

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**EVALUACIÓN DE LA DEIONIZACIÓN CAPACITIVA DE NaCl ACUOSO
EMPLEANDO UN ELECTRODO DE CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON
HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

KENJO OTSUKA SALINAS

ASESOR

DR. MAYNARD JORGE KONG MORENO

Julio, 2018

AGRADECIMIENTOS

Durante los últimos dos años he sido parte de un proceso riguroso y exigente cargado de muchos desafíos y grandes satisfacciones; si bien es cierto los procesos académicos finalizan con un reconocimiento individual la construcción de este trabajo no habría sido posible sin el esfuerzo colectivo. En ese sentido, deseo agradecer a mi madre Elva y mi padre Luis, por su apoyo incondicional y su paciencia incansable para impulsarme a cumplir siempre mis metas. A mis hermanas por su amoroso acompañamiento y buenos consejos en este periodo profesional.

Asimismo, quiero agradecer mi asesor de tesis Dr. Maynard Jorge Kong Moreno por su invaluable apoyo y dedicación constante en la realización y culminación de este proyecto. A la Dra. Patricia Morales Bueno, que en calidad de directora de la Maestría en Química siempre mostró todo su apoyo a lo largo de estos dos años de estudios. A los miembros del jurado Dra. Magali Camargo León y Dra. Juana Rosa María Robles Caycho por sus recomendaciones en la mejora y finalización de este trabajo. A la Lic. Milka Cajahuanca Collao por toda su ayuda en la realización de los análisis. Al Mg. E. Rubén Sánchez Alcántara por la colaboración brindada. A cada uno de los profesores que gracias a sus conocimientos brindados aportaron significativamente a mi formación académica. A cada uno de mis compañeros y amigos por los consejos otorgados.

Finalmente, quiero agradecer al Estado peruano y CIENCIA ACTIVA de CONCYTEC, convenio 231-2015 FONDECYT por la beca otorgada, que me ha permitido seguir formándome profesionalmente.

1. RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se presenta la síntesis, caracterización y aplicación de un electrodo de carbón activado y carbón activado modificado con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio en la remoción de cloruro de sodio mediante el proceso de deionización capacitiva (CDI) en soluciones acuosas salinas preparadas de **200, 500 y 1000 ppm** y aplicando potenciales de **0,8; 1,0 y 1,2 V**. El desarrollo de la tecnología de deionización capacitiva (CDI) para la desalinización de soluciones electrolíticas es un área bastante prometedora, registrándose hasta la fecha múltiples trabajos a escala de laboratorio e industrial. El proceso de deionización capacitiva (CDI) depende directamente de la capacitancia eléctrica de los materiales empleado como electrodos, la humectabilidad de estos, así como el potencial de trabajo aplicado entre los electrodos. Los materiales carbonosos al ser modificados con líquido iónico presentan un incremento de la capacitancia eléctrica, gran estabilidad electroquímica, así como una mejora de la humectabilidad. Ante esto, surge la siguiente interrogante: ¿será posible desarrollar un electrodo que contribuya a la mejora de la remoción de cloruro de sodio en el campo de la deionización capacitiva (CDI)? Mediante voltametría cíclica se calcula la capacitancia eléctrica del carbón activado modificado y carbón activado; siendo **58,40 F/g** y **44,20 F/g**, respectivamente. Mediante la medición del ángulo de contacto se obtiene una mejora de la humectabilidad de **112,00°** para el electrodo sin modificar a **61,90°** para el electrodo modificado. Finalmente, se logra determinar que a una concentración salina de **1240 ppm** y un potencial de **1,0 V** se obtiene la mayor capacidad de remoción de **13,79 mg/g**.

2. ABSTRACT

In the present thesis is presented the synthesis, characterization and application of an activated carbon electrode and activated carbon modified with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for the removal of sodium chloride in prepared aqueous saline solutions of **200, 500 and 1000 ppm** and applying potentials of **0,8; 1,0 and 1,2 V** by means of capacitive deionization process (CDI). The development of capacitive deionization (CDI) technology for the desalination of electrolytic solutions is a quite promising field, with multiple laboratory and industrial scale work being recorded to date. The capacitive deionization process (CDI) directly depends on the electrical capacitance of the materials used as electrodes, wettability, as well as the applied work potential between the electrodes. The carbonaceous materials modified with ionic liquid exhibit an increase in electrical capacitance, great electrochemical stability, as well as an improvement in wettability. Given this, the following question arises: will it be possible to develop an electrode that contributes to the improvement of the removal of sodium chloride in the field of capacitive deionization (CDI)? Through cyclic voltammetry technique, the electrical capacitance of modified activated carbon and activated carbon is calculated as **58,40 F/g** and **44,20 F/g**, respectively. By measuring the contact angle, an improvement in wettability is obtained from **112,00°** for the unmodified electrode to **61,90°** for the modified electrode. Finally, it is determined that the highest removal capacity of **13,79 mg/g** is obtained at a saline concentration of **1240 ppm** and a working potential of **1,0 V**.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

1.	RESUMEN.....	3
2.	ABSTRACT.....	4
3.	INTRODUCCIÓN.....	12
4.	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	14
5.	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	15
5.1.	Objetivos generales.....	15
5.2.	Objetivos específicos.....	15
6.	MARCO REFERENCIAL.....	16
6.1.	Doble capa eléctrica.....	16
6.2.	Deionización capacitiva (CDI).....	22
6.3.	Electrodo de pasta de carbono con líquido iónico.....	26
7.	METODOLOGÍA.....	27
7.1.	Reactivos.....	27
7.2.	Materiales.....	28
7.3.	Equipos.....	28
7.4.	Caracterización de los reactivos.....	29
7.5.	Fabricación de los electrodos de carbón activado.....	29
7.6.	Caracterización de los electrodos.....	30
7.7.	Medición del ángulo de contacto de la gota de agua.....	31
7.8.	Preparación de las soluciones acuosas.....	31
7.9.	Realización de las curvas cinética de la capacidad de adsorción de cloruro de sodio.....	31
7.10.	Análisis por espectrofotometría UV / VIS de las soluciones salinas posterior al proceso de deionización capacitiva.....	33

8.	RESULTADOS.....	34
8.1.	Caracterización de los reactivos.....	34
8.2.	Caracterización de los electrodos.....	36
8.3.	Curvas cinéticas de adsorción de cloruro de sodio.....	44
8.4.	Análisis por espectrofotometría UV / VIS de las soluciones salina posterior al proceso de deionización capacitiva.....	54
9.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
9.1.	Caracterización de reactivos	55
9.2.	Caracterización del electrodo	55
9.3.	Espectrofotometría UV / VIS.....	58
9.4.	Curvas cinéticas de adsorción de cloruro de sodio.....	59
10.	CONCLUSIONES	66
11.	RECOMENDACIONES.....	67
12.	BIBLIOGRAFÍA.....	68
13.	ANEXO.....	75
13.1.	Espectro IR teórico del nujol.....	75
13.2.	Análisis composicional por EDS	76
13.3.	Curva de calibración	79
13.4.	Proceso de deionización capacitiva (CDI).....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Orientación de las moléculas de agua y cationes sobre la superficie.	17
Figura 2. Diagrama potencial eléctrico vs. distancia según los modelos teóricos de: A) Helmholtz-Perrin, B) Gouy-Chapmany, C) Gouy-Chapman-Stern	19
Figura 3. Comparación de los modelos de interfase (A) Gouy-Chapman-Stern y (B) Donnan modificado	21
Figura 4. Fenómeno de electroadsorción de iones en los microporos	22
Figura 5. Línea del tiempo de los trabajos publicados en CDI	23
Figura 6. Diagrama general del proceso CDI	24
Figura 7. a) Proceso de electroadsorción b) proceso de descarga de iones al invertir el potencial	25
Figura 8. Diagrama general del diseño de flujo entre electrodos	25
Figura 9. Imagen del electrodo de carbón activado modificado recién preparado. Escala aproximada.	30
Figura 10. A) Imagen del sistema de desalinización; B) diagrama del sistema de desalinización.	32
Figura 11. Espectro ATR-FT-IR del hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio > 98 %...34	34
Figura 12. Espectro ATR-FT-IR de la vaselina líquida.	35
Figura 13. Espectro ATR-FT-IR del carbón activado.	36
Figura 14. Voltamograma de los primeros 50 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s entre 1,5 y -1,5 V para los electrodos de carbón activado (CA) y carbón activado más líquido iónico (CA + LI) para una concentración NaCl 0,5 M.	36
Figura 15. Voltamogramas tomados al quinto ciclo de barrido del electrodo de carbón activado a diferente velocidad de barrido entre 1,5 V y -1,5 V para una concentración NaCl 0,5 M.	37
Figura 16. Voltamogramas tomados al quinto ciclo de barrido del electrodo de carbón activado más líquido iónico a diferente velocidad de barrido entre 1,5 V y -1,5 V para una concentración NaCl 0,5 M.	37
Figura 17. Voltamograma comparativo entre los electrodos de carbón activado solo (CA) y el carbón activado más líquido iónico (CA + LI) a velocidad de barrido de 5 mV/s entre 0,4 V y -0,1 V para una concentración NaCl 0,5 M. Los voltamogramas fueron tomados al quinto ciclo de barrido.	38

