un periodo de muestreo de $0,1$ segundos. Esta técnica permitió evaluar fenómenos como la polarización eléctrica y la durabilidad de la membrana bajo carga, aspectos fundamentales para aplicaciones a largo plazo, como la recuperación de HCl.

b) Impedancia Electroquímica

La impedancia electroquímica evalúa la resistencia interna de la membrana y su capacidad de conducción iónica bajo un campo eléctrico, proporcionando información sobre la eficiencia del transporte iónico en electrodiálisis. Se utilizó Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en modo galvanostático, aplicando una corriente alterna de $0,01\text{ A rms}$, con mediciones en un rango de frecuencias de 100.000 Hz a $0,01\text{ Hz}$ y 10 puntos por década.

Antes del análisis, se estabilizó el sistema durante 100 segundos y se realizaron mediciones a circuito abierto, registrando un potencial inicial promedio de $-0,077\text{ V}$. Este procedimiento permitió obtener parámetros claves para evaluar su capacidad de transporte iónico y su impacto en la eficiencia energética del proceso de electrodiálisis

c) Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica se utilizó para estudiar la estabilidad y reversibilidad de las reacciones redox en la superficie de la membrana bajo condiciones operativas controladas. Este análisis se llevó a cabo aplicando un barrido de voltaje cíclico entre -3 V y 3 V , con un potencial inicial de 0 V y una velocidad de barrido de 50 mV/s . El análisis incluyó 10 ciclos, con un tamaño de paso de 2 mV para garantizar una resolución adecuada de los picos redox.

Durante el análisis se registraron las curvas de corriente frente a potencial, evaluando las reacciones de oxidación y reducción en la superficie de la membrana. Esta técnica proporcionó información clave sobre los procesos redox, cambios estructurales o composicionales, y la resistencia de la membrana, aspectos esenciales para su optimización en aplicaciones industriales como la recuperación de HCl por electrodiálisis.



3.4.3 Evaluación del diseño experimental

El tratamiento de los datos experimentales se realizó con el software estadístico Statgraphics® Centurion 19, permitiendo un análisis detallado de los resultados de electrodiálisis. Inicialmente, se aplicó análisis de varianza (ANOVA) para evaluar la influencia de la concentración inicial de LiCl, densidad de corriente y tiempo sobre la recuperación de HCl. Este análisis identificó los factores principales e interacciones significativas, destacando su impacto relativo con un nivel de confianza del 95%.

Posteriormente, se generó un diagrama de Pareto estandarizado para jerarquizar los efectos de los factores y sus interacciones, visualizando las variables con mayor impacto en el proceso. Finalmente, un análisis de residuos mediante gráfica de probabilidad normal aseguró el cumplimiento de los supuestos estadísticos. Estas herramientas garantizaron la fiabilidad de los resultados y la adecuación del modelo estadístico para interpretar el sistema.



4. Resultados y Discusión

4.1 Métodos de caracterización

4.1.1 Caracterización morfológica de la membrana

a) Intercambio iónico e hinchamiento

La evaluación de la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico (IEC) permitió analizar las propiedades estructurales y funcionales de las membranas en los estados Pre-ED y Post-ED, considerando tiempos de 3, 24 y 48 horas. Estos parámetros muestran cómo el proceso de electrodiálisis afecta la hidratación y la funcionalidad de los sitios activos de las membranas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

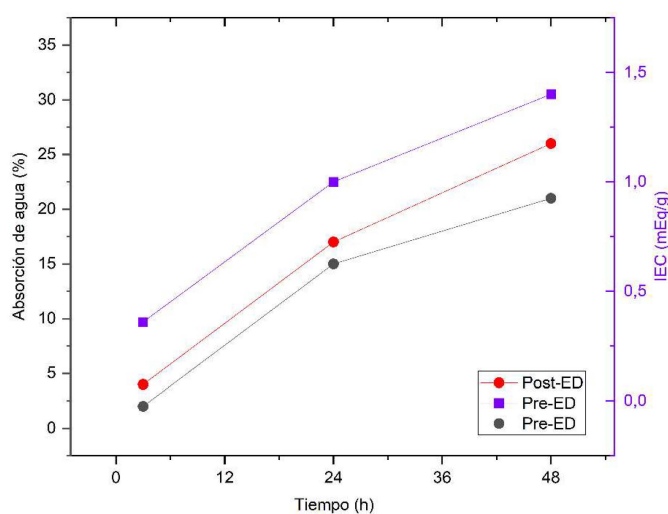


Figura 9. Prueba de hinchamiento en la membrana Pre-ED y Post-ED, y capacidad de intercambio iónico (IEC) del sistema Post-ED en función del tiempo.

La relación entre la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la hidratación de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 es clave para interpretar su desempeño tras el proceso de electrodiálisis (ED). En el estado Pre-ED, el IEC incrementa un 289% tras 48 horas, lo que evidencia una mayor capacidad de intercambio iónico atribuida a la interacción sostenida de la membrana con el medio salino, favoreciendo la ocupación progresiva de los sitios activos disponibles. En paralelo, la absorción de agua en la membrana Pre-ED incrementa 19% tras 48 horas, lo que refleja un aumento en la capacidad de la membrana para retener agua durante la inmersión prolongada. Este incremento puede atribuirse a la interacción física entre el agua y la matriz polimérica de la membrana, lo que sugiere un proceso de hidratación controlado sin indicios de alteraciones significativas en su estructura funcional.

En el estado Post-ED, los valores de absorción de agua aumentan 22% tras 48 horas. Este incremento evidencia un impacto positivo del proceso de ED, facilitando una mayor accesibilidad de los sitios activos y mejorando la hidratación estructural. Este comportamiento sugiere una correlación directa entre la capacidad de hidratación y el IEC, ya que una mayor hidratación incrementa la disponibilidad de los sitios funcionales para el transporte iónico.



Imran et al. (2016) reportaron una relación similar en membranas modificadas químicamente, con un aumento en la absorción de agua del 20,12% y un incremento en la capacidad de intercambio iónico (IEC) de 346% tras 72 horas de inmersión. Según los autores, este fenómeno se atribuye a que el incremento en la hidratación reduce la resistencia iónica al facilitar la disociación de los grupos funcionales cargados. Además, destacaron que una mayor absorción de agua mejora la interacción con los aniones y optimiza el transporte iónico, fortaleciendo la funcionalidad de las membranas en aplicaciones como la electrodiálisis.

Adicionalmente, Zhang et al. (2024) observaron que la relación (ratio) entre absorción de agua y tasa de hinchamiento (swelling rate) en membranas de intercambio aniónico puede ser una métrica clave para evaluar el balance entre hidratación y estabilidad estructural. Según su análisis, un índice elevado muestra una capacidad mejorada para incorporar agua sin comprometer la integridad mecánica. Este enfoque complementa la observación de que la absorción de agua tras ED no solo mejora la hidratación, sino también refuerza la funcionalidad y estabilidad de la membrana bajo condiciones operativas exigentes.

b) Angulo de contacto

El ángulo de contacto permite evaluar las propiedades superficiales de la membrana, las cuales influyen directamente en su capacidad de transporte iónico. En este análisis, se comparó el ángulo de contacto de la membrana aniónica previo y post al proceso de electrodiálisis para identificar cambios asociados a su operación.

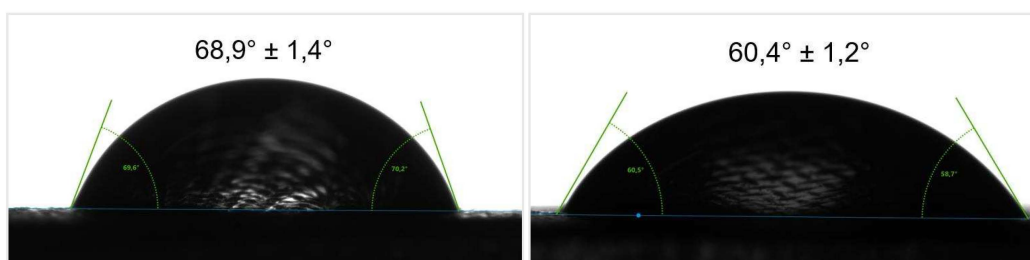


Figura 10. Angulo de contacto de la membrana Pre-ED (izquierda) y Post-ED (derecha) a 25°C y 1 atm.

Los resultados reflejan una disminución en el ángulo de contacto de la membrana tras la electrodiálisis, con una reducción de 8,5°, lo que indica un aumento en la hidrofiliidad de la superficie. Este cambio sugiere que la membrana en estado Post-ED presenta condiciones más favorables para la interacción con moléculas de agua.

Este comportamiento se correlaciona directamente con el incremento en la absorción de agua en el estado Post-ED, que alcanza hasta un 26% tras 48 horas, y con una mejora en la capacidad de intercambio iónico (IEC). Wei et al. (2022) reportaron que ángulos de contacto más bajos en membranas funcionalizadas están directamente asociados con mayores tasas de absorción de agua y con la formación de canales de conducción iónica más eficientes. Estos autores destacan que la interacción entre la membrana y el agua promueve un transporte iónico más efectivo gracias a la mejora en las propiedades hidrofílicas de la superficie.



De manera complementaria, Jiang & Ladewig (2022) observaron que la funcionalización química de las membranas influye significativamente en la relación entre el ángulo de contacto y la absorción de agua. Según el análisis, las estructuras químicas específicas pueden inducir un comportamiento más hidrofílico sin comprometer la estabilidad estructural, garantizando así un desempeño constante en condiciones de operación.

Por lo tanto, los resultados observados son congruentes con investigaciones previas, que destacan cómo una superficie más hidrofílica mejora la absorción de agua y favorece la funcionalidad de las membranas en aplicaciones de transporte iónico.

c) Espectroscopía FTIR

La espectroscopía FTIR permite identificar cambios químicos en la membrana que afectan su funcionalidad y capacidad de transporte iónico. A continuación, se muestran los resultados al comparar los espectros de la membrana Pre-ED y Post-ED.

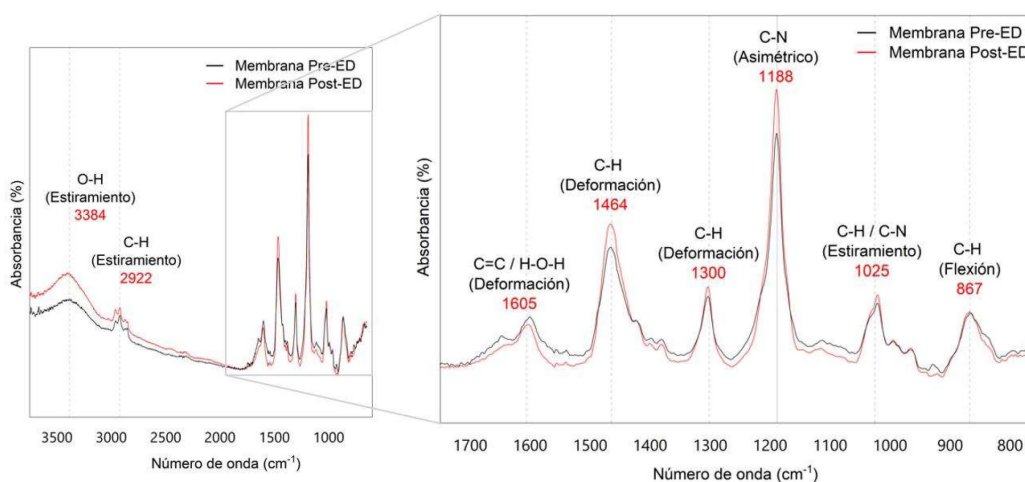


Figura 11. Espectros FTIR de la membrana Pre-ED y Post-ED.

El espectro FTIR de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 refleja bandas clave relacionadas con su composición química y funcionalización, mostrando interacciones diferenciadas con aniones Cl^- y Br^- tras el proceso de electrodiálisis (ED). De este espectro podemos analizar:

En el estado Post-ED, las bandas en 929 cm^{-1} (C-H en anillos poliméricos) y 867 cm^{-1} (C-H en anillos aromáticos) muestran ligeros incrementos en intensidad, lo que refleja ajustes conformacionales en la estructura polimérica de la membrana. Ezzeldin et al. (2010) reportaron bandas en 891 cm^{-1} y 859 cm^{-1} , asociadas a grupos cuaternarios de amonio introducidos mediante la funcionalización de una matriz basada en vinilbencilo y divinilbenceno. Estas bandas se atribuyen a la interacción de los grupos funcionales con aniones, lo que afecta la densidad electrónica en la matriz polimérica. En este caso, el anión Br^- , presente como contraión de fábrica en la membrana, posee un mayor radio iónico (195 pm) y una nube electrónica más polarizable que Cl^- (182 pm). Estas características podrían inducir ajustes estructurales más significativos en los anillos aromáticos de la membrana, generando distorsiones conformacionales que explicarían el incremento observado en la intensidad de estas bandas.



Las bandas de 1188 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} presentan una disminución de intensidad, lo que indica saturación parcial de los sitios activos de la membrana. Xu et al. (2023) reportaron bandas cercanas a 1185 cm^{-1} , asociadas a estiramientos de enlaces C-N en grupos funcionales cuaternarios, específicamente pirrolidinio, presentes en membranas de intercambio aniónico. Los autores explican que, en condiciones de polarización eléctrica, los aniones del medio como Cl^- y OH^- interactúan con los grupos funcionales debido a la carga positiva de estos sitios activos, lo que provoca una saturación parcial de los enlaces C-N y debilita su vibración característica en el espectro FTIR. La disminución observada en la banda de 1188 cm^{-1} refleja una mayor ocupación de los sitios activos por aniones como Cl^- y, posiblemente, Br^- , durante el proceso ED, reduciendo la disponibilidad de los enlaces funcionales para nuevas interacciones.

Las bandas en 1381 cm^{-1} y 1112 cm^{-1} (Ver Anexo E) presentan una disminución en intensidad, lo que sugiere reorganización estructural en la membrana tras el proceso de ED. Khan et al. (2022) reportaron que bandas cercanas a 1190 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} están asociadas a estiramientos de enlaces C-O-C en anillos aromáticos y C-N en grupos funcionales cuaternarios, respectivamente, tras procesos de funcionalización con trimetilamina (TMA). La disminución en 1112 cm^{-1} podría deberse a interacciones de aniones como Cl^- con los grupos funcionales de la membrana, saturando los sitios activos y afectando la capacidad de los enlaces funcionales para nuevas interacciones.

La región de 1605 cm^{-1} – 1648 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones C=C y H-O-H, presenta una disminución tras el proceso de ED, lo que sugiere interacciones predominantes de Br^- y Cl^- con los sitios activos de la membrana. Jingfeng Li et al. (2022) reportaron bandas cercanas a 1608 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones de estiramiento de C=C en anillos aromáticos en membranas funcionalizadas. Según los autores, estas vibraciones son sensibles al grado de cuaternización y pueden debilitarse debido a interacciones químicas entre los sitios activos y las especies presentes en la solución. La disminución en esta región en el estado Post-ED puede interpretarse como una alteración en la estructura electrónica de los anillos aromáticos, causada por las interacciones con aniones durante el proceso ED, lo que sugiere un impacto directo en la estabilidad estructural de la membrana.

Finalmente, en las bandas de 2922 cm^{-1} y 3384 cm^{-1} , relacionadas con estiramientos O-H y C-H, se observan incrementos de intensidad, lo que indica mayor orden en las cadenas alifáticas y un aumento en la hidratación estructural de la membrana, respectivamente. Jeong et al. (2015) identificaron bandas cercanas a 3400 cm^{-1} como vibraciones de estiramiento de grupos O-H, generados durante la apertura de anillos epoxi en la funcionalización de la membrana con grupos cuaternarios, señalando que este proceso favorece la capacidad de hidratación y contribuye a la estabilidad estructural de la matriz polimérica. El aumento observado en la intensidad de estas bandas en el estado Post-ED se interpreta como una mayor retención de agua en la membrana, lo que sugiere una reorganización estructural y una distribución más uniforme de los grupos funcionales, mejorando así la estabilidad y funcionalidad de la membrana tras el proceso de ED.



d) Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Energía (SEM-eds)

El análisis SEM-EDS permite identificar cambios morfológicos y en la composición elemental de la membrana tras su activación y uso, revelando alteraciones clave que afectan su desempeño.

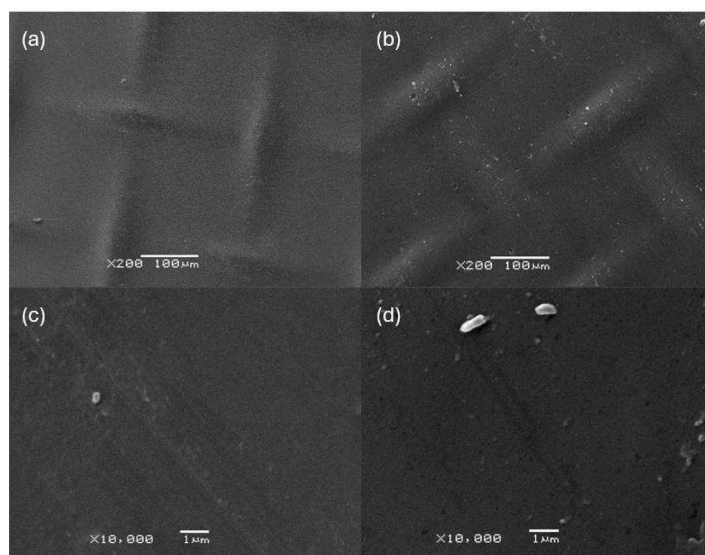


Figura 12. Imágenes SEM de una membrana aniónica: comparación entre Pre-ED (a, c) y Post-ED (b, d), a diferentes aumentos.

En la Figura 12a y 12b, se observa que la membrana activada (Pre-ED) presenta una superficie homogénea y estructurada. Por otro lado, la membrana usada (Post-ED) exhibe irregularidades y acumulación de partículas, posiblemente sales o subproductos del proceso de electrodiálisis, lo que indica un problema operativo a largo plazo. Estas diferencias visuales sugieren el impacto del uso prolongado sobre la estructura superficial de la membrana. A mayores aumentos, la membrana activada (Figura 12c) muestra una superficie uniforme y sin obstrucciones significativas. En contraste, la membrana usada (Figura 12d) presenta acumulación de partículas adheridas, posiblemente derivadas de las condiciones de operación del sistema. Estas partículas podrían bloquear sitios activos de intercambio iónico, limitando la funcionalidad de la membrana y contribuyendo al aumento de la resistencia interna del sistema.

Según Lee et al. (2024), el deterioro de las membranas en sistemas electroquímicos se caracteriza por la acumulación de incrustaciones y alteraciones superficiales, atribuibles a la interacción de iones como Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y Mg^{+2} con los grupos funcionales de la membrana. Los autores analizaron el comportamiento de las membranas bajo gradientes osmóticos y eléctricos en condiciones de salinidad elevada, estudiando específicamente estos iones debido a su relevancia en sistemas con flujos complejos y concentraciones variables. Estas interacciones generan depósitos y pérdida de homogeneidad en la superficie, lo que afecta la capacidad de transporte iónico y aumenta la resistencia interna del sistema, mostrando cómo las condiciones prolongadas intensifican este fenómeno. Esto refuerza las observaciones realizadas en la membrana usada, donde la acumulación de partículas y las alteraciones estructurales



identificadas podrían ser resultado de interacciones similares bajo las condiciones de operación prolongada del sistema de electrodiálisis.

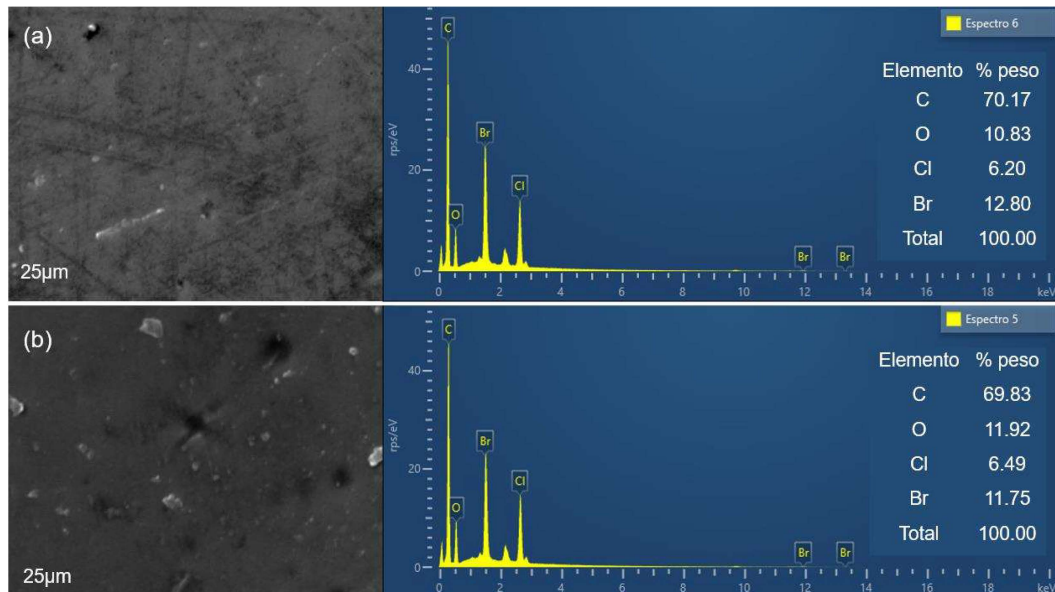


Figura 13. Análisis EDS de la membrana Pre-ED (a) y Post-ED (b).

El análisis EDS revela cambios importantes en la composición elemental de la membrana tras el proceso de electrodiálisis, como se observa en la Figura 13. En el estado Pre-ED (a), el contenido de los elementos principales es de 70,17% de carbono (C), 10,83% de oxígeno (O), 6,20% de cloro (Cl) y 12,80% de bromo (Br). Estos resultados reflejan que, previo a la electrodiálisis, la presencia de bromo en la membrana es significativa, lo que indica una posible limitación en el pretratamiento inicial que busca sustituir este anión. La presencia residual de Br^- en este estado inicial puede influir en los procesos de transporte iónico y en la eficiencia global del sistema.

En el estado Post-ED (b), se observa un incremento en el oxígeno (+1,09%) y ligeras variaciones en los contenidos de cloro (+0,29%) y bromo (-1,05%). Estos cambios sugieren una acumulación de oxígeno, posiblemente debido al atrapamiento de agua o la formación de grupos funcionales oxigenados durante el uso prolongado, como lo han señalado Lee et al. (2024) en estudios similares. Aunque el cloro presenta un leve aumento, la persistencia de Br^- en los sitios activos de la membrana evidencia que el pretratamiento inicial no fue completamente efectivo para su eliminación.

La especiación química del ion bromuro indica que, bajo condiciones ácidas como las generadas por la presencia de HCl, permanece mayoritariamente como ion bromuro (Ver Anexo F). Este entorno favorece su desplazamiento parcial desde los sitios activos de la membrana hacia la solución, lo que explica la leve disminución observada en el contenido de bromo en el estado Post-ED. Aunque el Br^- no es transportado en este sistema, estas condiciones podrían estar contribuyendo a su liberación desde la matriz de la membrana, afectando indirectamente la composición química del material y la interacción entre los aniones Cl^- y los sitios activos.

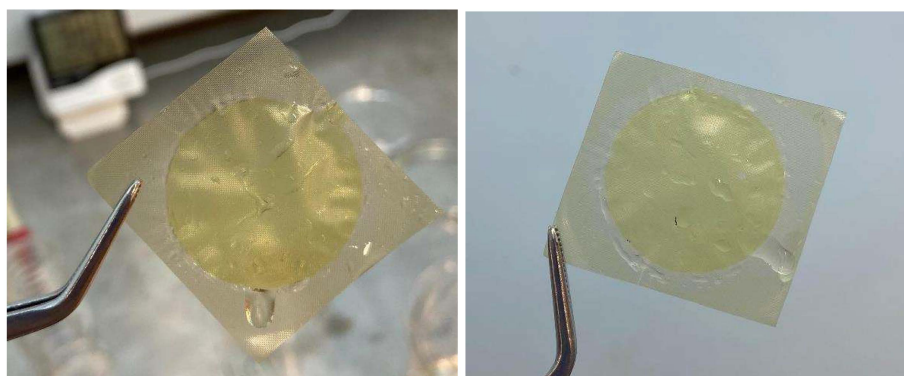


Figura 14. Estado físico de la membrana Post-ED.

Al finalizar cada prueba de electrodiálisis, se evidenció una coloración amarilla localizada en la superficie de intercambio iónico de la membrana (Figura 14). Este fenómeno puede estar relacionado con la retención residual de Br^- , cuyas propiedades, como su mayor tamaño y polarizabilidad en comparación con el Cl^- , dificultan su desplazamiento completo durante el pretratamiento. La interacción prolongada del ion bromuro residual con las condiciones ácidas del sistema también podría contribuir a modificaciones químicas en la membrana, reflejadas en esta coloración amarilla. Este comportamiento destaca la necesidad de ajustar las condiciones iniciales del proceso para optimizar la sustitución de Br^- por Cl^- y mejorar la eficiencia del intercambio iónico. Asimismo, estas condiciones también podrían estar contribuyendo a cambios químicos observados en la membrana, lo que afecta tanto su funcionalidad como su estabilidad estructural.

El pretratamiento de soluciones con resinas de intercambio iónico específicas para bromuro (Br^-) es una estrategia eficaz que puede implementarse como una etapa complementaria a la ED con recirculación total de la solución. Este enfoque reduce la presencia residual de Br^- , disminuyendo la competencia con el cloruro (Cl^-) en los sitios activos de la membrana y optimizando su funcionalidad. Rando (2011) reportó la efectividad de la resina magnética MIEX® para la reducción de aniones específicos, como el bromuro, en soluciones acuosas. Su estudio demostró que esta tecnología mejora significativamente la eliminación de Br^- y facilita su compatibilidad con procesos posteriores, como la electrodiálisis. Además, destacó que las resinas magnéticas pueden integrarse como un pretratamiento para reforzar la disponibilidad de los sitios activos de la membrana y reducir interferencias aniónicas.

e) Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para estudiar las propiedades térmicas de la membrana, evaluando su estabilidad y los cambios asociados a su comportamiento frente a la temperatura. Este enfoque permitió identificar posibles modificaciones en sus características físicas y químicas derivadas de los procesos electroquímicos a los que fue sometida.

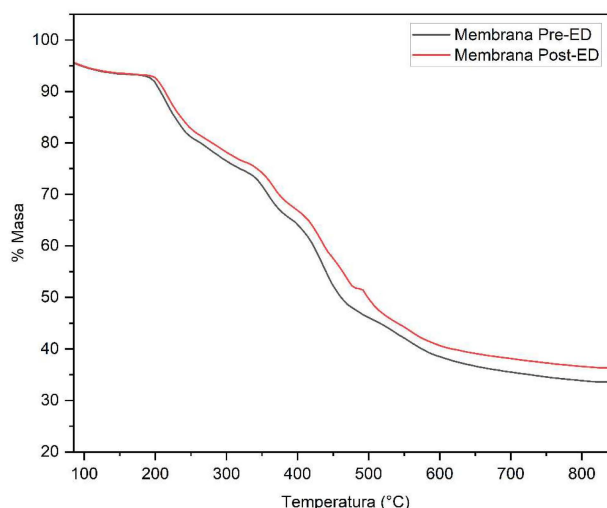


Figura 15. Pérdida de masa acumulada en función de la temperatura para las membranas Pre-ED y Post-ED.

El análisis térmico (TGA) de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 muestra un comportamiento térmico que comparte características clave con las membranas de intercambio aniónico basadas en poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno éter), también conocido como PPO, descritas por Sharma et al. (2018), quienes identifican tres etapas principales de degradación térmica en estas membranas: desorción de agua, desaminación y oxidación térmica.

Primera etapa (160 – 240 °C): Tanto la membrana evaluada como las de Sharma et al. (2018) muestran una pérdida inicial de masa asociada a la eliminación de agua adsorbida en los sitios funcionales. En este rango, las pérdidas acumuladas observadas en TGA son similares entre Pre-ED (~11,93%) y Post-ED (~11,92%), lo que sugiere que el proceso de ED no afecta significativamente la hidratación inicial de la membrana. Este comportamiento es consistente con las propiedades de hidratación observadas en el FTIR, particularmente en la banda 3384 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento O-H, y la banda 1648 cm^{-1} , asociada con deformaciones H-O-H y C=C. La estabilidad en esta etapa inicial refleja una capacidad robusta de la membrana para retener agua funcionalmente adsorbida.