Figura 18. Espectro ATR-FT-IR de: electrodo de carbón activado más líquido iónico, electrodo de carbón activado y electrodo de carbón activado más líquido iónico después de su segundo uso posterior a la descarga.....	38
Figura 19. Micrografía SEM magnificada a 400x y 260x: A) electrodo de carbón activado; B) electrodo de carbón activado más líquido iónico; C) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga; D) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.	39
Figura 20. Micrografía SEM magnificada a 1000x y 800x: A) electrodo de carbón activado; B) electrodo de carbón activado más líquido iónico; C) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga; D) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.	41
Figura 21. Micrografía SEM magnificada a 100x del electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.....	42
Figura 22. Imágenes tomadas de una gota de agua sobre los electrodos recién preparados: Arriba, el electrodo de carbón activado; abajo, el electrodo de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.	43
Figura 23. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 1 en una solución acuosa de 1092 ppm y un potencial aplicado de 1,2 V.....	46
Figura 24. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 2 en una solución acuosa de 1240 ppm y un potencial aplicado de 1,0 V.....	46
Figura 25. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 3 en una solución acuosa de 996 ppm NaCl y un potencial aplicado de 0,8 V.....	47
Figura 26. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 4 en una solución acuosa de 574 ppm NaCl y un potencial aplicado de 1,2 V.....	47
Figura 27. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 5 en una solución acuosa de 571 ppm NaCl y un potencial aplicado de 1,0 V.....	48

Figura 28. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 6 en una solución acuosa de 535 ppm NaCl y un potencial aplicado de 0,8 V.....	48
Figura 29. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 7 en una solución acuosa de 261 ppm NaCl y un potencial aplicado de 1,2 V.....	49
Figura 30. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 8 en una solución acuosa de 269 ppm NaCl y un potencial aplicado de 1,0 V.....	49
Figura 31. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 9 en una solución acuosa de 254 ppm NaCl y un potencial aplicado de 0,8 V.....	50
Figura 32. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 10 en una solución acuosa de 1085 ppm de NaCl y un potencial aplicado de 1,0 V.....	50
Figura 33. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 11 en una solución acuosa de 246 ppm de NaCl y un potencial aplicado de 1,0 V.....	51
Figura 34. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 12 en una solución acuosa de 965 ppm de NaCl y un potencial aplicado de 1,2 V.....	51
Figura 35. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 13 en una solución acuosa de 509 ppm de NaCl y un potencial aplicado de 1,2 V.....	52
Figura 36. Isoterma de adsorción a diferentes potenciales de trabajo y concentraciones para los electrodos de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y carbón activado.....	52
Figura 37. Gráfica donde se observa las isotermas de adsorción capacitiva, descarga y electroadsorción para un potencial de 1,0 V. Sea: Adsorción capacitiva la capacidad de electroadsorción máxima, adsorción aquella capacidad después de la descarga y electroadsorción la diferencia entre adsorción capacitiva y adsorción.....	53
Figura 38. Espectro UV a diferentes concentraciones de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio acuoso.....	54
Figura 39. Espectro UV del electrodo de carbón activado sin modificar y electrodo de carbón activado modificado después de diversos usos.....	54

Figura 40. Gráfica general descriptiva del fenómeno capacitivo experimental para el electrodo de carbón activado modificado.	59
Figura 41. Gráfica de consumo de oxígeno vs tiempo a diferentes potenciales de trabajo en un medio acuoso de NaF 5,0 mM empleando electrodos de carbón activado	62
Figura 42. Gráfica de producción de H ₂ O ₂ vs tiempo para diferentes potenciales durante la carga y descarga a 0 V. Concentración de NaF = 5,0 mM	63
Figura 43. Espectro IR teórico del nujol obtenido a partir de Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)	75
Figura 44. Espectro EDS del electrodo de carbón activado sin modificar.....	76
Figura 45. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado con hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.	76
Figura 46. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.....	77
Figura 47. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.....	77
Figura 48. Espectro EDS de las partículas extrañas del electrodo del carbón activado modificado usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.	78
Figura 49. Espectro EDS de las partículas extrañas del electrodo del carbón activado modificado usado por segunda vez y tomados posterior a la descarga.....	78
Figura 50. Gráfica de dispersión de los puntos señal promedio vs concentración.	79
Figura 51. Curva de calibración donde se muestran los puntos obtenidos experimentalmente, así como la línea de tendencia.	81
Figura 52. Esquema del proceso CDI según el modelo Batch de flujo constante entre el reservorio y la celda de trabajo. Modelo referencial al empleado experimentalmente	81
Figura 53. Gráfica experimental del proceso de deionización capacitiva de un electrodo de carbón activado para una solución acuosa de 4 mM NaCl y diferentes potenciales.	82
Figura 54. Gráfica concentración vs tiempo para tres concentraciones salinas y dos potenciales de trabajo para el electrodo de carbón activado	82
Figura 55. Gráfica experimental de remoción de iones de un electrodo de carbón activado para una solución acuosa de 4 mM NaCl y diferentes potenciales	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tabla de especificaciones del Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio adquirido de Acros Organics.....	27
Tabla 2. Composición elemental del electrodo de carbón activado y carbón activado modificado recién preparados.....	40
Tabla 3. Composición elemental del electrodo carbón activado modificado a un primer y segundo uso tomados posterior a la descarga. Los electrodos analizados fueron empleados como cátodo.....	40
Tabla 4. Composición elemental de las partículas blancas sobre el electrodo de carbón activado modificado después de su primer y segundo uso. Los electrodos analizados fueron empleados como cátodo y tomados posterior a la descarga.....	42
Tabla 5. Tabla de los valores del ángulo de contacto del carbón activado más líquido iónico y el carbón activado recién preparados.....	43
Tabla 6. Tabla donde se muestra el tiempo de carga de los distintos electrodos de trabajo.	44
Tabla 7. Tabla general donde se describe las características, condiciones de trabajo y resultados obtenidos de los electrodos de carbón activado modificado. El área de contacto representa el área de contacto del cátodo con la solución salina. El tiempo de adsorción máxima es el tiempo establecido a partir de las gráficas de capacidad de adsorción. El tiempo de descarga fue de 30 minutos para todos los análisis.	45
Tabla 8. Tabla general donde se describe las características, condiciones de trabajo y resultados obtenidos de los electrodos de carbón activado sin modificar. El área de contacto representa el área de contacto del cátodo con la solución salina. El tiempo de adsorción máxima es el tiempo establecido a partir de las gráficas de capacidad de adsorción. El tiempo de descarga fue de 30 minutos para todos los análisis.	45
Tabla 9. Tabla de capacidad de electroadsorción de NaCl de diversos materiales carbonosos a diferentes concentraciones salinas y potenciales de trabajo (21,62).	62
Tabla 10. Datos experimentales obtenidos a partir de espectrofotometría de emisión atómica.....	79
Tabla 11. Tabla de los Coeficientes de regresión lineal simple empleando el programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 24.	80
Tabla 12. Tabla de Correlación lineal ANOVA empleando el programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 24.	80

3. INTRODUCCIÓN

La disminución de los recursos hídricos aprovechables para las actividades humanas es actualmente un problema de suma relevancia a nivel mundial, cuyo origen va desde problemas locales como el bajo desarrollo económico y el incremento poblacional hasta problemas globales como el cambio climático (1). Según estimaciones realizadas hasta el 31 de enero del 2013, existen aproximadamente 2 mil millones de personas expuestas a escasez de agua dentro de cuencas hidrográficas (2). Además, según diversos cálculos computacionales sobre la disponibilidad de recursos hídricos de cuenca, se estima que para el 2050 existirán cerca de 4 mil millones de personas expuestas a escasez de agua dentro de cuencas, siendo las regiones de Asia central y del sur las más afectadas (2–4). Ante esta problemática global es más que evidente la necesidad de explorar nuevas fuentes de agua que puedan ser aprovechadas para las actividades del hombre.