Segunda etapa (300 – 400 °C): En este intervalo, se produce la descomposición de los grupos funcionales activos, como los amonios cuaternarios que conforman la capa funcional de la membrana. La pérdida de masa observada es ligeramente menor en la membrana Post-ED (~8,67%) en comparación con la Pre-ED (~9,23%), lo que sugiere una mejora en la estabilidad térmica de los grupos funcionales tras el proceso de electrodiálisis. Esta mejora podría estar relacionada con cambios en la composición elemental de la membrana Post-ED, como el aumento de cloro (+0,29%) y la disminución de bromo (-1,05%), los cuales reflejan una redistribución parcial de los sitios activos funcionales. Según Luo et al. (2010), las membranas en forma Cl^- presentan temperaturas iniciales de descomposición (IDT) más altas (200 – 290 °C) en comparación con las membranas en forma Br^- (185,8 – 202,6 °C), debido a la mayor estabilidad térmica de los grupos funcionales asociados al Cl^- . Este ajuste en la composición podría haber contribuido a fortalecer las interacciones poliméricas, reduciendo defectos y mejorando la estabilidad térmica en este rango de degradación.



Tercera etapa (>400 °C): En esta etapa, ocurre la degradación del esqueleto polimérico. Los resultados de TGA muestran que la membrana Post-ED exhibe una menor pérdida acumulada (~15,89%) en comparación con la Pre-ED (~16,76%), indicando que el proceso de electrodiálisis podría haber contribuido a una mayor estabilidad estructural del polímero base. Este rango es típico de membranas que integran capas funcionales con polímeros resistentes, como polisulfona o poliamida.

El contenido residual (~35%) observado tras la degradación térmica respalda la hipótesis de que la Fumasep FAA-3PK-75 combina materiales funcionales para intercambio iónico con polímeros estructurales que le otorgan resistencia térmica y mecánica. Aunque no se dispone de referencias específicas para esta membrana, su comportamiento es coherente con membranas de composición mixta utilizadas en aplicaciones industriales de separación iónica.

4.1.2 Caracterización electroquímica del sistema

Se evaluó el comportamiento electroquímico de la membrana aniónica bajo 30 A/m², 3 horas de operación y concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M, comparando su desempeño en los estados Pre-ED y Post-ED.

a) Cronopotenciometría

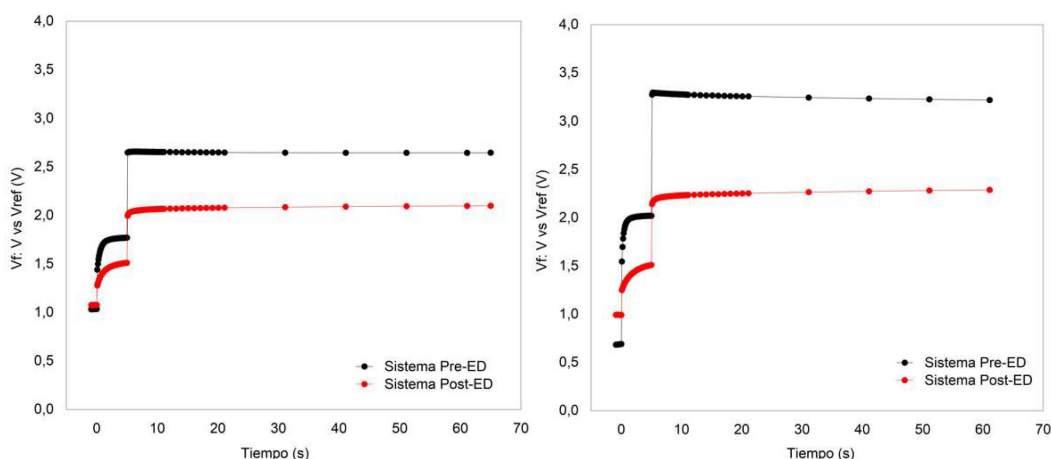


Figura 16. Cronopotenciometría Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl.

Las curvas cronopotenciométricas evidencian una disminución significativa en el voltaje estacionario tras el proceso electroquímico. Para una concentración de 0,028 M, el sistema Pre-ED muestra un voltaje estacionario de 3,25 V, mientras que el Post-ED alcanza 2,10 V, lo que representa una reducción del 35%. En el caso de 0,018 M, el sistema Pre-ED registra 2,65 V frente a 2,24 V en el Post-ED, con una disminución más moderada del 15%. Además, el tiempo necesario para alcanzar la región estacionaria se reduce ligeramente en el sistema Post-ED para ambas concentraciones, indicando una mejora en la eficiencia del transporte iónico y una menor polarización. Estas diferencias optimizan el comportamiento electroquímico de la membrana Post-ED, especialmente a mayores concentraciones iniciales, donde las reducciones en el voltaje estacionario son más marcadas.

b) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para modelar el comportamiento electroquímico observado en los gráficos de Nyquist, se propuso un circuito equivalente, representado en la Figura 17. Este circuito incluye resistencias que corresponden al contraelectrodo (R_{E1}), la solución de LiCl (R_{S2}), la membrana (R_M), la solución de HCl (R_{S1}) y el electrodo de trabajo (R_{E2}). Los elementos de fase constante modelan el comportamiento no ideal de las interfaces, asociándose al almacenamiento de carga en condiciones reales, mientras que los elementos de Warburg representan la difusión iónica, clave para el transporte a través de la membrana y las soluciones.

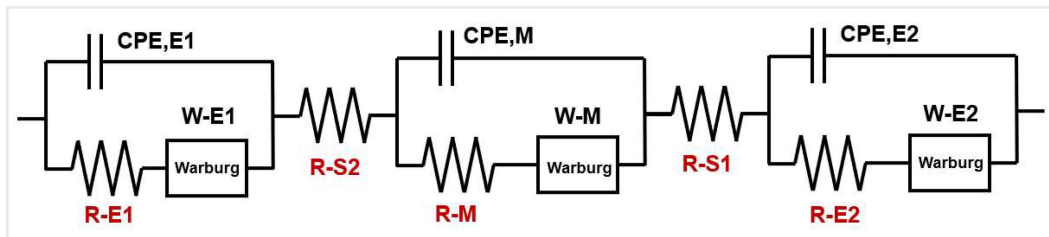


Figura 17. Circuito equivalente propuesto.

Choi et al. (2020) presentan un modelo de circuito equivalente para baterías de iones de litio, desglosando las contribuciones de cada componente mediante resistencias, elementos de fase constante (CPE) y elementos de Warburg. Este modelo representa el ánodo, la interfase de estado sólido (SEI), electrolito, separador y cátodo mediante combinaciones de estos elementos, capturando fenómenos de transferencia de carga, almacenamiento no ideal y difusión iónica.

Kim et al. (2022) proponen un modelo de circuito equivalente para sistemas de electrólisis PEM, que descompone las contribuciones de electrodos y membrana mediante resistencias y CPE. El CPE modela la capacitancia no ideal de las interfaces electrodo-solución y membrana-solución, mientras que las resistencias representan las pérdidas asociadas. Este enfoque permite capturar con precisión la transferencia de carga y el transporte iónico, aplicable a procesos como la electrodiálisis, donde las interfaces y materiales son no ideales.

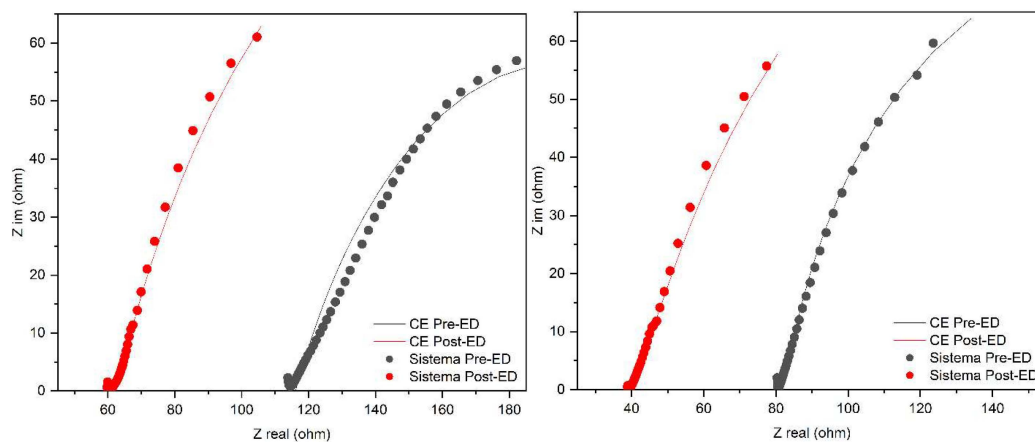


Figura 18. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl.



En los gráficos de Nyquist, se observa que ambas concentraciones iniciales muestran una disminución de la resistencia óhmica tras la electrodiálisis. Para 0,018 M, la resistencia se reduce de 115 Ω a 61 Ω (una reducción del 47%), mientras que, para 0,028 M, la resistencia baja de 80 Ω a 41 Ω (una reducción cercana al 49%). Estas reducciones son similares, indicando que el proceso de electrodiálisis es igualmente eficiente en términos relativos para ambas concentraciones. Sin embargo, la menor resistencia final de 0,028 M (41 Ω) en comparación con 0,018 M (61 Ω) sugiere una mayor conductividad en la solución más concentrada tras el proceso. Esto puede atribuirse a la mayor cantidad inicial de especies iónicas disponibles en 0,028 M, que facilita un transporte iónico más eficiente.

Tabla 2. Variaciones de las resistencias del circuito equivalente antes y después de la electrodiálisis para concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M.

| Resistencias | 0,018 M | 0,018 M | 0,028 M | 0,028 M |
|--------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | Pre-ED (Ω) | Post-ED (Ω) | Pre-ED (Ω) | Post-ED (Ω) |
| R_{E1} | 40,43 | 55,20 | 51,43 | 51,43 |
| R_M | 900,0e-3 | 3,100 | 1,2 | 4,20 |
| R_{E2} | 123,2 | 201,2 | 143,2 | 183,2 |
| R_{S2} | 22,27 | 30,50 | 15,70 | 19,50 |
| R_{S1} | 92,89 | 30,00 | 65,50 | 20,00 |
| R_{total} | 279,69 | 320,9 | 277,03 | 278,33 |

En términos cuantitativos, la resistencia total (R_{total}) aumenta en ambas concentraciones: +41,21 Ω para 0,018 M y +1,30 Ω para 0,028 M. Este incremento más pronunciado en 0,018 M sugiere mayores limitaciones internas en el sistema menos concentrado. La resistencia de la membrana (R_M) experimenta un incremento significativo en ambas concentraciones (+2,2 Ω en 0,018 M y +3,0 Ω en 0,028 M), lo que indica posibles acumulaciones de especies o alteraciones estructurales que dificultan el transporte iónico. Por otro lado, la resistencia de la solución de HCl (R_{S1}) disminuye considerablemente tras la electrodiálisis: -62,89 Ω en 0,018 M y -45,50 Ω en 0,028 M. Este comportamiento refleja un aumento en la conductividad debido al enriquecimiento de iones en esta solución.

La resistencia del contraelectrodo (R_{E1}) aumenta moderadamente en 0,018 M (+14,77 Ω) mientras que permanece constante en 0,028 M, lo que podría estar relacionado con una mayor polarización o degradación en la solución menos concentrada. En cuanto a la solución de LiCl (R_{S2}), las variaciones son menores, con incrementos de +8,23 Ω en 0,018 M y +3,80 Ω en 0,028 M, lo que refleja una reducción de iones disponibles en el proceso.

La resistencia del electrodo de trabajo (R_{E2}) muestra un aumento tras la electrodiálisis en ambas concentraciones: +78,0 Ω para 0,018 M y +40,0 Ω para 0,028 M. Este incremento, más pronunciado en 0,018 M, sugiere una mayor acumulación de especies en la superficie del electrodo, lo que genera un proceso de pasivación, es decir, la formación de una capa de productos de reacción o especies transportadas desde la solución receptora que actúa como barrera, dificultando la transferencia de carga y aumentando la resistencia. En contraste, el



aumento más moderado en 0,028 M refleja un transporte iónico más eficiente que reduce estos efectos, favoreciendo una mejor interacción electroquímica en la interfase electrodo-solución.

El Nady et al. (2022) destacan que las resistencias internas en sistemas electroquímicos dependen en gran medida de la estructura y composición del material del electrodo. Señalan que una red porosa y una alta superficie específica no solo mejoran la difusión de iones, sino que también reducen significativamente las resistencias óhmicas. Asimismo, la integración de materiales conductores, como el polipirrol y el óxido de níquel, en matrices compuestas crea más sitios redox activos, disminuyendo la resistencia a la transferencia de carga. Este enfoque resulta relevante para interpretar las reducciones observadas en las resistencias óhmicas y totales del sistema Post-ED, ya que las modificaciones estructurales y electroquímicas en la membrana y la solución podrían inducir efectos análogos, favoreciendo una interacción electroquímica más eficiente y una mayor movilidad iónica.

Zhao et al. (2018) demostraron que los compuestos de azufre en electrolitos mejoran notablemente la estabilidad interfacial y reducen las resistencias de transferencia de carga mediante la formación de películas conductoras en las superficies de los electrodos, favoreciendo un transporte iónico más eficiente. De manera análoga, en el sistema Post-ED, las propiedades del cloro, como su alta afinidad iónica y su capacidad para interactuar de manera específica con las superficies activas de la membrana, han podido contribuir a disminuir las barreras de transferencia iónica, facilitando su movilidad a través de la membrana con mayor eficiencia. Estos resultados resaltan cómo las modificaciones químicas y estructurales inducidas en la membrana tras la electrodiálisis potencian el transporte selectivo de Cl^- hacia la solución de HCl, optimizando la dinámica electroquímica y mejorando el desempeño global del sistema.