Ante esto, surge una alternativa que pretende aprovechar la gran disponibilidad de aproximadamente el 96,5 % del agua líquida del planeta (5). Esta es la desalinización del agua marina. La desalinización del agua marina es una relativamente nueva tecnología que trata de suplir la falta de acceso de una gran población mundial a fuentes de aguas superficiales; lagos, lagunas, ríos, etc, así como a aguas subterráneas (6). El primer sistema de desalinización empleado a gran escala fue del tipo Destilación por Múltiple Efecto (MED) durante la primera mitad del siglo XX (7), el cual es un tipo de desalinización térmica basada en la destilación del agua a través de tubos calientes, donde el vapor de agua es condensado en una serie de etapas. Posteriormente se implementó la tecnología de Destilación Flash Multietapa (MSF) que consiste en pasar una corriente de agua caliente a alta presión a través de una serie de cámaras conectadas entre sí a una menor presión, de tal manera que se produce una evaporación del agua debido a la reducción de la presión (8). A pesar de su facilidad operacional y su alta capacidad de producción de agua pura, su elevado costo energético ha generado que estas tecnologías térmicas sean desplazadas por tecnologías de membrana más económicas como la ósmosis inversa (RO) (9), la cual emplea una membrana semipermeable que retiene los iones mientras deja pasar el solvente al aplicarse una presión superior a la presión osmótica de la solución (10), siendo actualmente el método de desalinización más empleado a nivel mundial con el 67 % de producción mundial de agua, seguido por el MSF 23 % y el MED con el 8 % (7). A pesar del alto costo de pre-tratamiento y pos-tratamiento de hasta 4 veces el valor teórico (10), el costo total de desalinización por ósmosis inversa es de 0,45 \$/m³ siendo solo ligeramente

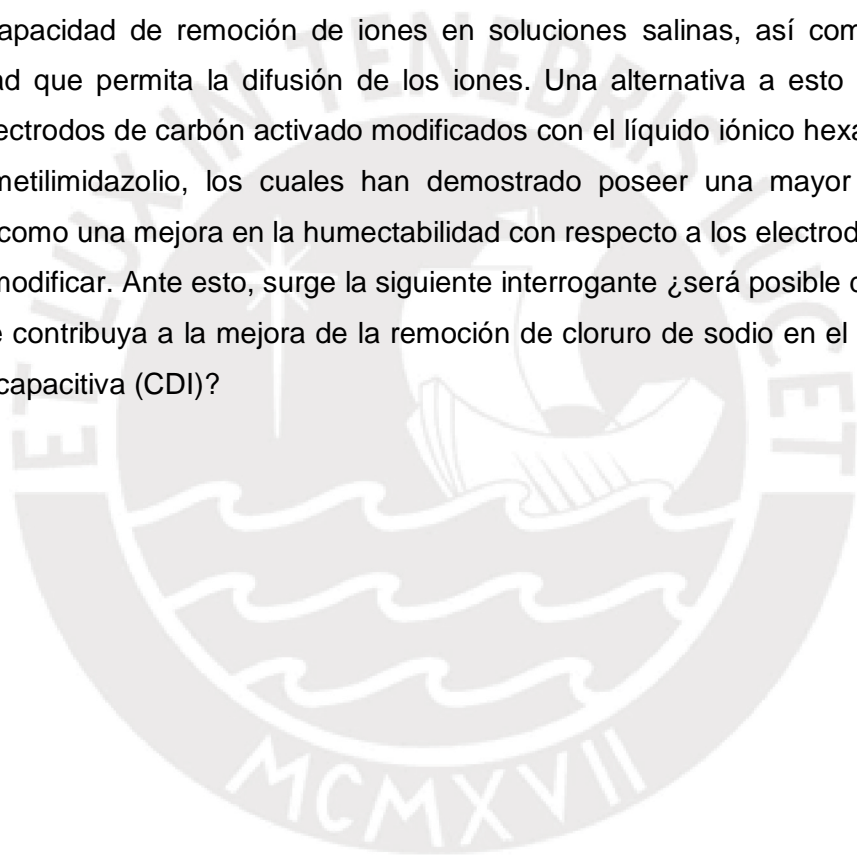
inferior a los $0,5 \text{ \$/m}^3$ de los anteriores métodos de desalinización térmica. Finalmente, en la industria actual se emplea en menor medida otro tipo de tecnología de membrana conocida como electrodiálisis (ED), un proceso de separación que consiste en la aplicación de un potencial eléctrico sobre dos electrodos separados por membranas intercambiadoras (11), el cual ha demostrado tener un menor costo energético de desalinización que la ósmosis inversa (12), pero que debido a los grandes problemas de contaminación y mantenimiento que presenta hacen de este un método poco viable a nivel industrial (7).

Sin embargo, las investigaciones de métodos alternativos para la desalinización continúan con mucho interés en la actualidad dado que hasta el momento las tecnologías empleadas industrialmente no han podido combinar adecuadamente la alta eficiencia energética de los tecnologías de membrana y el bajo costo operacional de las tecnologías térmicas. Una alternativa prominente que ha reaparecido en los últimos años con gran interés debido a su mayor eficiencia energética que los procesos de ósmosis inversa y electrodiálisis (12), con una gran capacidad de remover múltiples contaminantes como nitrato, amonio, sólidos totales, cloruro, potasio, entre otros (13,14) y una potencial aplicación a escala industrial es la tecnología de Deionización Capacitiva (CDI) (14,15). La deionización capacitiva es un proceso aplicado principalmente al tratamiento de aguas, cuya concentración salina es menor a 10 g/L , que consiste en la electroadsorción de iones sobre la superficie de electrodos porosos de gran área superficial a los cuales se aplica un potencial menor a 2 V . Debido a la diferencia de potenciales entre ambos electrodos se produce una corriente no faradaica en donde los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo (12)(16). Pese a sus evidentes ventajas señaladas anteriormente, hoy en día se continua investigando nuevos electrodos que brinden una mayor capacitancia eléctrica y por ende una mayor eficiencia de remoción que permita aminorar aún más los costos; ante esto surge la idea de poder modificar el electrodo de carbón activado, el cual presenta una gran área superficial y es de muy bajo costo, con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio para la mejora de la capacitancia(17). Así pues, nace la interrogante de si el electrodo de carbón activado modificado con hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio puede ofrecer una mejora en la eficiencia de remoción con respecto a otros electrodos estudiados hasta el momento.

4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Debido a la creciente necesidad global de aprovechamiento de las aguas salinas para el consumo humano, así como el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes que permitan la sustentabilidad del proceso de desalinización, surge como una opción viable el proceso de deionización capacitivo (CDI), debido a su mejor eficiencia energética, bajo costo de producción y mantenimiento, comparado con otras técnicas de desalinización como la ósmosis inversa.

A pesar de esto, hoy más que nunca, existe mucho interés por desarrollar materiales con una mayor capacidad de remoción de iones en soluciones salinas, así como una mejor humectabilidad que permita la difusión de los iones. Una alternativa a esto podría ser el empleo de electrodos de carbón activado modificados con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, los cuales han demostrado poseer una mayor capacitancia eléctrica, así como una mejora en la humectabilidad con respecto a los electrodos de carbón activado sin modificar. Ante esto, surge la siguiente interrogante ¿será posible desarrollar un electrodo que contribuya a la mejora de la remoción de cloruro de sodio en el campo de la deionización capacitiva (CDI)?



5. **OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

5.1. OBJETIVOS GENERALES

- Modificar electrodos de carbón activado mediante la incorporación de componentes de líquidos iónicos para su aplicación en la deionización capacitiva en medio acuoso.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar electrodos de carbón activado, mediante la incorporación de componentes de líquidos iónicos, y caracterizarlos por voltametría cíclica, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido.
- Cuantificar la capacidad de deionización capacitiva en medio acuoso de este electrodo de carbón activado modificado comparado con uno sin modificar.
- Comparar las capacidades de electroadsorción y desorción, tanto del electrodo modificado como del electrodo de carbón activado sin modificar.
- Determinar la eficiencia de electroadsorción de NaCl por masa de electrodo.

6. MARCO REFERENCIAL

6.1. DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La deionización capacitiva es un proceso principalmente capacitivo, es decir depende de la distribución de las cargas en la solución al aplicar un potencial determinado sobre el electrodo, Es claro que para poder explicar este comportamiento es importante, en primer lugar, entender los fenómenos que ocurren entre el electrodo, el solvente y las especies con cargas disueltas. Por ello, en el presente trabajo se pretende brindar una idea general de los principales modelos teóricos hasta la actualidad.

Asumiendo el electrodo como un sólido de carga total neutra, $q_s = 0$ y la solución conformada por las moléculas del solvente rodeando a los cationes y aniones, debido al principio de electroneutralidad, la densidad de cargas positivas y negativas tienen que ser iguales $\sigma_+ = \sigma_-$, es decir la sumatoria de cargas en la disolución es igual a cero, $q_d = 0$. Cuando el electrodo entra en contacto con la disolución ocurre una perturbación de la distribución de las cargas, las cargas al acercarse al electrodo generan un efecto inductivo en el electrodo que se puede definir como una imagen del ion pero de sentido contrario; considerando el electrodo como una lámina de metal, si un anión se acerca al metal este generaría un efecto inductivo sobre el electrodo polarizándose así positivamente; sin embargo, los iones catiónicos del metal no presentan libertad de movimiento. Por otro lado los electrones presentan una excelente movilidad a través del metal. Por esta razón se considera que la superficie del electrodo en la interfase está solo polarizada negativamente, $q_s < 0$, mientras que la interfase del solvente presenta un exceso de cargas positivas, $q_d > 0$, donde q_s es igual numéricamente pero de sentido contrario que q_d . Debido a que la superficie del electrodo está cargada negativamente, estas cargas a su vez generan un efecto inductivo sobre el solvente el cual, si tuviera un momento dipolar mayor a cero como el agua, haría que las moléculas de agua se alinearan de tal manera que el polo positivo estaría cercano al electrodo y el polo negativo se ubicaría lo más alejado posible del electrodo, **Figura 1**. Finalmente, cabe aclarar que inicialmente se mencionó que el electrodo, al estar en contacto con una solución cargada con iones, siempre presenta una distribución de cargas negativas sobre la superficie; sin embargo, esto puede cambiar al aplicarse un potencial positivo sobre el electrodo. En ese caso el electrodo estaría cargado positivamente, cambiando la orientación de las moléculas de agua y produciendo una atracción de los aniones sobre la superficie (18).

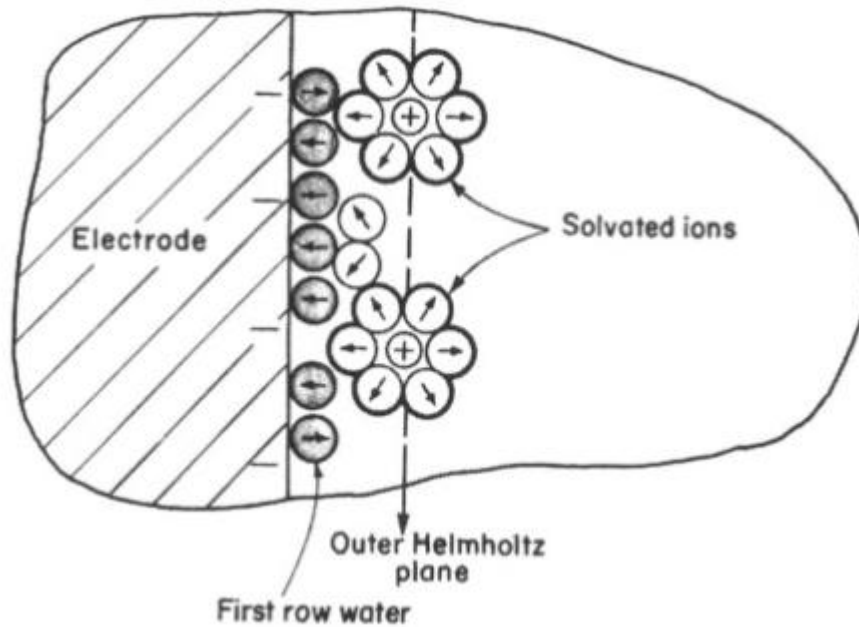


Figura 1. Orientación de las moléculas de agua y cationes sobre la superficie (18).

De acuerdo con la teoría de **Helmholtz-Perrin** se asume que la interfase electrodo-solución está formada por dos planos paralelos al electrodo. El primero, llamado el plano interno de **Helmholtz (IHP)**, está formado por moléculas del solvente orientadas con el campo eléctrico del electrodo, mientras el segundo plano, denominado el plano externo de **Helmholtz (OHP)**, está formado por una capa rígida de iones de signo contrario (19), siendo $q_s = -q_d = -q_{OHP}$. En la **Figura 2** se muestra cómo se produce una variación entre el potencial del electrodo y el potencial de la capa externa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \frac{d}{2\epsilon\epsilon_0} q_s^2 \quad (1)$$

Donde γ es el potencial del plano externo, d es la distancia entre el electrodo y el plano externo de **Helmholtz**, ϵ es la constante dieléctrica del material del plano interno de **Helmholtz** (solvente), ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío con un valor de $8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$, y q_s es la densidad de carga sobre la superficie del metal. Así pues, el potencial en la interfase disminuye linealmente con respecto a la distancia.

Además, de la teoría de **Helmholtz-Perrin** se obtiene que la capacitancia **C** es igual a:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (2)$$

Considerando que ϵ y d son prácticamente constantes, se obtiene una capacitancia constante en la interfase, esto es coherente con algunos resultados de curvas de electrocapilaridad. Sin embargo, este modelo no toma en consideración la variación de la capacitancia con respecto al potencial debido a la rigidez de los iones en la capa externa (18), así pues, **Gouy-Chapman** establecieron un modelo en el cual no se consideraba una distribución de cargas compacta, sino una zona difusa semejante a una nube formada por un gradiente de partículas puntuales de carga contraria a la del electrodo, cuya densidad disminuye con la distancia al electrodo $q_d \neq 0$. Para una distancia lo suficientemente alejada de la influencia del campo eléctrico producido por el electrodo, la carga total q_d es cero, es decir, existe el mismo número de cationes y aniones en la disolución. **Gouy-Chapman** propusieron que el potencial ψ_x , cuyo trabajo es necesario para llevar un ion desde una distancia infinita hasta una distancia x , disminuiría exponencialmente con la distancia x .

$$\psi_x = \psi_0 e^{-kx} \quad (3)$$

Donde ψ_0 es el potencial cuyo trabajo necesario para llevar un ion desde una distancia infinita hasta una distancia $x = 0$, x es la distancia tomada desde el electrodo hasta un punto x cualquiera, y k es la inversa del radio de **Debye** $k = \frac{1}{\lambda_D}$, que depende de la concentración de los iones en solución. A mayor concentración el valor de λ_D disminuye. Así pues, se tiene que la disminución del potencial es ahora exponencial y no lineal como en el modelo anterior **Figura 2**, así mismo se obtuvo que la capacitancia de la interfase ya no es constante sino que es una función hiperparabólico del potencial.

$$C = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 z^2 e_0^2 C_0}{KT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_s}{2KT} \quad (4)$$

Donde e_0 es la carga del electrón, z es el número de carga del ion en la interfase, K es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, C_0 la concentración de la solución y ψ_s el potencial electrostático de la zona difusa. En esta ecuación la capacitancia no solo depende del potencial, sino que también depende de la concentración y la carga de los iones (18).

Sin embargo, este modelo no es del todo preciso para explicar los fenómenos de electrocapilaridad. En realidad, solo se aplica para concentraciones muy bajas de iones. Ante esto, **Stern** combinó ambos modelos antes mencionados, afirmando que la interfase está formada por dos regiones; una zona rígida cercana al electrodo conformado por los dos planos de **Helmholtz** y la zona difusa de **Gouy-Chapman**. Este modelo de **Stern** también

conocido como el modelo **Gouy-Chapman-Stern** es el modelo más aceptado en la actualidad que describe el comportamiento de la interfase, en donde la carga q_s es igual a la sumatoria de las cargas de ambas zonas o capas pero con signo contrario (18).

$$q_s = -(q_H + q_G) \quad (5)$$

Aquí q_H y q_G representan la densidad de carga en la capa de **Helmholtz** y **Gouy-Chapman** respectivamente, debido a estas dos zonas bien definidas, la capacitancia de la interfase electrodo-solución puede ser expresada como una sumatoria de condensadores en serie.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (6)$$

Donde C es la capacitancia de la interfase, C_H y C_G son las capacitancias de **Helmholtz** y **Gouy-Chapman**, Ecuación 2 y 4 respectivamente. Esto se puede observar en la gráfica de potencial vs distancia, donde se observa que en la capa de **Gouy-Chapman-Stern** se obtiene una disminución lineal del potencial y un decaimiento exponencial en la zona difusa **Figura 2**.