En resumen, las mayores variaciones en 0,018 M reflejan las limitaciones del sistema menos concentrado, con mayores resistencias internas y efectos de pasivación en el electrodo de trabajo. En contraste, 0,028 M presenta resistencias más bajas, evidenciando una mayor eficiencia electroquímica y mejor transporte iónico tras la electrodiálisis.

c) Voltametría cíclica

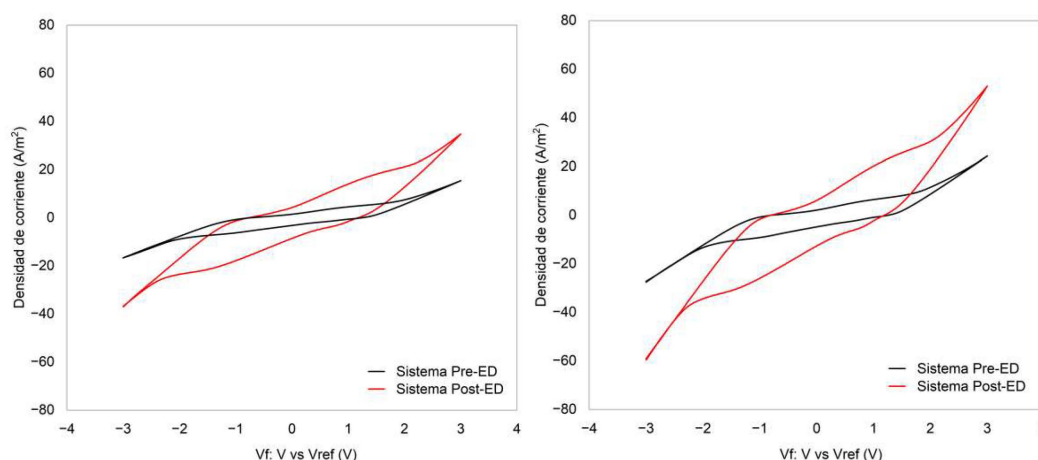


Figura 19. Voltametría cíclica Pre-ED y Post-ED para concentración inicial de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl.



En la Figura 19, se puede observar que, para 0,018 M, el área negativa aumenta de -130,6 mC a -270 mC, lo que representa un incremento del 106%, mientras que, para 0,028 M, el área crece de -224,5 mC a -489 mC, con un aumento del 118%. Este aumento en el área negativa indica que, tras la electrodiálisis, hay una mayor cantidad de especies electroactivas disponibles para participar en las reacciones de reducción en el ánodo. Aunque el cambio relativo es comparable entre ambas concentraciones, la solución más concentrada (0,028 M) alcanza un valor absoluto más negativo (-489 mC) que la solución diluida (-270 mC). Esto sugiere que la concentración inicial influye significativamente en la capacidad del sistema para intercambiar carga, siendo más eficiente en soluciones más concentradas debido a la mayor disponibilidad de iones.

El análisis de las derivadas de las curvas de voltametría cíclica permite identificar con mayor claridad los picos redox principales y las regiones donde ocurren cambios significativos en la transferencia de carga (Ver Anexo I). En el sistema de 0,028 M, los picos redox principales, asociados a la reducción del agua (-0,83 V), la reducción del ion hidronio (0,00 V) y la oxidación del cloruro (1,36 V), se desplazan tras la electrodiálisis. En Pre-ED, se identifican picos cercanos a -1,35 V y 1,23 V, mientras que en Post-ED se observan valores desplazados hacia -1,74 V y 1,68 V, lo que refleja un aumento en los sobrepotenciales debido a una mayor resistencia interna, acumulación de iones y modificaciones en la interfase membrana-solución.

En el caso del sistema de 0,018 M, se observa un comportamiento similar, aunque con mayores desplazamientos hacia sobrepotenciales, como picos redox principales en Pre-ED alrededor de -1,28 V y 1,19 V, que tras la electrodiálisis se mueven hacia -1,78 V y 1,69 V. Este desplazamiento más pronunciado refleja una menor eficiencia en la transferencia de carga, atribuible a la menor concentración inicial de iones. Las reacciones intermedias presentan valores más cercanos a las redox principales, como 0,32 V y 0,43 V en Pre-ED, desplazándose a 0,57 V y 0,51 V en Post-ED, lo que indica que la dinámica electroquímica está menos influenciada por procesos secundarios debido a la menor acumulación de especies electroactivas tras la electrodiálisis. Los desplazamientos de los picos redox reflejan cambios en la resistencia interna y en las barreras de transferencia de carga, lo que sugiere alteraciones en las propiedades electroquímicas y la dinámica iónica del sistema. Este comportamiento es consistente con lo descrito por Elgrishi et al. (2018), quienes explican que los cambios en los picos redox están relacionados con la transferencia electrónica en la interfaz electrodo-solución, donde los iones interactúan directamente con las superficies activas del electrodo. Estas interacciones afectan la energía requerida para las reacciones redox, alterando la posición y la intensidad de los picos redox. Además, los autores destacan que estas variaciones están influenciadas por la formación de capas interfaciales, donde las especies cargadas se organizan cerca del electrodo, modificando las propiedades electroquímicas y la dinámica de las reacciones que ocurren en esta región clave.

La comparación entre ambos sistemas destaca que la solución de 0,028 M presenta una mayor eficiencia electroquímica y una mayor complejidad en las reacciones redox, atribuible a la mayor disponibilidad inicial de iones. Esto se refleja no solo en los desplazamientos menos extremos de los picos redox principales, sino también en una mayor participación de reacciones secundarias. En cambio, la solución de 0,018 M, con sus mayores sobrepotenciales y dinámica más simple,



evidencia las limitaciones de una menor concentración inicial en la capacidad de transferencia de carga y la actividad electroquímica. Este análisis subraya cómo la concentración inicial afecta tanto los procesos redox principales como los secundarios, siendo más favorable un entorno con mayor concentración iónica inicial para optimizar la eficiencia del sistema.

4.2 Evaluación del rendimiento del sistema

a) Tasa de migración

La tasa de migración representa la efectividad del transporte de iónico de iones cloruro (Cl^-) hacia el ánodo, proporcionando una medida clave de la eficiencia del sistema.

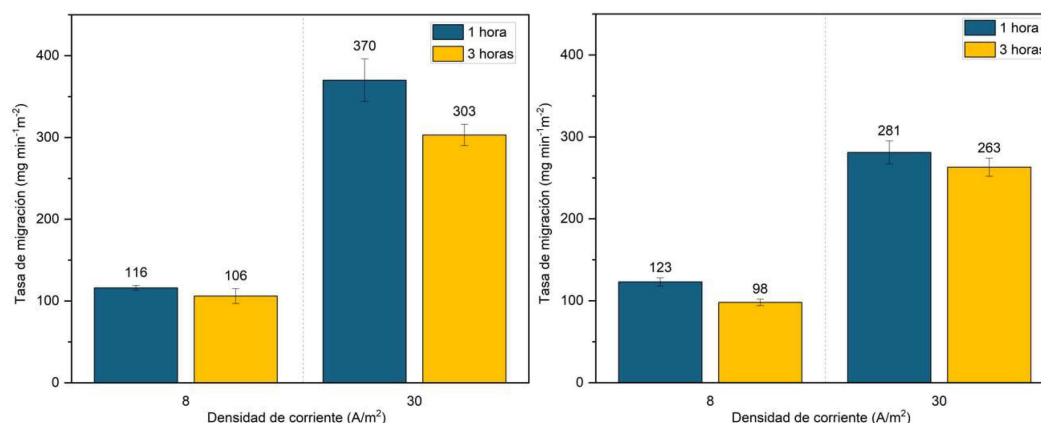


Figura 20. Tasa de migración de iones cloruro (Cl^-) para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha), a diferentes densidades de corriente y tiempos de operación.

En la Figura 20, se observa que a bajas densidades de corriente (8 A/m^2) la tasa de migración es limitada, alcanzando $116 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ para $0,018 \text{ M}$ y $123 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ para $0,028 \text{ M}$ luego de una hora de operación. Al aumentar el tiempo de trabajo a 3 horas, se muestra una disminución de las tasas a $106 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ y $98 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$, respectivamente, lo cual se explica por la baja intensidad que presenta el campo eléctrico para contrarrestar las resistencias internas del sistema. A altas densidades de corriente (30 A/m^2) la tasa de migración alcanza los $370 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ para $0,018 \text{ M}$ y $281 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ para $0,028 \text{ M}$ tras 1 hora. Sin embargo, luego de 3 horas de electrodiálisis, estas tasas disminuyen a $303 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$ y $263 \text{ (mg min}^{-1}\text{m}^{-2}\text{)}$. Este fenómeno se puede atribuir a una polarización de la membrana, proceso en el que se acumulan especies iónicas en las interfaces de la membrana, dificultando el paso de los iones e incrementando la resistencia interna del sistema.

La concentración de $0,018 \text{ M}$ muestra un mejor desempeño a altas densidades de corriente debido a la menor formación de pares iónicos Li^+/Cl^- , lo que favorece la movilidad de los cloruros. En soluciones menos saturadas, las propiedades de la membrana aniónica reducen la saturación y polarización, aumentando la tasa de migración. Por su parte, el Br^- en la membrana, con mayor radio iónico y grado de hidratación que el Cl^- , compite por los sitios activos, limitando la movilidad de Cl^- y disminuyendo la eficiencia del sistema. Zhao et al. (2021) observaron un fenómeno similar con cationes como Na^+ y Li^+ , donde los iones con mayor radio e hidratación presentaron una menor tasa de migración, intensificando la competencia en los sitios activos de intercambio iónico.



Este efecto resalta cómo las propiedades físico-químicas de los iones pueden influir significativamente en el transporte iónico y la eficiencia del proceso

De manera complementaria, Ye et al. (2015) identificaron que, en procesos de BMED para la generación de NaOH y HCl a partir de soluciones de NaCl, las altas densidades de corriente promovían la difusión inversa de Cl^- hacia compartimentos no deseados, reduciendo la eficiencia de corriente y la pureza del producto. Este fenómeno, atribuido a gradientes de concentración y resistencia interna, es comparable a la polarización observada en el presente estudio, donde membranas con alta capacidad de intercambio iónico y baja resistencia son esenciales para mitigar estas pérdidas y mejorar la eficiencia del proceso.

b) Tasa de supervivencia

La tasa de supervivencia mide el porcentaje de iones cloruro (Cl^-) que permanecen en el cátodo sin migrar al ánodo posterior a la electrodiálisis.

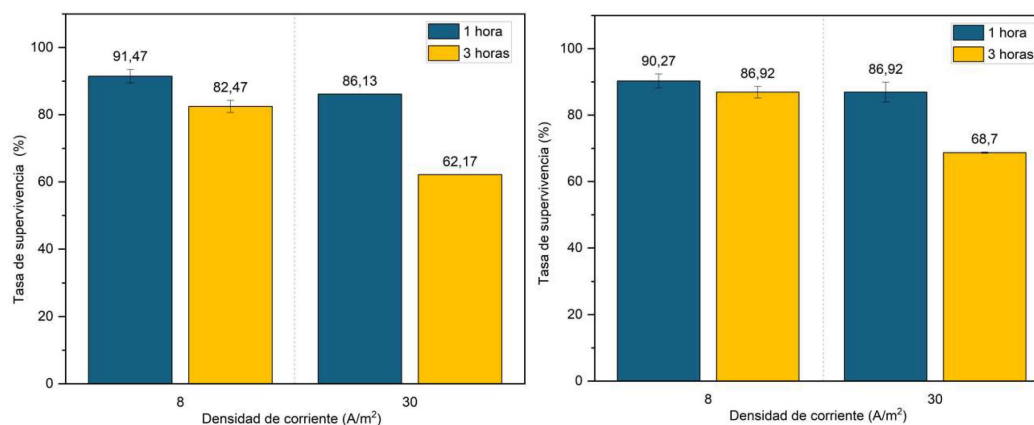


Figura 21. Tasa de supervivencia de ion cloruro (Cl^-) para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo.

En la Figura 21, se observa que a una densidad de corriente baja (8 A/m^2), las tasas de supervivencia son altas, con valores de 91,47% y 90,27% para 0,018 M y 0,028 M posterior a una hora de operación, respectivamente. Sin embargo, después de 3 horas, estas tasas disminuyen ligeramente a 82,47% y 86,92%, lo que indica un transporte limitado de cloruros debido al bajo campo eléctrico generado. A una densidad de corriente alta (30 A/m^2), las tasas de supervivencia disminuyen considerablemente tras 3 horas, registrándose valores de 62,17% para 0,018 M y 68,7% para 0,028 M. Este comportamiento refleja un transporte más eficiente de cloruros hacia el ánodo, impulsado por el campo eléctrico intenso. Las bajas tasas de supervivencia indican que los cloruros están migrando efectivamente hacia el compartimento en estudio, reduciendo las pérdidas y mejorando la eficiencia del sistema.

La concentración de 0,018 M favorece un transporte más eficiente por su menor formación de pares iónicos, reduciendo la resistencia y facilitando la migración de cloruros. Esta tendencia es coherente con los resultados de la tasa de migración, donde 0,018 M mostró valores más altos y consistentes, reflejando un desempeño superior en el transporte iónico.



c) Eficiencia de corriente

La eficiencia de corriente indica el porcentaje de la corriente eléctrica aplicada que se emplea específicamente en el transporte de iones cloruro hacia el ánodo. Este parámetro permite evaluar cómo el sistema utiliza la energía eléctrica de manera efectiva.

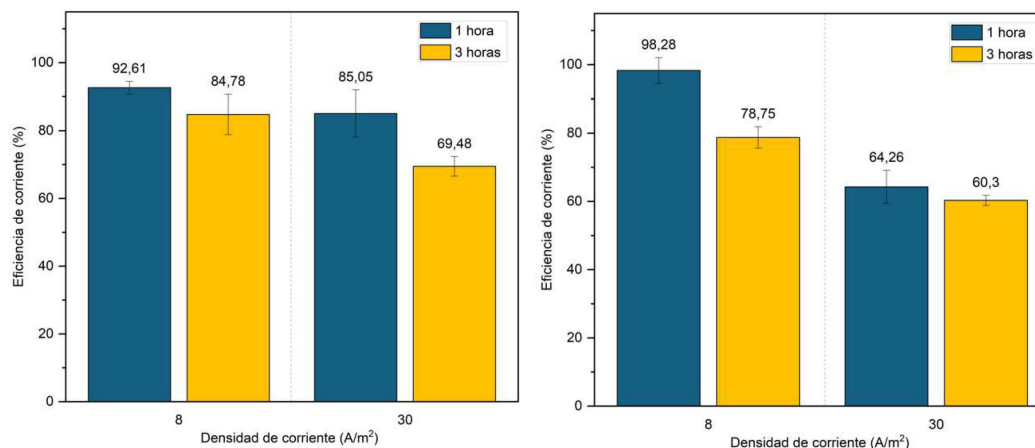


Figura 22. Eficiencia de corriente para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo.

En la Figura 22, se observa que, a una densidad de corriente baja (8 A/m^2), la eficiencia de corriente es alta, alcanzando 92,61% para 0,018 M y 98,28% para 0,028 M tras 1 hora. Aunque estos valores reflejan aparentemente un uso eficiente de la corriente, se encuentran influenciados por las condiciones específicas de baja densidad, tiempo reducido y limitada movilidad de los iones. A una densidad de corriente alta (30 A/m^2), la eficiencia de corriente disminuye a 69,48% para 0,018 M y 60,3% para 0,028 M tras 3 horas. A pesar de esta disminución, el sistema aprovecha la mayor densidad de corriente para movilizar de manera más eficiente los cloruros hacia el ánodo, mejorando tanto el transporte como la recuperación.

Las bajas densidades de corriente tienden a sobreestimar las eficiencias altas, lo que requiere un análisis integral considerando otros parámetros. En contraste, a mayores densidades, la eficiencia disminuye por pérdidas energéticas y resistencias internas; sin embargo, estas condiciones son clave para mejorar el transporte iónico y la recuperación, proporcionando una visión más realista del desempeño del sistema.

Zhao et al. (2020) estudiaron un sistema de electrodiálisis con membrana líquida en "sándwich" para la recuperación selectiva de Li^+ en salmueras con altas relaciones Mg^+/Li^+ , observando una disminución de la eficiencia de corriente de 98% a 62% tras 12 horas de operación. Este fenómeno fue atribuido a la migración de Mg^{+2} hacia el compartimento catódico y a la acumulación de especies no deseadas, lo que generó un aumento en la resistencia del sistema y reflejó un efecto de saturación de la membrana. Este comportamiento es comparable a los fenómenos de polarización y limitación del intercambio iónico observados en el presente estudio, donde tiempos prolongados de operación y altas densidades de corriente intensifican la acumulación de especies en las interfaces, disminuyendo la eficiencia del transporte iónico. Además, señalaron que optimizar la selectividad de la membrana y los parámetros operativos es crucial para minimizar estas pérdidas y mejorar la eficiencia de corriente del sistema.



d) Eficiencia de recuperación

La eficiencia de recuperación representa la proporción de iones cloruro (Cl^-) que han migrado y sido efectivamente transformados en HCl en el ánodo. Este parámetro integra los efectos del transporte iónico, la supervivencia de los cloruros y la eficiencia de corriente, proporcionando una visión global del rendimiento del sistema.

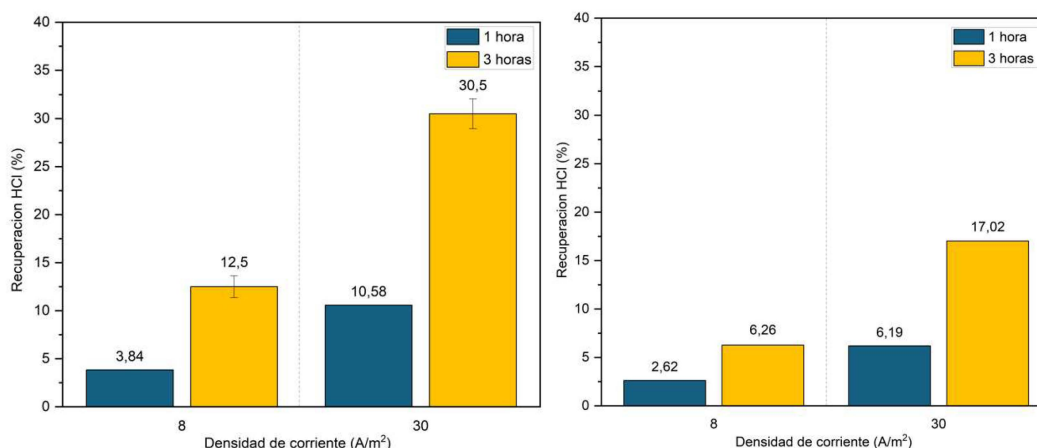


Figura 23. Recuperación de HCl para concentraciones iniciales de 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, evaluada a diferentes densidades de corriente y tiempo.

En la Figura 23, se observa que, los valores más altos de recuperación se alcanzan a una densidad de corriente de 30 A/m² tras 3 horas de operación, con un 30,5% para 0,018 M y un 17,02% para 0,028 M. Este resultado evidencia que, en este caso, las soluciones diluidas, como 0,018 M, son más efectivas para favorecer el transporte eficiente de cloruros hacia el ánodo y maximizar la recuperación de HCl en comparación con las soluciones más concentradas. El contraste entre estos valores puede explicarse por la menor formación de pares iónicos lo que facilita la movilidad de los cloruros y reduce las restricciones al transporte iónico.

Para el sistema de electrodiálisis en estudio, una concentración inicial de 0,018 M de LiCl mostró un desempeño destacado, alcanzando una tasa de migración de 303 (mg min⁻¹m⁻²), una tasa de supervivencia del 62,17% y una eficiencia de corriente del 69,48%. Estos resultados confirman que, bajo estas condiciones de operación, el transporte de cloruros hacia el ánodo es más eficiente, con menores pérdidas y una mayor optimización de los procesos electroquímicos.

Kaya et al. (2022) evaluaron la recuperación de litio mediante electrodiálisis con membranas bipolares (BMED), destacando que la eficiencia de recuperación disminuyó concentraciones iniciales más altas de Li⁺ (340 mg/L) alcanzando un 51,2%, mientras que para concentraciones iniciales más bajas (34 mg/L), la eficiencia aumentó al 75,5%. Este comportamiento evidencia la importancia de optimizar las condiciones iniciales de las soluciones para maximizar tanto la eficiencia del transporte iónico como la recuperación de productos, resaltando la relevancia de estos factores en sistemas de recuperación de HCl y Cl⁻, donde la concentración inicial y la polarización de membrana tienen efectos similares.



e) Consumo energético

El consumo energético específico mide la energía eléctrica requerida para recuperar una cantidad determinada de HCl en el ánodo. Este parámetro es clave para evaluar la eficiencia energética del proceso.

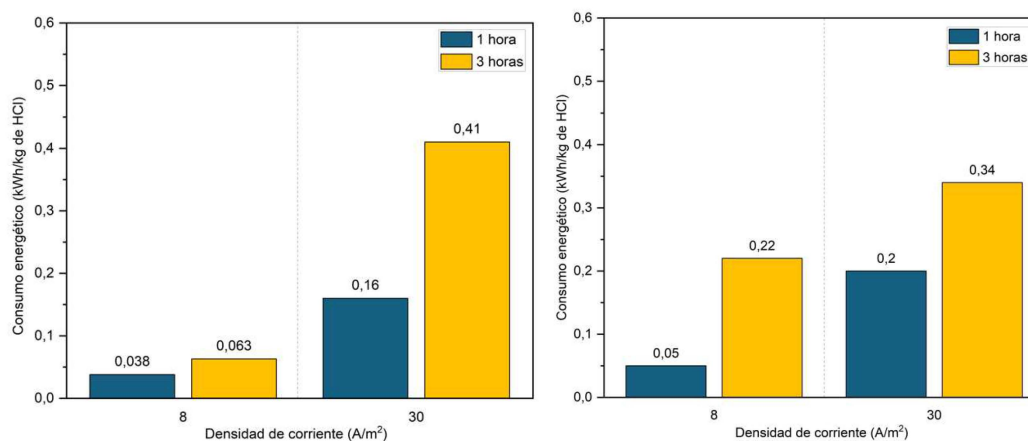


Figura 24. Consumo energético específico para 0,018 M (izquierda) y 0,028 M (derecha) de LiCl, a distintas densidades de corriente y tiempos de electrodiálisis.

El análisis del consumo energético específico (SEC) presentado en la Figura 24 indica que, a una densidad de corriente de 30 A/m² y 3 horas de operación, los valores son 0,41 kWh/kg HCl para 0,018 M y 0,34 kWh/kg HCl para 0,028 M. Aunque el SEC es mayor en la solución diluida, esta condición se asocia con una recuperación superior, alcanzando 30,5%, frente al 17,02% observado en la concentración más alta.

Aunque la eficiencia de corriente a 30 A/m² y 3 horas de operación en la solución menos concentrada es inferior a la de mayor concentración, este comportamiento se condice con el mayor consumo energético registrado, ya que una menor eficiencia refleja una mayor proporción de energía destinada a procesos secundarios. Sin embargo, esta diferencia en la eficiencia de corriente y el consumo energético (0,07 kWh/kg HCl) entre ambas concentraciones es compensada por una recuperación considerablemente superior (aumento del 13,48%). Este contraste sugiere que el aumento en el gasto energético en 0,018 M es justificable, ya que permite un mayor rendimiento en la recuperación de HCl. Además, los resultados de los parámetros evaluados anteriormente, como la mayor tasa de migración (303 mg min⁻¹m⁻²) y la menor tasa de supervivencia (62,17%), respaldan que esta concentración presenta una eficiencia global superior bajo estas condiciones.

Herrero-González et al. (2020) estudiaron la producción de HCl mediante EDBM y destacaron que las altas densidades de corriente incrementan el consumo energético específico (SEC) debido a fenómenos como la polarización de membrana y la difusión inversa de iones. El proceso operado en semi-batch mostró valores de consumo energético entre 8 y 43,5 kWh/kg de HCl, siendo este parámetro dependiente de la densidad de corriente aplicada promedio. A su vez, este sistema mostró ser casi lineal respecto a la concentración, un consumo entre 4,1 y 7,1 kWh/kg de HCl por cada aumento de 1,0 mol/L de HCl.



González et al. (2021) analizaron la producción de LiOH mediante electrodiálisis con membranas bipolares (BMED), destacando que altas densidades de corriente (1.100 A/m^2) mejoran el transporte selectivo de Li^+ , pero incrementan la fuga de iones como OH^- hacia compartimentos no deseados, afectando la eficiencia de corriente. Este fenómeno es análogo al observado en la recuperación de HCl, donde la polarización de membrana y la coexistencia de Cl^- y Br^- limitan el transporte eficiente. Además, se identificó que la eficiencia energética del proceso depende de las propiedades de las membranas, como su resistencia y densidad de carga fija. Los valores reportados de consumo energético específico (SEC), varían entre $4,4$ y $8,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, ofrecen un marco de referencia para evaluar la eficiencia energética de sistemas similares.

4.3 Evaluación del diseño experimental

Utilizando el software Statgraphics, se realizó un análisis estadístico del diseño factorial 2^3 con punto central, evaluando la influencia de la concentración inicial de LiCl, la densidad de corriente y el tiempo sobre la recuperación de HCl. Herramientas como el ANOVA, el diagrama de Pareto y los gráficos de interacción permitieron identificar los efectos significativos y validar el modelo experimental. A continuación, se presentan los resultados obtenidos y su interpretación.

Tabla 3. Estadígrafos del ANOVA para el diseño experimental.

| | |
|--------------------------------|----------|
| Suma de cuadrados entre grupos | 1.172,22 |
| Suma de cuadrados intra-grupos | 9,54 |
| Cuadrado medio entre grupos | 146,53 |
| Cuadrado medio intra-grupos | 1,06 |
| Valor-P asociado | 0,00 |

La Tabla 3 muestra que la variabilidad explicada por los factores es significativamente mayor que la atribuida al error, con un valor-P de 0,00. Esto confirma que los factores seleccionados tienen un efecto estadísticamente significativo en la recuperación de HCl con un 95% de confianza.

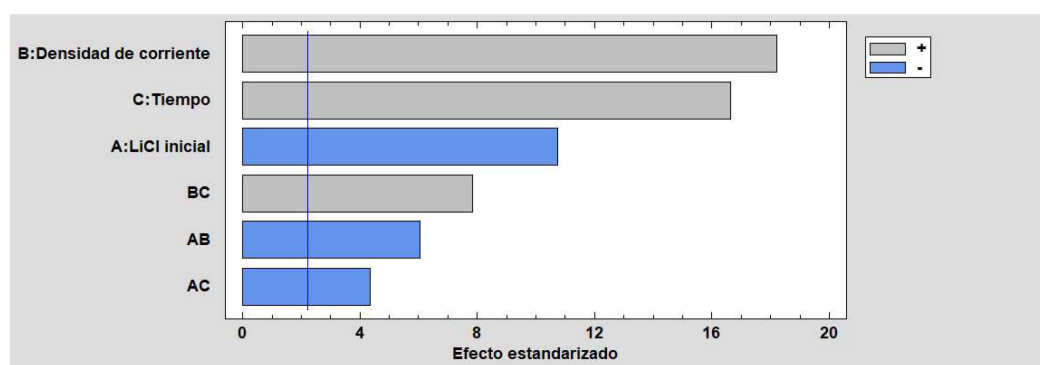


Figura 25. Diagrama de Pareto Estandarizada para la recuperación de HCl.

El Diagrama de Pareto presentado en la Figura 25, ordena los efectos estandarizados de los factores y sus interacciones sobre la recuperación de HCl. Los factores principales, como la densidad de corriente (B) y el tiempo (C), tienen los mayores efectos positivos, seguidos por la concentración inicial de LiCl (A). Las interacciones BC, AB y AC también son significativas, aunque su impacto es menor en comparación con los factores principales. Esto indica que los



factores individuales dominan el comportamiento del sistema, pero las combinaciones entre ellos no deben ser ignoradas en el diseño del proceso.

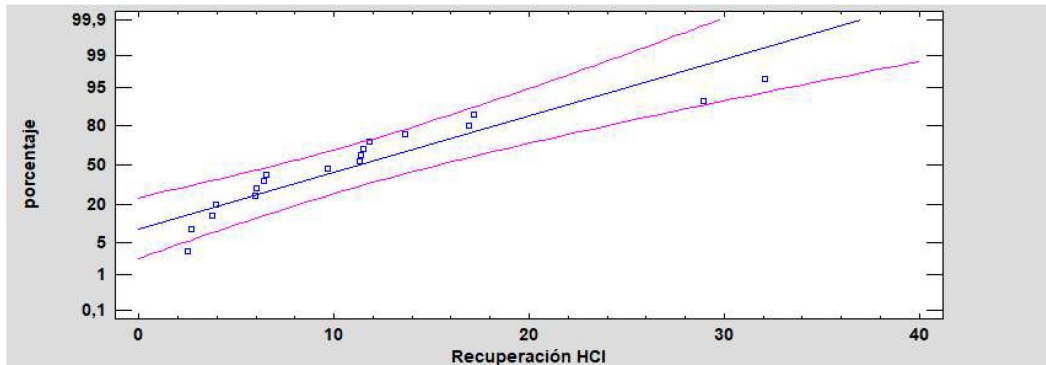


Figura 26. Gráfica de Probabilidad Normal para la recuperación de HCl con 95% límites.