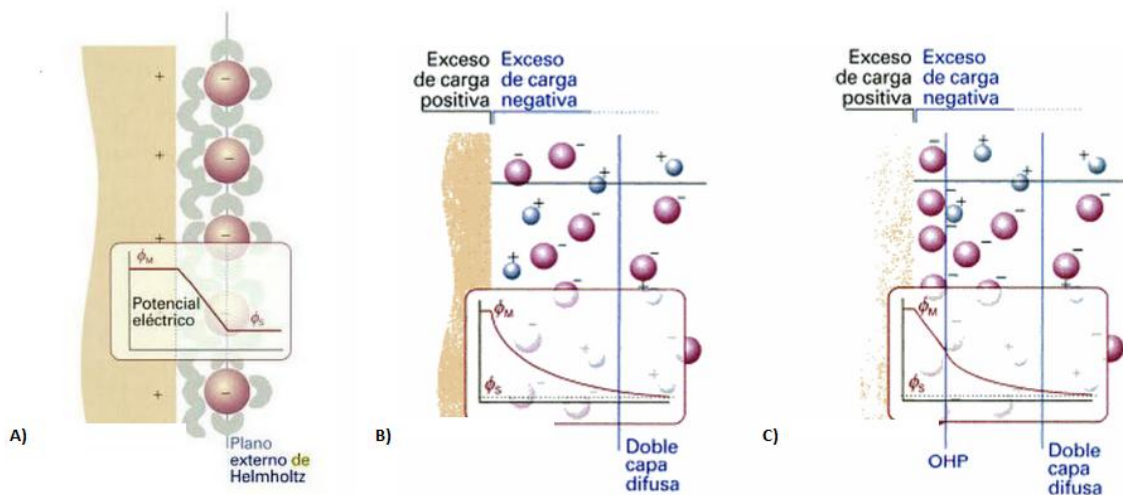


Figura 2. Diagrama potencial eléctrico vs. distancia según los modelos teóricos de: A) Helmholtz-Perrin, B) Gouy-Chapman, C) Gouy-Chapman-Stern (20).

A pesar de que el modelo de **Gouy-Chapman-Stern** describe adecuadamente la interfase electrodo-solución, este modelo presenta inconvenientes al querer ser aplicado para los procesos de deionización capacitiva, debido a que el modelo considera la distancia de la zona difusa lo suficientemente grande como para que no exista una interacción entre dos

interfases $x \gg \lambda_D$ (21). Puesto que la mayor capacidad de desalinización se da en los microporos (< 2 nm), siendo $\lambda_D \sim \frac{10}{\sqrt{C_0}}$ para una concentración de 10 mM se tiene un radio de **Debye** $\lambda_D \sim 3$ nm (22). Siendo este mucho mayor que la distancia de la interfase, para el caso de los microporos el modelo de **Gouy-Chapman-Stern** resulta inexacto, pues no toma en consideración la superposición de interfases. Así pues, en los últimos años se han realizado una serie de modelos que intentan describir el proceso de capacitancia en materiales porosos carbonosos como el carbón activado, nanotubos de carbono, grafeno, etc (23–25). Sin embargo, su simpleza al describir un amplio rango de concentraciones salinas y potenciales hacen del modelo modificado de **Donnan** el más empleado para describir la interfase electrodo-solución en los microporos de materiales porosos carbonosos (15). De acuerdo con este modelo, se asume que cuando el valor de λ_D es mucho mayor que el tamaño de poros se produce una superposición de la zona difusa, es decir se obtiene un potencial constante en medio de los poros (**Figura 3**). En el modelo modificado de **Donnan** además se considera la energía de atracción química (μ_{att}) entre los iones y las partículas carbonosas. Finalmente se toma en consideración el proceso de migración de iones en los microporos (< 2 nm) y los macroporos (> 50 nm) (24). Tomando en cuenta el término de eficiencia de carga Λ que mide la variación de la concentración total de iones en los microporos, inicialmente ($V = 0$) en los microporos existe una concentración de iones determinada, diferente a la concentración de la solución. Al aplicarse un potencial $V \neq 0$ se produce una acumulación de carga sobre la superficie de los microporos que produce la expulsión de los co-iones, iones de signo igual que la carga del microporo, y la adsorción de los contraiones, iones de signo opuesto que la carga del microporo, sin modificarse la eficiencia de carga Λ en (ii) y (iii) de la **Figura 4**. Al seguir incrementándose la carga en los poros, recién se produce la adsorción de los contraiones, generándose un incremento en la concentración de contraiones en el microporo ($\Lambda > 0$) (iv) (15). Debido a esto se produce una diferencia de potenciales entre los microporos y macroporos denominada como potencial de **Donnan** $\Delta\phi_d$. Así pues, de acuerdo a estas modificaciones del modelo de la doble capa eléctrica, **Donnan** (22) estableció las siguientes ecuaciones:

$$C_{mi,i} = C_{\infty,i} \cdot \exp(-z_i \cdot \Delta\phi_d + \mu_{att,i}) \quad (7)$$

Donde $C_{mi,i}$ es la concentración del ion **i** en el microporo, $C_{\infty,i}$ concentración del ion **i** en el macroporo, z_i es la valencia del ion **i**, $\Delta\phi_d$ el potencial de **Donnan** y $\mu_{att,i}$ atracción no-electrostática del ion **i** en el microporo, para fines prácticos se asume que $\mu_{att,i}$ es independiente de la naturaleza del ion (22). Para un caso particular de una sal 1:1 formada

por iones monovalente como el NaCl donde $C_{\infty,cation} = C_{\infty,anion}$ y $z_{cation} = -z_{anion} = 1$ se tiene que:

$$C_{mi,iones} = C_{mi,cationes} + C_{mi,aniones} = 2 \cdot C_{\infty} \cdot \exp(\mu_{att}) \cdot \cosh \Delta\phi_d \quad (8)$$

y

$$\sigma_{mi,iones} = C_{mi,cationes} - C_{mi,aniones} = -2 \cdot C_{\infty} \cdot \exp(\mu_{att}) \cdot \sinh \Delta\phi_d \quad (9)$$

Donde $\sigma_{mi,iones}$ es la densidad de carga iónica en el microporo y $C_{mi,iones}$ es la concentración total de iones en ambos electrodos. A partir de las ecuaciones 8 y 9 se puede calcular la eficiencia de carga:

$$\Lambda = \frac{C_{mi,iones} - C_{mi,iones}^0}{|\sigma_{mi,iones}|} = \tanh \frac{\Delta\phi_d}{2} \quad (10)$$

Donde Λ es la eficiencia de carga en el microporo y $C_{mi,iones}^0$ es la concentración de iones cuando el potencial aplicado V es igual a cero.

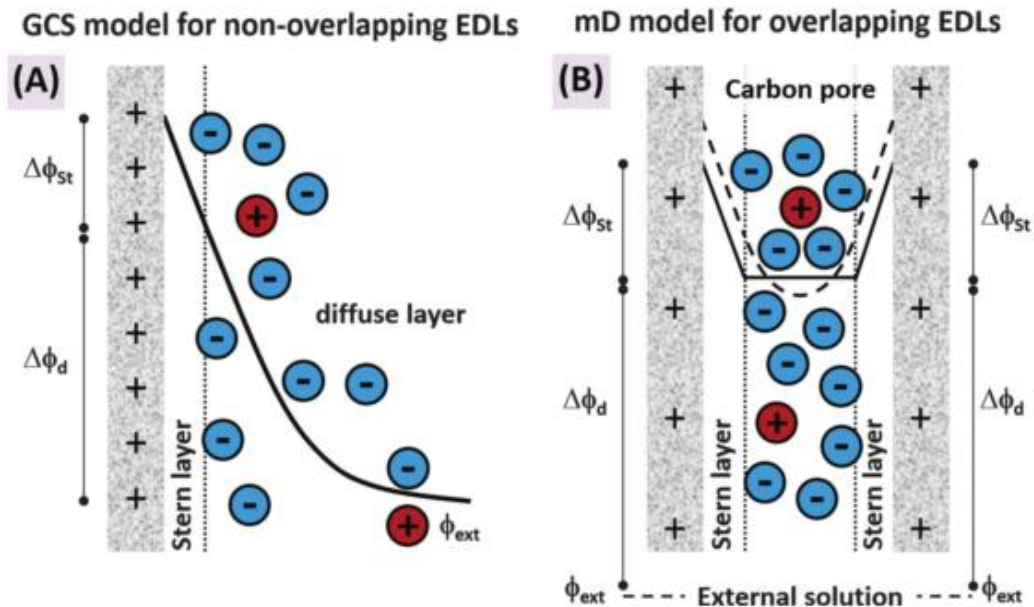


Figura 3. Comparación de los modelos de interfase (A) Gouy-Chapman-Stern y (B) Donnan modificado (15).