La Figura 26 muestra la gráfica de probabilidad normal para la recuperación de HCl, incluyendo límites al 95%. Los puntos del gráfico se alinean mayoritariamente con la línea de referencia, lo que indica que los residuos del modelo siguen una distribución normal. Este cumplimiento del supuesto estadístico valida la fiabilidad del análisis ANOVA y confirma la adecuación del modelo para interpretar los resultados y optimizar el proceso.



5. Conclusiones

En este estudio se abordaron los objetivos planteados con el fin de evaluar el desempeño de la membrana aniónica en la recuperación de ácido clorhídrico (HCl) mediante electrodiálisis. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas en relación con cada uno de ellos:

La caracterización morfológica y funcional de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 mostró una distribución inicial homogénea de sus elementos principales, aunque con alta presencia de Br^- , atribuida a un pretratamiento insuficiente. Tras el proceso de electrodiálisis, se observaron alteraciones superficiales, como acumulación de partículas, y una mejora en la hidratación estructural y la accesibilidad de los sitios activos. Los análisis FTIR y TGA confirmaron su estabilidad química y térmica bajo condiciones operativas exigentes, lo que valida su funcionalidad para aplicaciones industriales. Estos resultados subrayan la necesidad de optimizar el pretratamiento y las condiciones operativas para maximizar la eficiencia y estabilidad de la membrana en estos procesos.

Los análisis de cronopotenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) evidenciaron mejoras significativas en el transporte iónico tras la electrodiálisis, reflejadas en la disminución del voltaje estacionario y la resistencia óhmica, con reducciones del 47% y 49% en concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M, respectivamente. Por otro lado, la voltametría cíclica mostró desplazamientos en los picos redox principales hacia mayores sobrepotenciales, indicando acumulación de especies electroactivas y modificaciones en la transferencia de carga. Estos resultados validan la buena conductividad iónica y estabilidad electroquímica bajo condiciones operativas prolongadas que posee la membrana, aunque resaltan la necesidad de optimizar el sistema en concentraciones menores para minimizar efectos de pasivación y mejorar la eficiencia global.

La eficiencia de corriente, la tasa de migración y la tasa de supervivencia de Cl^- alcanzaron valores óptimos bajo condiciones de alta densidad de corriente, con un punto operativo óptimo identificado a 30 A/m^2 y una concentración inicial de 0,018 M. Bajo estas condiciones operativas, se obtuvo una recuperación máxima de HCl del 30,5% y una tasa de migración de $303 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, evidenciando un rendimiento superior frente a concentraciones más elevadas. No obstante, el consumo energético específico mostró un incremento proporcional con la densidad de corriente, registrando 0,41 kWh/kg HCl en 0,018 M y 0,34 kWh/kg HCl en 0,028 M. Estos resultados subrayan la importancia de equilibrar la eficiencia de recuperación y la sostenibilidad energética mediante la optimización de las condiciones iniciales y los parámetros operativos, con el fin de asegurar un desempeño eficiente y económicamente viable.

El análisis factorial 2^3 con punto central, realizado mediante Statgraphics ® Centurion 19, identificó que la densidad de corriente y el tiempo son los factores principales que influyen en la recuperación de HCl, mientras que la concentración inicial de LiCl tuvo un impacto moderado. El ANOVA, con un valor-P de 0,00, confirmó la significancia estadística de los factores seleccionados. Aunque las interacciones entre factores (BC, AB y AC) fueron significativas, su efecto fue menor en comparación con los factores principales. La gráfica de probabilidad normal validó la distribución de los residuos y la adecuación del modelo estadístico.



En resumen, este estudio valida el uso de la membrana aniónica Fumasep FAA-3PK-75 como una tecnología eficaz para la recuperación de HCl mediante electrodiálisis. Los resultados obtenidos destacan su estabilidad química, térmica y electroquímica en condiciones operativas exigentes. La optimización del pretratamiento y los parámetros operativos clave es fundamental para maximizar la eficiencia de recuperación y minimizar el consumo energético. Este enfoque permite alcanzar un equilibrio entre rendimiento y sostenibilidad, contribuyendo al desarrollo de procesos industriales más eficientes y económicamente viables, con un alto potencial de aplicación en la recuperación de recursos en la industria química.



6. Referencias

- [1] Battistel, A., Palagonia, M. S., Brogioli, D., La Mantia, F., Trócoli, R., University Cà Foscari Venice, Furtwangen University, Covestro AG, Universität Bremen, & Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC). (2020). Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review. *Advanced Materials*, 32, 1905440–1905440. <https://doi.org/10.1002/adma.201905440>
- [2] ChemAnalyst. (2023). Hydrochloric Acid Market Size, Growth, & Forecast, 2032. Recuperado de <https://www.chemanalyst.com/industry-report/hydrochloric-acid-market-707>
- [3] Choi, W., Shin, H.-C., Kim, J. M., Choi, J.-Y., & Yoon, W.-S. (2020). Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 1–13.
- [4] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [5] El Nady, J., Shokry, A., Khalil, M., Ebrahim, S., Elshaer, A. M., & Anas, M. (2022). One-step electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Scientific Reports*, 12, 3611. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07483-y>
- [6] Ezzeldin, H. A., Apblett, A., & Foutch, G. L. (2010). Synthesis and properties of anion exchangers derived from chloromethyl styrene codivinylbenzene and their use in water treatment. *International Journal of Polymer Science*, 2010, 684051. <https://doi.org/10.1155/2010/684051>
- [7] Fuel Cell Store. (s.f.). *Fumasep FAA-3-PK-75*. Retrieved December 12, 2024, from <https://www.fuelcellstore.com/fumasep-faa-3-pk-75>
- [8] Gmar, S., & Chagnes, A. (2019). Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy*, 189, 105124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105124>
- [9] González, A., Grágeda, M., Quispe, A., Ushak, S., Sístat, P., & Cretin, M. (2021). Application and Analysis of Bipolar Membrane Electrodialysis for LiOH Production at High Electrolyte Concentrations: Current Scope and Challenges. *Membranes*, 11(8), 575. <https://doi.org/10.3390/membranes11080575>
- [10] HACH. (s.f.). *Electrodo selectivo de iones (ISE) de cloruro (Cl) Intellical ISECL18101 con paquete de reactivos de calibración*. Recuperado el 7 de marzo de 2025, de <https://es.hach.com/electrodo-selectivo-de-iones-ise-de-cloruro-cl-intellical-isecl18101-con-paquete-de-reactivos-de-calibracion>
- [11] Herrero-González, M., Diaz-Guridi, P., Dominguez-Ramos, A., Irabien, A., & Ibañez, R. (2020). Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electrodialysis with bipolar



membranes. *Separation and Purification Technology*, 242, 116785.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116785>

[12] Imran, M. K., Mondal, A. N., Tong, B., Jiang, C., Emmanuel, K., Yang, Z., Wu, L., & Xu, T. (2016). Development of BPPO-based anion exchange membranes for electro dialysis desalination applications. *Desalination*, 391, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.024>

[13] Jiang, S., & Ladewig, B. P. (2022). High performance cation exchange membranes synthesized via in situ emulsion polymerization without organic solvents and corrosive acids. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c9ta06248c>

[14] Kaya, T. Z., Çermikli, E., Jarma, Y. A., Altıok, E., İpekçi, D., Arda, M., & Kabay, N. (2022). Effect of operational parameters on recovery of lithium from brine with bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science and Research*, 8, 549814. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2022.549814.1537>

[15] Khan, M. I., Shanableh, A., Khraisheh, M., & AIMomani, F. (2022). Synthesis of Porous BPPO-Based Anion Exchange Membranes for Acid Recovery via Diffusion Dialysis. *Membranes*, 12(1), 95. <https://doi.org/10.3390/membranes12010095>

[16] Kim, J.-H., Oh, C.-Y., Kim, K.-R., Lee, J.-P., & Kim, T.-J. (2022). Parameter identification of electrical equivalent circuits including mass transfer parameters for the selection of the operating frequencies of pulsed PEM water electrolysis. *Energies*, 15(24), 9303. <https://doi.org/10.3390/en15249303>

[17] Lee, D.-G., Kim, H., Yang, S., Han, J.-H., Mok, J. S., Jeong, N. J., & Choi, J. (2024). Atrapamiento de agua dentro de las membranas de intercambio aniónico durante aplicaciones prácticas de electrodiálisis inversa. *npj Agua Limpia*, 7, Artículo 87. <https://doi.org/10.1038/s41545-024-00381-y>

[18] Luo, J., Wu, C., Wu, Y., & Xu, T. (2010). Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO–SiO₂ hybrid anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 347(1–2), 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.029>

[19] Merkel, A., Čopák, L., Golubenko, D., Dvořák, L., Vavro, M., Yaroslavtsev, A., & Šeda, L. (2022). Recovery of Hydrochloric Acid from Industrial Wastewater by Diffusion Dialysis Using a Spiral-Wound Module. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(6212). <https://doi.org/10.3390/ijms23116212>

[20] NT Sensors. (s.f.). *Electrodo selectivo de iones de litio*. NT Sensors. Recuperado el 7 de marzo de 2025, de <https://www.ntsensors.com/lithium-ion-selective-electrode/>

[21] OxyChem. (2013). *Hydrochloric Acid Handbook*. Occidental Chemical Corporation. Retrieved from <http://msds.oxy.com/>

[22] Rando, J. M. (2010). *Estudio de la efectividad de una resina magnética de intercambio iónico para la reducción de aniones y materia orgánica de las aguas del río Llobregat* [Proyecto final de



carrera, Universitat Politècnica de Catalunya]. UPCommons.

<https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/10689>

[23] Roschger, M., Wolf, S., Billiani, A., Mayer, K., Hren, M., Gorgieva, S., Genorio, B., & Hacker, V. (2023). Study on commercially available membranes for alkaline direct ethanol fuel cells. *ACS Omega*, 8(23), 20845–20857. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01564>

[24] Sarkar, S., Hossain, S. M., Sharma, R., Patnaik, P., Guha, S., & Chatterjee, U. (2023). Harnessing imidazole containing crosslinked AEM for HCl resurrection from industrial spent effluent by integrated diffusion dialysis and electro dialysis: Effect of small and macromolecular crosslinker. *Chemical Engineering Journal*, 147009. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147009>

[25] Sharma, P. P., Yadav, V., & Kulshrestha, V. (2018). Synthesis of chloride-free potash fertilizers by ionic metathesis using four-compartment electro dialysis salt engineering. *ACS Omega*, 3(6), 6895-6902. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01005>

[26] SQM. (2023). *Memoria Anual 2023*. Recuperado de <https://www.sqm.com/producto/hidroxido-de-litio/>

[27] Tian, H., Yan, X., Zhou, F., Xu, C., Li, C., Chen, X., & He, X. (2022). Effect of process conditions on generation of hydrochloric acid and lithium hydroxide from simulated lithium chloride solution using bipolar membrane electro dialysis. *SN Applied Sciences*, 4(47). <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04914-9>

[28] Cifuentes, G., Guajardo, N., & Hernández, J. (2015). Recovery of hydrochloric acid from ion exchange processes by reactive electro dialysis. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(4), 2913–2919. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072015000400015>

[29] Vinothkannan, M., Kim, A. R., Nahm, K. S., & Yoo, D. J. (2016). Ternary hybrid (SPEEK/SPVdF-HFP/GO) based membrane electrolyte for the applications of fuel cells: profile of improved mechanical strength, thermal stability and proton conductivity. *RSC Advances*, 6(110), 108851–108863. <https://doi.org/10.1039/c6ra22295a>

[30] WebElements. (s.f.). *Periodic Table*. Recuperado el 14 de enero del 2025, de <https://www.webelements.com/>

[31] Wei, C., Yu, W., Wu, L., Ge, X., & Xu, T. (2022). Physically and Chemically Stable Anion Exchange Membranes with Hydrogen-Bond Induced Ion Conducting Channels. *Polymers*, 14(22), 4920. <https://doi.org/10.3390/polym14224920>

[32] Xu, Z., Delgado, S., Atanasov, V., Morawietz, T., Gago, A. S., & Friedrich, K. A. (2023). Novel Pyrrolidinium-Functionalized Styrene-b-ethylene-b-butylene-b-styrene Copolymer Based Anion Exchange Membrane with Flexible Spacers for Water Electrolysis. *Membranes*, 13(3), 328. <https://doi.org/10.3390/membranes13030328>

[33] Yan, H., Li, W., Zhou, Y., Irfan, M., Wang, Y., Jiang, C., & Xu, T. (2020). In-situ combination of bipolar membrane electro dialysis with monovalent selective anion-exchange membrane for the



valorization of mixed salts into relatively high-purity monoprotic and diprotic acids. *Membranes*, 10(6), 135. <https://doi.org/10.3390/membranes10060135>

[34] Ye, W., Huang, J., Lin, J., Zhang, X., Shen, J., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2015). Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent. *Separation and Purification Technology*, 144, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.031>

[35] Zhang, H., Song, W., Sun, L., Yang, C., Zhang, X., Wu, M., Wu, L., Ge, X., & Xu, T. (2024). Anion Exchange Membrane with Pendulous Piperidinium on Twisted All-Carbon Backbone for Fuel Cell. *Membranes*, 14(6), 121. <https://doi.org/10.3390/membranes14060121>

[36] Zhang, C., Zhang, W., & Wang, Y. (2020). Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: Anion exchange membranes and technology integration. *Membranes*, 10(8), 169. <https://doi.org/10.3390/membranes10080169>

[37] Zhao, Q., Wang, Y., Xiong, Y., Han, H., Zhu, X., Wang, X., & Li, L. (2018). Optimization of sulfur-containing electrolytes for lithium-ion batteries: Ionic conductivity, electrochemical stability, and interfacial properties. *Journal of Power Sources*, 385, 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.007>

[38] Zhao, Y., Xiang, X., Wang, M., Wang, H., Li, Y., Li, J., & Yang, H. (2021). Preparation of LiOH through BMED process from lithium-containing solutions: Effects of coexisting ions and competition between Na⁺ and Li⁺. *Desalination*, 512, 115126. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115126>

[39] Zhao, Z., Liu, G., Jia, H., & He, L. (2020). Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio. *Journal of Membrane Science*, 596, 117685. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117685>

[40] Zheng, S., Zhao, S., Tan, H., & Tang, H. (2023). Construction of reliable ion-conducting channels based on the perfluorinated anion-exchange membrane for high-performance pure-water-fed electrolysis. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(3). <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00657-w>



7. Anexos

7.1 Procedimientos adicionales

Este anexo detalla procedimientos complementarios a los descritos en la sección de Materiales y Métodos, incluyendo la preparación de soluciones específicas, como la solución de activación de la membrana, así como instrucciones precisas para la calibración de sensores utilizados en los experimentos, tales como los sensores de pH, litio (Li^+) y cloro (Cl^-). Además, se incluyen medidas de seguridad aplicadas durante los procedimientos experimentales. Estos protocolos han sido diseñados para garantizar la reproducibilidad, precisión y confiabilidad de los resultados, proporcionando un marco integral para replicar el estudio con altos estándares de control y seguridad.