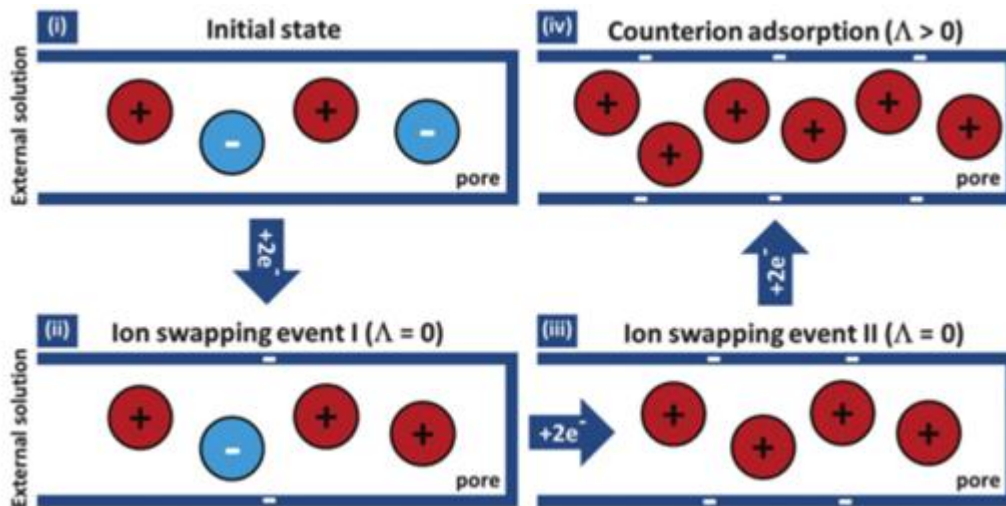


Figura 4. Fenómeno de electroadsorción de iones en los microporos (15).

6.2. DEIONIZACIÓN CAPACITIVA (CDI)

Las primeras investigaciones en deionización capacitiva datan de la década de 1960 en donde inicialmente las investigaciones del profesor Murphy et al. de la Universidad de Oklahoma establecían que el proceso de electroremoción de iones estaba dado por electroadsorción química de los iones Na^+ y Cl^- en ciertos grupos funcionales distribuidos sobre la superficie de materiales carbonosos (26,27). Además lograron establecer un primer modelo cinético que describía la variación de la concentración de iones de NaCl en el tiempo (28). Sin embargo, no fue hasta 1971 en donde se introdujo el primer modelo que describía el proceso CDI como capacitivo, tomando en cuenta la doble capa eléctrica (29). A pesar de estos primeros trabajos realizados, no fue hasta 1995 cuando el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore realizó los primeros trabajos serios en esta tecnología, empleando una celda formada por dos electrodos de aerogel separados 0,05 cm por donde pasa un flujo de distintas soluciones iónicas (30,31). Posteriormente, en 2005 se diseñó el primer prototipo industrial para la desalinización de soluciones artificiales diluidas de agua marina, obteniéndose muy buenos resultados con una mayor eficiencia energética que las tecnologías de ósmosis inversa para concentraciones iónicas bajas (14). Debido a estos trabajos realizados, a partir de la década de 1990 la tecnología CDI obtuvo un gran interés por la comunidad científica (21), no solo en el desarrollo de nuevos diseños de celdas que permitan optimizar la eficiencia de remoción (15) sino también en la fabricación de nuevos electrodos que ofrezcan una mayor capacidad de adsorción **Figura 5**. Entre estos los materiales carbonosos resaltan debido a su gran área superficial como fieltro de grafito (32), carbón activado (33,34), aerogeles (20), nanotubos de carbono (35) y grafeno (36).

Además, con el afán de incrementar la capacitancia y por ende la capacidad de electroadsorción, se han reportado muchos trabajos empleando nanopartículas de óxidos metálicos (37,38) y metálicas (39), así como modificación y funcionalización de electrodos (40–45).

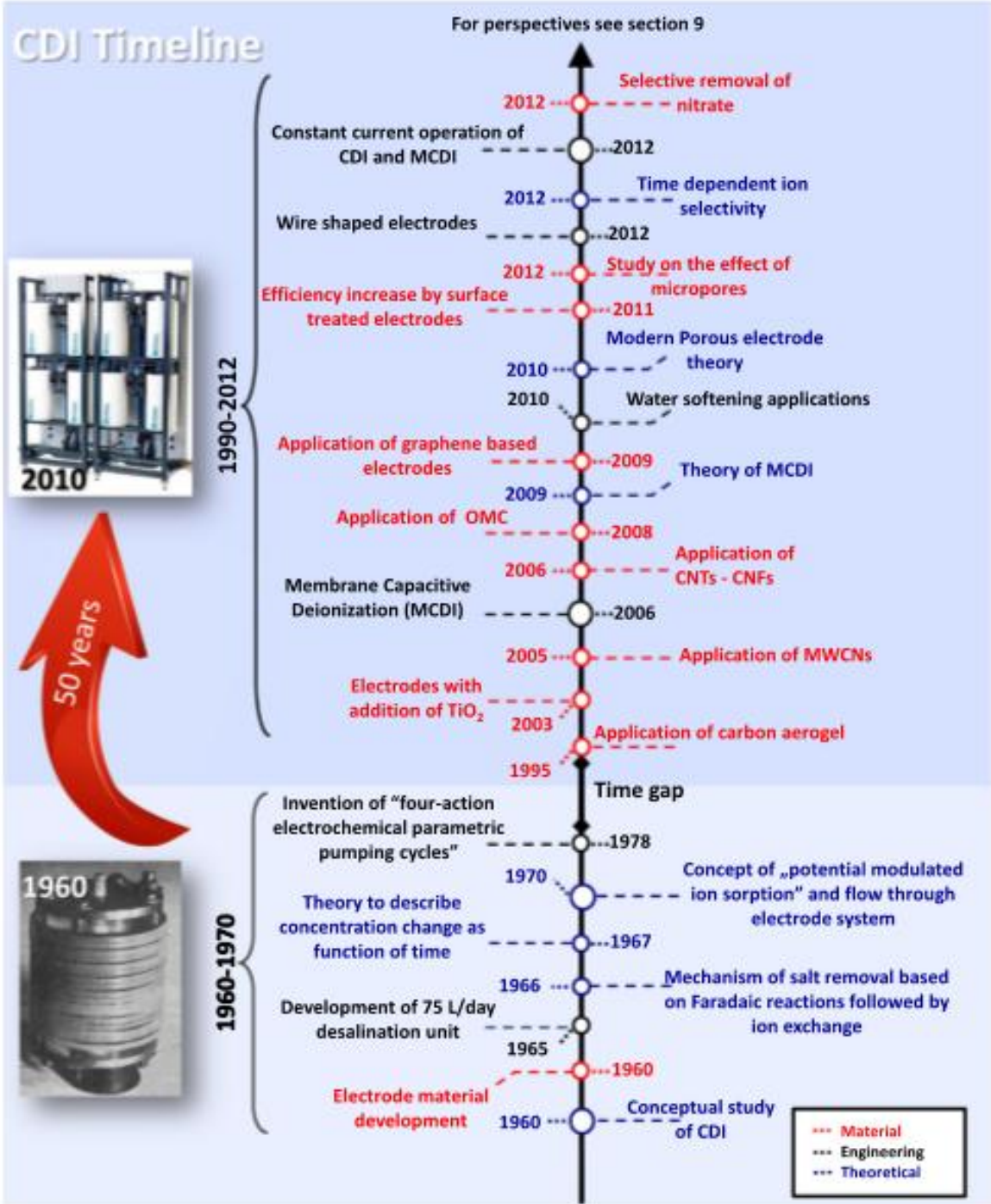


Figura 5. Línea del tiempo de los trabajos publicados en CDI (21).

La deionización capacitiva (CDI) es un proceso de electroadsorción de iones en disolución en donde, al aplicar una diferencia de potencial en una celda formada generalmente por dos electrodos, los iones en solución son atraídos hacia el electrodo, generalmente a base de materiales carbonosos porosos con gran área superficial, que permite una mayor área electroactiva dentro de los poros, con carga de signo opuesto, **Figura 6**. Cuando se deja de aplicar el potencial entre los electrodos, o cuando este se invierte, en los electrodos se produce la descarga de los iones, **Figura 7**. Esto es de gran importancia, pues indica la capacidad de recuperación del electrodo a través de ciclos de adsorción y desorción (21).