7.1.1 Anexo A: Activación de la membrana

Dado que la membrana se suministra en su forma iónica estándar (bromuro, Br^-), es necesario convertirla a la forma iónica adecuada para esta aplicación específica antes de su uso, es decir, a la forma cloruro (Cl^-). Este procedimiento es esencial para garantizar un óptimo (Fuel Cell Store, s.f.). Para convertir la membrana a la forma cloruro (Cl^-), siga los pasos detallados a continuación:

- Prepare una solución de NaCl 2 M en un matraz aforado de 250 ml, disolviendo 29.22 g de NaCl en agua desionizada y completando el volumen hasta el aforo.
- Sumerja la membrana en una placa Petri con la solución preparada y déjela en inmersión durante un período de 24 a 72 horas a temperatura ambiente (20 – 25 °C).
- Retire la membrana de la solución y realice un primer enjuague con agua desionizada para eliminar cualquier residuo de sal en la superficie.
- Coloque la membrana en agua desionizada durante 30 minutos. Luego, mida la conductividad del agua para verificar la eliminación completa de residuos.
- Repita el proceso de enjuague y medición hasta que la conductividad del agua sea inferior a un valor determinado (por ejemplo, $<10 \mu\text{S}/\text{cm}$).
- Si la membrana no se usará de inmediato, guárdela en una solución al 1% p/p de NaCl para mantener sus propiedades en condiciones óptimas.



7.1.2 Anexo B: Calibración de sensores de medición

Para asegurar la precisión y confiabilidad de los resultados experimentales, se estandarizaron los procedimientos de calibración de los sensores utilizados en el estudio. Dado que cada sensor posee una sensibilidad y margen de error característicos, estas calibraciones permiten optimizar la exactitud de las mediciones.

a) Calibración del sensor de pH

La calibración adecuada del sensor de pH es esencial para garantizar mediciones precisas y asegurar la validez de los resultados experimentales. A continuación, se detalla el procedimiento de calibración (NT Sensors, s.f.):

- Vierta una cantidad de la solución estándar de pH 4 en un vaso precipitado limpio; esta solución se utilizará como toma de muestra intermedia para evitar cualquier contaminación.
- Con una pipeta limpia, extraiga exactamente 25 ml de esta solución y deposítelos en otro vaso precipitado limpio.
- Sumerja el sensor de pH en el vaso con la solución de pH 4 y permita que la lectura se estabilice.
- Retire el sensor, enjuáguelo cuidadosamente con agua Milli-Q y séquelo con papel sin fibras para eliminar cualquier residuo que pueda interferir en la siguiente medición.
- Repita el mismo procedimiento usando la solución de pH 7, asegurándose de utilizar vasos precipitados y pipetas limpias para cada paso.
- Una vez finalizada la calibración, revise las lecturas de ambas soluciones para confirmar que el sensor de pH está calibrado correctamente.

b) Calibración del sensor de litio (Li⁺)

Antes de iniciar la calibración, es necesario acondicionar el sensor sumergiéndolo en una solución estándar de 100 mg/L durante al menos 30 minutos (NT Sensors, s.f.). Posterior a este paso se puede realizar el siguiente procedimiento de calibración:

- Vierta una cantidad de la solución estándar de litio a 10 mg/L en un vaso precipitado limpio que servirá como toma de muestra intermedia para evitar cualquier contaminación.
- Con una pipeta limpia, extraiga exactamente 25 ml de esta solución y deposítelos en otro vaso de precipitados limpio, destinado exclusivamente para la calibración.
- Introduzca simultáneamente el sensor de litio y el sensor de pH en el vaso con la solución de 10 mg/L y permita que ambas lecturas se estabilicen.
- Retire ambos sensores, enjuáguelos cuidadosamente con agua Milli-Q y séquelos con papel sin fibras para eliminar cualquier residuo que pueda interferir en las siguientes mediciones.
- Repita el mismo procedimiento usando las soluciones de 100 mg/L y 1000 mg/L, asegurándose de emplear vasos de precipitados y pipetas limpias para cada paso.
- Al finalizar la calibración, verifique la linealidad de las lecturas en las tres soluciones estándar, confirmando que el sensor de litio esté calibrado correctamente.



c) Calibración del sensor de cloro (Cl⁻)

Antes de iniciar el procedimiento, es importante asegurarse de que el sensor esté limpio y en óptimas condiciones de funcionamiento (HACH, s.f.). El paso a paso de la calibración se detalla a continuación:

- Vierta una cantidad de la solución estándar de cloro a 100 mg/L en un vaso de precipitados limpio que servirá como toma de muestra intermedia, minimizando el riesgo de contaminación.
- Con una pipeta limpia, extraiga exactamente 25 ml de esta solución y deposítelos en otro vaso de precipitados limpio, destinado exclusivamente para la calibración.
- Agregue el reactivo específico para cloro a la solución, agite suavemente para asegurar una mezcla homogénea e introduzca el sensor de cloro en el vaso. Espere a que la lectura se estabilice.
- Retire el sensor, enjuáguelo cuidadosamente con agua Milli-Q y séquelo con papel sin fibras para eliminar cualquier residuo que pueda interferir en las siguientes mediciones.
- Repita el mismo procedimiento utilizando la solución estándar de 1000 mg/L, asegurándose de emplear vasos de precipitados y pipetas limpias en cada paso.
- Al finalizar la calibración, verifique la exactitud y linealidad de las lecturas en ambas soluciones estándar, confirmando que el sensor de cloro esté calibrado correctamente.

Cada uno de estos procedimientos minimiza el error en las mediciones, considerando la sensibilidad específica de cada sensor y asegurando que los datos obtenidos representen fielmente las condiciones experimentales.



7.2 Datos adicionales de pruebas y análisis

En este anexo se incluyen los datos y resultados obtenidos durante los experimentos, como mediciones de pH, conductividad, voltaje y concentración de HCl, además de análisis específicos como FTIR, impedancia electroquímica, análisis termogravimétrico y voltametría cíclica. Los resultados obtenidos se presentan en tablas y gráficos que organizan de manera clara los parámetros experimentales y los análisis realizados. Esto permite validar los datos y contextualizar los hallazgos sobre la recuperación de HCl mediante electrodiálisis de forma precisa y comprensible.

7.2.1 Anexo C: Especificación de la membrana

Las propiedades de la membrana Fumasep FAA-3PK-75 se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de membrana Fumasep FAA-3-PK-75.

| Propiedad | Valor |
|---|--|
| Tipo de membrana | Membrana de Intercambio Aniónico |
| Grosor | 70 - 80 μm (micras) |
| Apariencia / color | Marrón |
| Revestimiento | Ninguno |
| Forma de entrega | Seca |
| Refuerzo | PK |
| Ion contraión | Bromuro (Br^-) |
| Densidad | 7.0 - 9.0 mg cm^{-2} |
| Resistencia específica de área | 1.2 - 2.0 (en forma de Cl^-) $\Omega \text{ cm}^2$ |
| Conductividad específica | 4.5 - 6.5 (en forma de Cl^-) mS cm^{-1} |
| Selectividad | 94 - 97 % |
| Tasa de transferencia de protones | 500 - 1500 $\mu\text{mol min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ |
| Capacidad de intercambio iónico | 1.2 - 1.4 (en forma de Cl^-) mEq g^{-1} |
| Hinchamiento dimensional en agua a 25°C | 0 - 2 % |
| Absorción de agua a 25°C | 10 - 20 % en peso |
| Módulo no estándar (MPa) | 1200 - 2300 MPa |
| Resistencia a la tracción máx. (MPa) | 30 - 60 MPa |
| Límite de elasticidad a 23°C / 50 % hr. | 20 - 40 MPa |
| Elongación a la ruptura (%) | 10 - 30 % |
| Rango de estabilidad de pH a 25°C | 0 - 14 pH |
| Prueba de burbuja en agua a 25°C | > 2 bar |



7.2.2 Anexo D: Diseño experimental

A continuación, se presenta el diseño experimental utilizado, el cual evalúa el impacto de la concentración de LiCl, la densidad de corriente y el tiempo de operación en la recuperación de HCl, como se detalla en la Tabla 5.

Tabla 5. Diseño Experimental

| Prueba | LiCl inicial (mol/l) | Densidad de corriente (A/m²) | Tiempo (h) |
|---------------|---------------------------------|--|-------------------|
| 1 | 0,028 | 8,0 | 3,0 |
| 2 | 0,028 | 30,0 | 1,0 |
| 3 | 0,028 | 8,0 | 1,0 |
| 4 | 0,028 | 30,0 | 3,0 |
| 5 | 0,023 | 19,0 | 2,0 |
| 6 | 0,018 | 30,0 | 1,0 |
| 7 | 0,018 | 30,0 | 3,0 |
| 8 | 0,018 | 8,0 | 3,0 |
| 9 | 0,018 | 8,0 | 1,0 |
| 10 | 0,028 | 8,0 | 3,0 |
| 11 | 0,028 | 30,0 | 1,0 |
| 12 | 0,028 | 8,0 | 1,0 |
| 13 | 0,028 | 30,0 | 3,0 |
| 14 | 0,023 | 19,0 | 2,0 |
| 15 | 0,018 | 30,0 | 1,0 |
| 16 | 0,018 | 30,0 | 3,0 |
| 17 | 0,018 | 8,0 | 3,0 |
| 18 | 0,018 | 8,0 | 1,0 |



7.2.3 Anexo E: Espectroscopia FTIR

A continuación, se presenta el análisis de los picos FTIR y sus respectivas interpretaciones, según se detalla en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis de los picos FTIR y sus interpretaciones.

| N° de onda (cm ⁻¹) | Grupo funcional | Interpretación |
|--------------------------------|---|---|
| 3384 | O-H (Estiramiento) | Aumento en la hidratación estructural en la cadena polimérica |
| 2922 | C-H (Estiramiento) | Incremento sugiere mayor orden en las cadenas alifáticas |
| 1648 | C=C / H-O-H | Alteraciones en los grupos activos reflejan mayor interacción con |
| 1605 | (Deformación) | iones tras el proceso. |
| 1464 | C-H / CH ₃ (Flexión) | Incremento indica reorganización estructural y mayor movilidad de cadenas tras exposición al campo eléctrico. |
| 1381 | C=C / -CH ₃ (Deformación) | Posible reorganización estructural en grupos funcionales insaturados o cadenas alifáticas. |
| 1300 | C-H (Deformación) | Estabilidad refleja resistencia estructural en los enlaces C-H. |
| 1188 | C-N (Asimétrico) | Reducción refleja saturación de sitios activos por aniones. |
| 1112 | C-O / C-N (Estiramiento) | Disminución refleja saturación parcial de sitios activos. |
| 1025 | C-H / C-N (Estiramiento) | Disminución moderada sugiere saturación parcial de sitios activos y ligera alteración estructural. |
| 929 | C-H (Flexión) Anillos Poliméricos | Incremento indica cambios conformacionales en la estructura polimérica. |
| 867 | C-H (Flexión) | Aumento indica ajustes conformacionales en la cadena polimérica por el campo eléctrico. |
| 769 | C-H (Flexión) Anillos Aromáticos | Refleja modificaciones en la estructura aromática posiblemente asociadas al campo eléctrico. |



7.2.4 Anexo F: Especiación química

A continuación, se presenta el gráfico de especiación química de Br^- y Cl^- en función del pH, considerando concentraciones iniciales de 10 mM, como se muestra en la Figura 27.

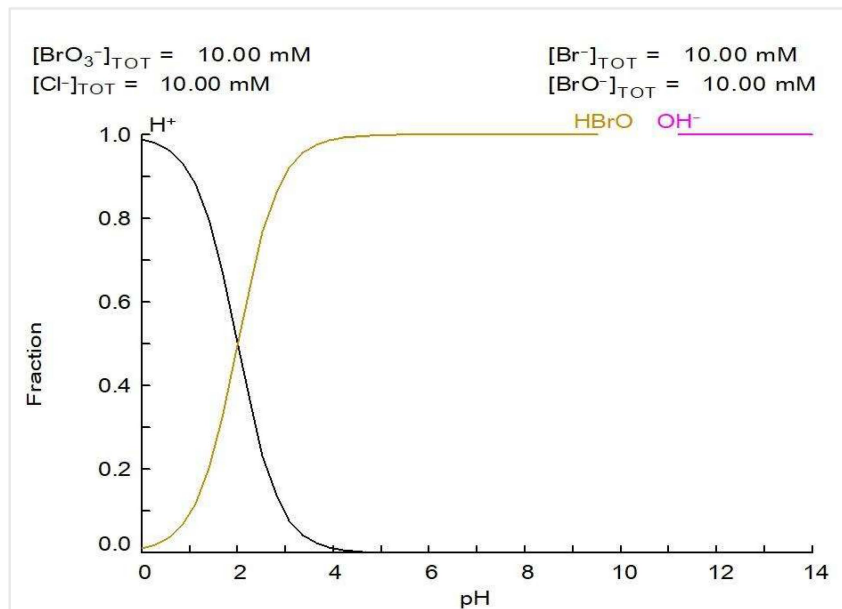


Figura 27. Especiación química de Br^- y Cl^- en función del pH, considerando concentraciones iniciales de 10 mM.

7.2.5 Anexo G: Análisis Termogravimétrico

A continuación, se presentan los análisis TGA y DTG de las membranas Pre-ED y Post-ED, mostrados en las Figuras 28, 29 y 30.