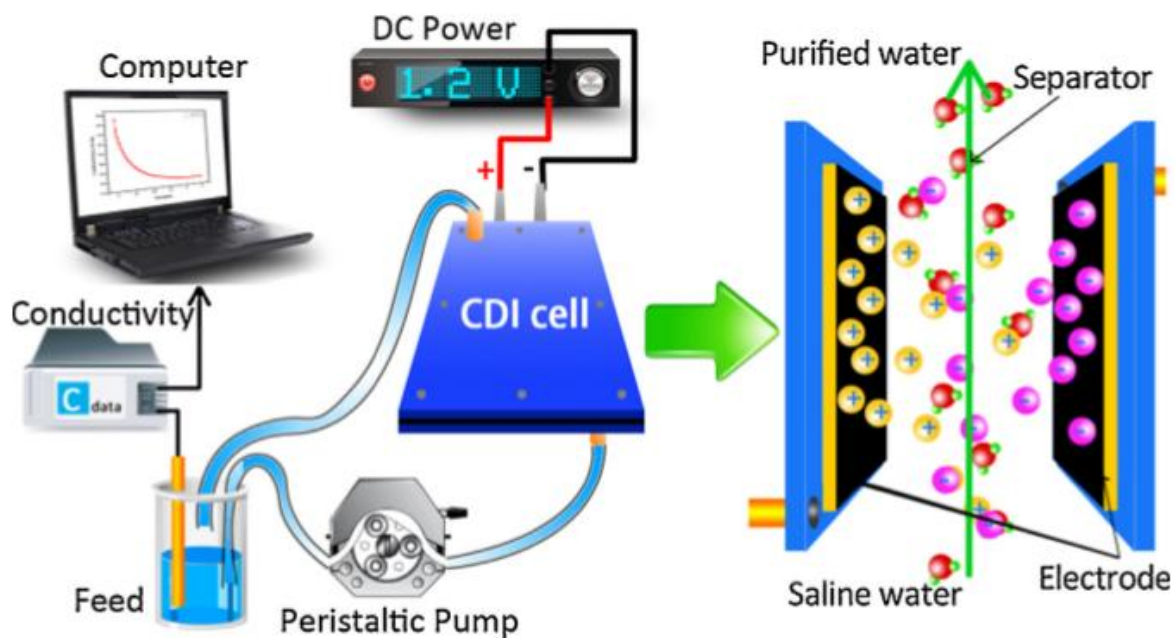


Figura 6. Diagrama general del proceso CDI (46).

Además, es necesario tener en cuenta que a pesar de que idealmente se desea que no exista procesos farádicos que disminuyan la eficiencia de carga sobre los poros, ni que produzcan productos no deseados, en la práctica esto no se puede evitar del todo ya que todo proceso **CDI**, que trabaja generalmente a potenciales entre 0,8 - 1,5 V, produce peróxido debido a su bajo potencial de reducción $E^0 = 0,087$ vs Ag/AgCl (47). Además sobre el electrodo se producen otras reacciones a potenciales mayores a 1 V, como la generación de OH^- , formación de HCl y oxidación del electrodo carbonoso (48). Debido a esto en múltiples trabajos se recomienda trabajar a un potencial menor a 1,5 V.

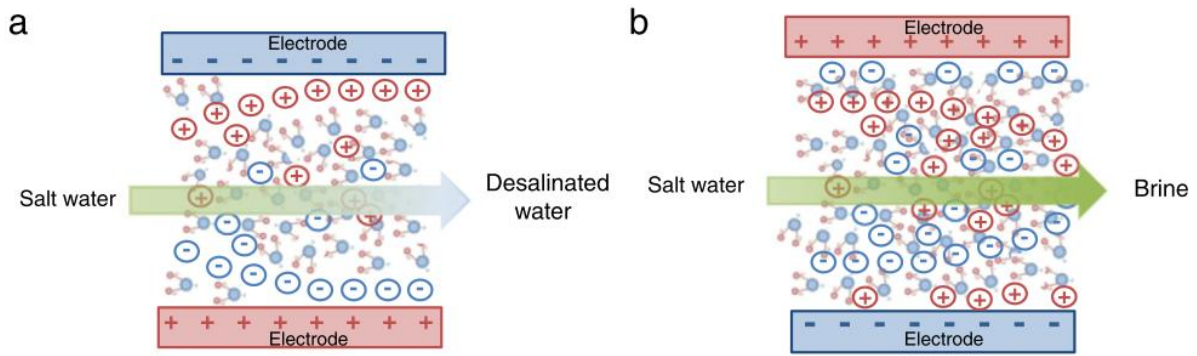


Figura 7. a) Proceso de electroadsorción b) proceso de descarga de iones al invertir el potencial (12).

Una característica importante de la tecnología **CDI** es que su eficiencia está estrechamente ligada con el diseño de la celda, el más estudiado debido a su practicidad, es el de **flujo entre electrodos**; este diseño consiste en dos láminas de un electrodo poroso situados paralelamente entre sí y separados por un aislante que evita el cortocircuito. La aplicación del flujo de la solución iónica se da en medio de estas dos láminas, **Figura 8**. Este modelo fue el primero en ser empleado y aun hoy en día la mayoría de los experimentos se realizan empleando este diseño (15). Se ha demostrado experimentalmente que para este diseño la eficiencia del proceso se ve afectada por la velocidad del flujo, a muy baja velocidad de flujo se tiene una disminución de la capacidad de electroadsorción, ya que es necesario que los iones en solución sean transportados eficientemente hacia los poros, mientras que a muy altas velocidades de flujo se observa un descenso de la capacidad de electroadsorción, debido a que la convección es tan elevada que supera la fuerza de electroadsorción (49).



Figura 8. Diagrama general del diseño de flujo entre electrodos (15).

6.3. ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO CON LÍQUIDO IÓNICO

Los líquidos iónicos son sales de naturaleza orgánica formadas por un catión de gran tamaño, como el imidazolio, piridinio y fosfonio y un anión de menor tamaño como Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , etc. Debido a esta diferencia de tamaños entre el catión y el anión, tales sales presentan un punto de fusión menor a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (50). Estos líquidos iónicos presentan propiedades muy particulares e interesante para la electroquímica: como su buena estabilidad química y electroquímica, así como su gran conductividad eléctrica en el orden de 10^{-2} y 10^2 mS.cm^{-1} (17). Estas propiedades son también aplicables para modificación de electrodos carbonosos (51). Una alternativa ampliamente empleada de modificación de materiales es la denominada **pasta de carbono**. Esta consiste en mezclar gránulos del material carbonoso como carbón activado, grafito, nanotubos de carbón, etc, junto con el líquido iónico empleando un aglutinante, generalmente parafina líquida, el cual le brinda estabilidad al electrodo (52). Estos electrodos de pasta de carbono modificados con líquido iónico demuestran una excelente conductividad eléctrica, buena transferencia de carga y mayor afinidad por el agua (17,53), así como un gran incremento de la capacitancia eléctrica al aumentar la proporción de líquido iónico contenido (53); debido a esto, se han reportado varios trabajos empleando estos electrodos modificados como supercapacitores (54,55).

A pesar de que los resultados de voltametría cíclica revelan que los electrodos de pasta de carbono modificados con líquido iónico son estables, es claro suponer que parte del líquido iónico solubles, como el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, sea soluble y se pueda desprender del electrodo y/o generar reacciones de hidrólisis. De acuerdo a algunas investigaciones de solubilidad se observó que el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio es un líquido iónico parcialmente soluble en agua y estable a condiciones de temperatura menores a 318 K y pH entre 7 y 12 (56,57).

7. METODOLOGÍA

7.1. REACTIVOS

Los reactivos que se emplearon para la elaboración de los electrodos de carbón activado fueron: carbón activado vegetal en polvo grado comercial elaborado por **Clarimex**, vaselina líquida grado USP (United States Pharmacopeia); también denominada como parafina líquida, aceite mineral o nujol, como agente aglutinante, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio > 98 % adquirido de **Acros Organics**, diclorometano grado analítico; NaCl y KCl grado analítico para los ensayos de desalinización. Finalmente, se utilizó agua Milli-Q como solvente y agua destilada para el lavado del carbón activado con el fin de eliminar iones y partículas pequeñas adheridas.

Nombre del material químico	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
Fórmula molecular	$C_8H_{15}F_6N_2P$
Peso molecular (g/mol)	284,186
Punto de fusión	6.5 °C
Punto de ebullición	> 340,0 °C
Densidad	1,3727 g/mL
Viscosidad	272,1 mPa.s (25 °C)
Solubilidad en agua	1 % Máx
Color	Transparente de incoloro a amarillo pálido

Tabla 1. Tabla de especificaciones del Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio adquirido de **Acros Organics**.