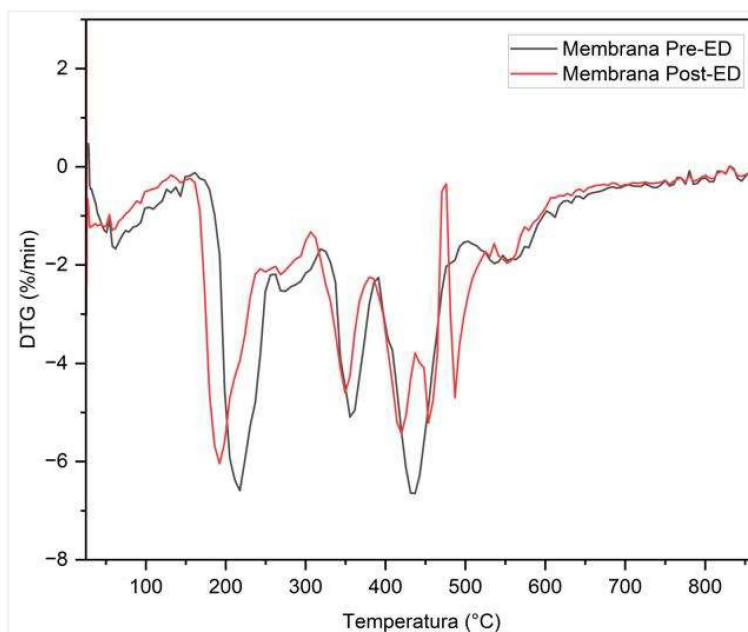


Figura 28. Curva DTG en función de la temperatura para las membranas Pre-ED y Post-ED.

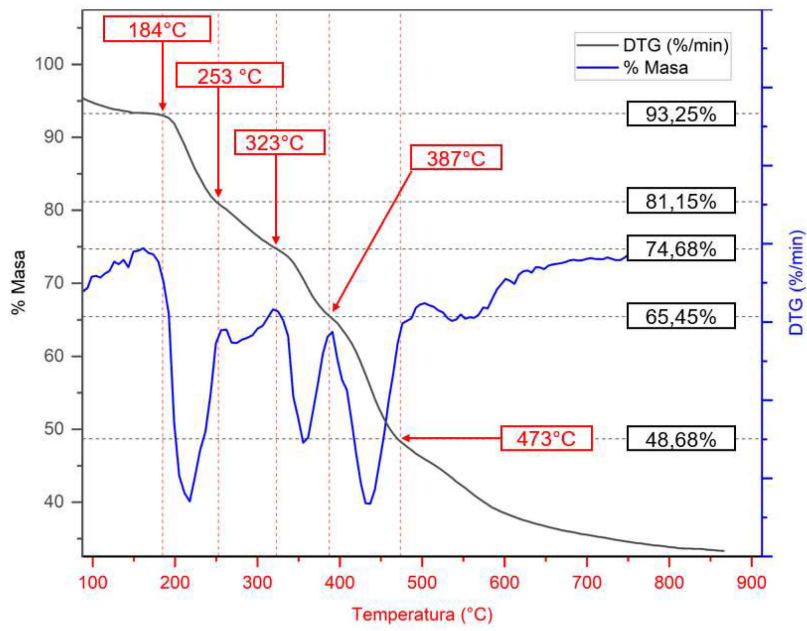


Figura 29. Análisis TGA y DTG de la Membrana Pre-ED.

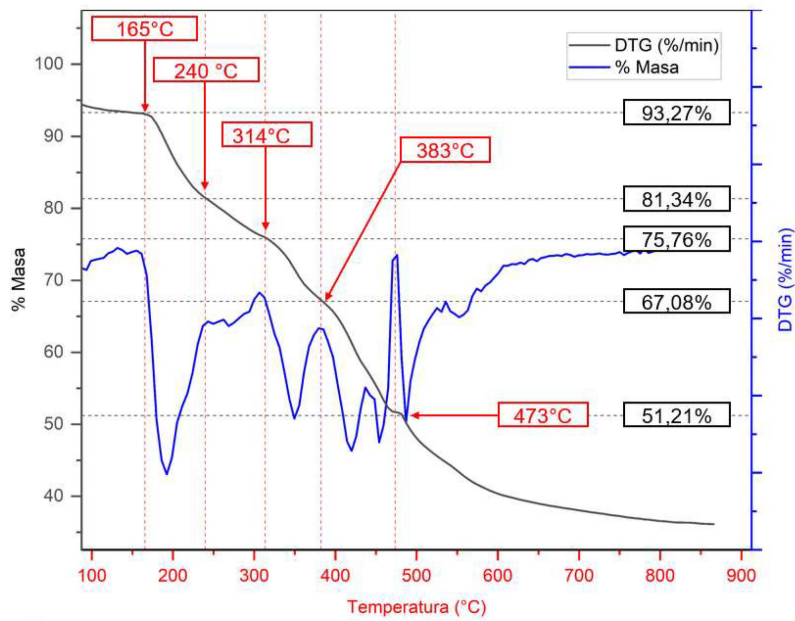


Figura 30. Análisis TGA y DTG de la Membrana Post-ED.



7.2.6 Anexo H: Impedancia Electroquímica

A continuación, se presentan los parámetros ajustados del circuito equivalente para las curvas Nyquist Pre-ED y Post-ED con concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M de LiCl, como se detalla en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros ajustados del circuito equivalente para las curvas Nyquist Pre-ED y Post-ED con concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M de LiCl.

| Componentes | 0,018 M Pre-ED | 0,018 M Post-ED | 0,028 M Pre-ED | 0,028 M Post-ED |
|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| CPE,E1 | 343,9e-3 | 803,9e-3 | 613,9e-3 | 503,9e-3 |
| Alpha-E1 | 862,5e-3 | 880,5e-3 | 682,5e-3 | 820,5e-3 |
| R-E1 | 40,43 | 55,20 | 51,43 | 51,43 |
| CPE,M | 802,0e-3 | 70,0e-3 | 52,00e-3 | 90,00e-3 |
| Alpha-M | 611,9e-3 | 551,9e-3 | 891,0e-3 | 751,9e-3 |
| R-M | 900,0e-3 | 3,100 | 1,2 | 4,20 |
| CPE,E2 | 71,65e-3 | 101,7e-3 | 66,65e-3 | 101,7e-3 |
| Alpha-E2 | 720,3e-3 | 785,3e-3 | 885,3e-3 | 795,3e-3 |
| R-E2 | 123,2 | 201,2 | 143,2 | 173,2 |
| W-E2 | 89,97 | 900,0e-3 | 470,0e-3 | 330,0e-3 |
| W-E1 | 123,1 | 900,0e-3 | 300,0e-3 | 300,0e-3 |
| R-S1 | 22,27 | 30,50 | 15,70 | 19,50 |
| W-M | 19,19 | 900,0e-3 | 900,0e-3 | 900,0e-3 |
| R-S2 | 92,89 | 30,00 | 65,50 | 20,00 |
| Goodness of Fit | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

El Goodness of Fit (GoF) es un concepto utilizado para evaluar la calidad del ajuste entre un modelo y los datos experimentales. En este contexto, se trata de una medida que cuantifica qué tan bien el modelo de circuito equivalente representa los datos obtenidos experimentalmente. A través de este concepto, se determina si las predicciones del modelo coinciden con las observaciones reales, lo cual es esencial para validar el modelo teórico. Un GoF de 0,00 es ideal y refleja la validez del modelo propuesto para describir el comportamiento del sistema electroquímico en las condiciones experimentales.



7.2.7 Anexo I: Voltametría cíclica

A continuación, se presentan los resultados de voltametría cíclica y derivada para las concentraciones iniciales de 0,018 M y 0,028 M de LiCl.

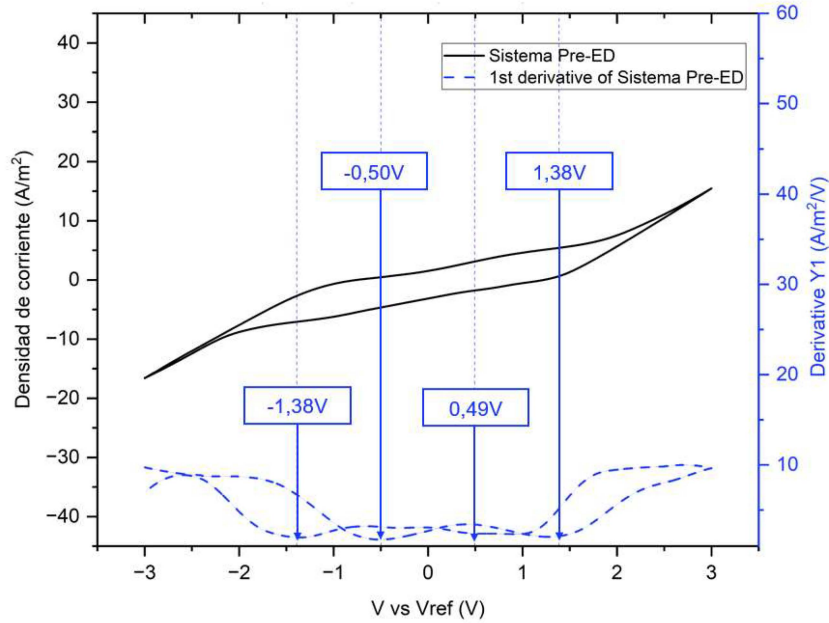


Figura 31. Voltametría cíclica y derivada Pre-ED para una concentración inicial de 0,018 M de LiCl.

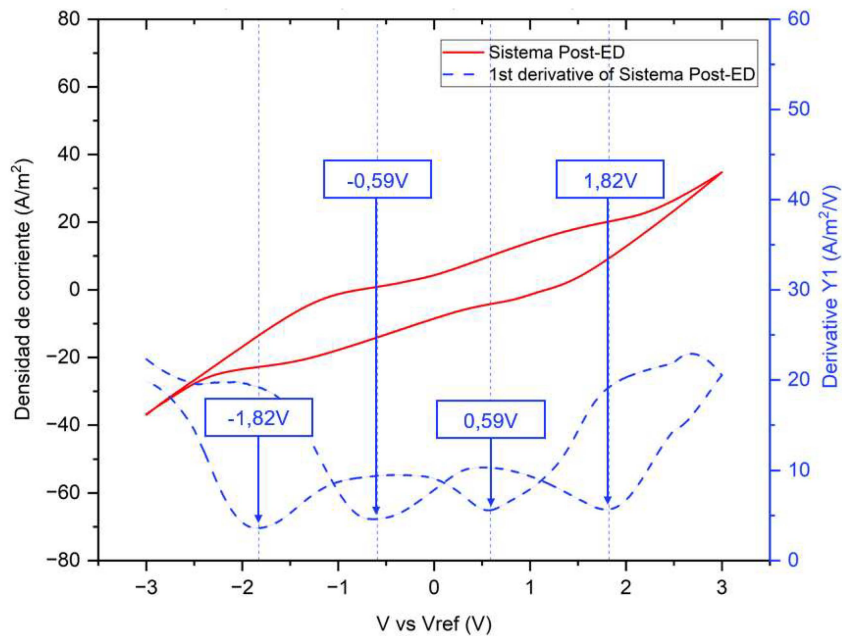


Figura 32. Voltametría cíclica y derivada Post-ED para una concentración inicial de 0,018 M de LiCl.

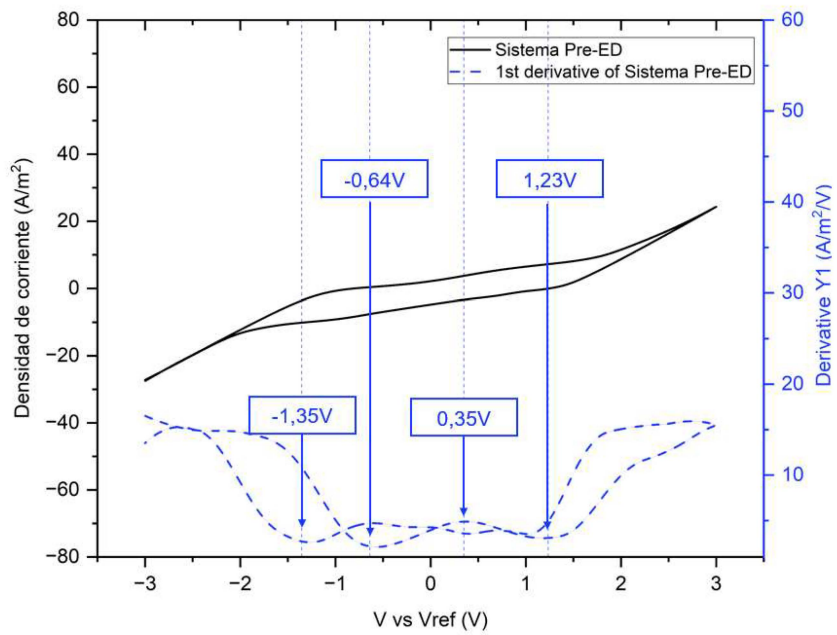


Figura 33. Voltametría cíclica y derivada Pre-ED para una concentración inicial de 0,028 M de LiCl.

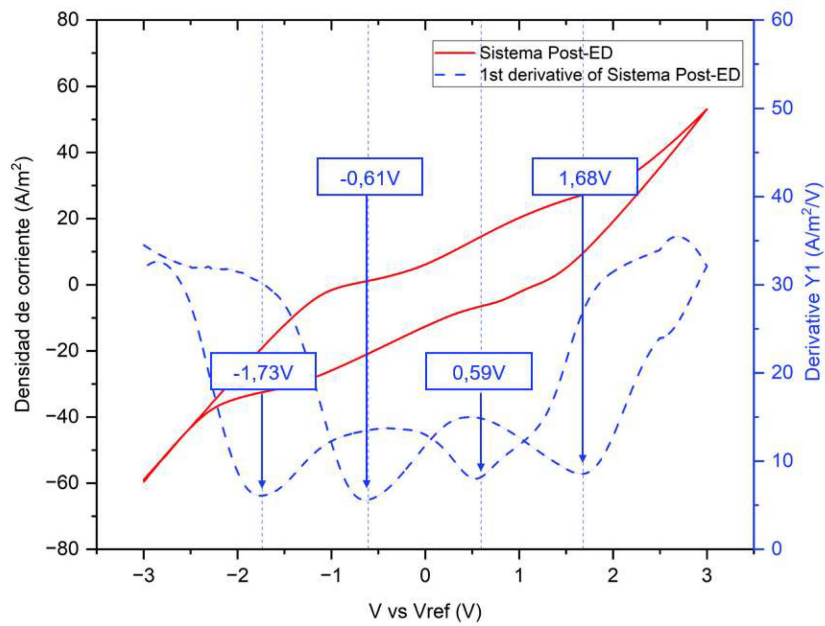


Figura 34. Voltametría cíclica y derivada Post-ED para una concentración inicial de 0,028 M de LiCl.