7.2. MATERIALES

- ▶ Láminas de grafito pirolítico de espesor $25 \pm 10 \mu\text{m}$ y conductividad eléctrica de 20000 S/cm elaborado por **Panasonic**, empleado como soporte del electrodo de carbón activado.
- ▶ Membrana de celulosa **1246** de **Filter Lab** como separador.
- ▶ Electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl 3,5 M **Hanna Instruments** y una lámina de platino de área 1,5 cm x 1 cm como electrodo auxiliar.
- ▶ Lente de aumento **Edmund Din 10 / 0,25** de magnificación X 10 y lámpara de luz blanca de 40 W y 60 Hz para la determinación del ángulo de contacto de la gota de agua de los electrodos.
- ▶ Micropipeta de volumen variable de capacidad 10-100 μL para la toma de alícuotas de solución salina.

7.3. EQUIPOS

- ▶ Bipotenciostato **CHI 1242C**.
- ▶ Conductímetro **OHAUS STARTER 300 C**.
- ▶ Fuente de poder **Ledblink HY3003**.
- ▶ Espectrofotómetro de absorción atómica **Perkin Elmer PinAAcle 900H**.
- ▶ Espectrofotómetro FT-IR, **Spectrum 100 de Perkin Elmer**.
- ▶ Espectrofotómetro UV / VIS **Agilent 8453**.
- ▶ Microscópico electrónico de barrido con espectrómetro de dispersión energética de rayos X, SEM-EDS **Quanta 650**.

7.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

Los reactivos carbón activado, vaselina líquida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y diclorometano, fueron caracterizados mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) empleando el espectrofotómetro FT-IR, **Spectrum 100** de **Perkin Elmer**.

7.5. FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE CARBÓN ACTIVADO

Para la formación del electrodo de carbón con hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio se mezcló carbón activado, vaselina líquida y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio en una proporción de 6:3:1, respectivamente, de un peso total de aproximadamente 2 g. Empleando diclorometano como medio para ayudar a la dispersión de los componentes, se agitó con una barra de agitación de aproximadamente 2 cm de largo por 5 horas para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Una vez obtenida la mezcla homogénea se vertió sobre una placa petri conteniendo una lámina de grafito pirolítico de área aproximada de 5,5 x 6,6 cm² (36,3 cm²); se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 horas para luego ser calentado en el horno a 50 °C por una hora, para asegurar la eliminación completa del solvente orgánico. Debido a la diferencia de espesor a lo largo de la superficie de los electrodos, se aplicó una fuerza constante de 4,5 N durante 3 horas después del calentamiento a 50 °C.

Para la formación del electrodo de carbón activado se siguió el mismo procedimiento reportado anteriormente empleando solamente carbón activado y la vaselina líquida como aglutinante en proporción de 2:1, respectivamente, de un peso total aproximado de 1,8 g.

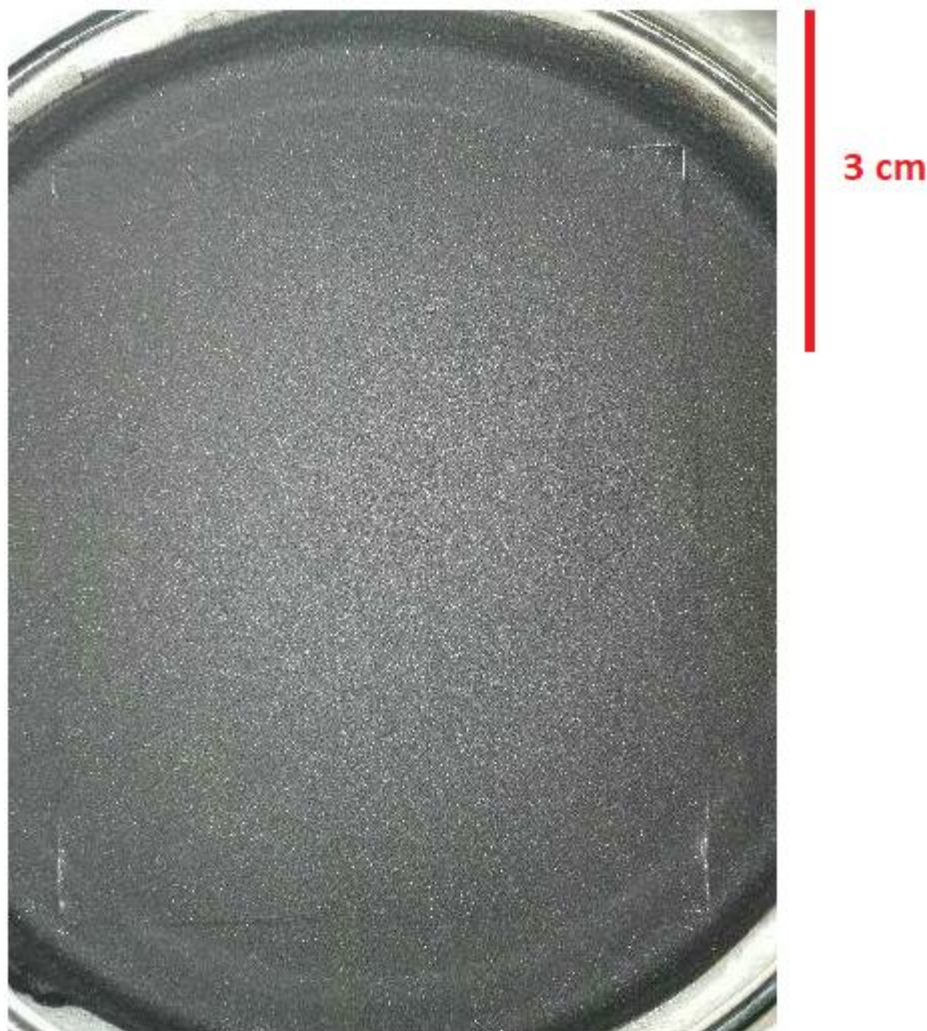


Figura 9. Imagen del electrodo de carbón activado modificado recién preparado. Escala aproximada.

7.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Los electrodos obtenidos de carbón activado y carbón activado más líquido iónico fueron caracterizados inicialmente por espectrofotometría FT-IR de reflectancia total atenuada (ATR) empleando un espectrofotómetro FT-IR, **Spectrum 100** de **Perkin Elmer**. Además, se obtuvieron las micrografías SEM, así como la composición elemental de los electrodos mediante espectroscopía de dispersión energética de rayos X (SEM-EDS) empleando un microscopio electrónico de barrido **Quanta 650**. Finalmente, se obtuvieron los perfiles electroquímicos de ambos electrodos mediante voltametría cíclica en un medio acuoso 1 M de NaCl. Para ello se empleó una lámina de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl 3,5 M **Hanna Instruments** y un bipotenciostato marca **CHI 1242C**.

7.7. MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO DE LA GOTA DE AGUA

Se vertió sobre la superficie de los electrodos de carbón activado una gota de aproximadamente 15 μL de agua Milli-Q. Posteriormente, con ayuda de una lente de aumento **Edmund Din 10 / 0,25** de magnificación X 10, una lámpara de luz blanca y una cámara digital de 13 M de resolución puesta a contraluz, se logró obtener las imágenes de la gota sobre la superficie de los electrodos. Finalmente, mediante el software de licencia libre **KLONK Image Measurement** se logró calcular el ángulo de contacto de la gota de agua para ambos tipos de electrodos de carbón activado estudiados.

7.8. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS

Para los análisis de desalinización se prepararon soluciones de NaCl de concentraciones **1000 ppm, 500 ppm y 200 ppm**, las cuales fueron empleadas como soluciones de trabajo. Debido a la baja energía de ionización del elemento sodio, fue necesario adicionar a las muestras sales alcalinas como el cloruro de potasio, para obtener una señal estable en el equipo de absorción atómica. La proporción calculada experimentalmente KCl:NaCl que brinda la mayor intensidad y estabilidad de las señales es de 4:1, respectivamente. Así pues se preparó una solución de NaCl **100 ppm + KCl 400 ppm** como solución estándar para elaborar curvas de calibración y otra de KCl **100 ppm**. Antes de la preparación de cada solución se secaron las sales en un horno a 150 $^{\circ}\text{C}$ por una hora para eliminar el agua de hidratación de las sales.

Finalmente, la verificación de la concentración de las soluciones se realizó empleando un conductímetro marca **OHAUS** modelo **STARTER 300C**.

7.9. REALIZACIÓN DE LAS CURVAS CINÉTICA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CLORURO DE SODIO

Para la realización de los análisis de adsorción se empleó un reservorio de polietileno como celda, una fuente de poder **Ledblink HY3003** en modo potencial constante conectada a dos electrodos de carbón activado, con la misma composición química y área, colocados en paralelo y separados por una membrana de celulosa que actúa como aislante para evitar un

corto circuito. Todas las pruebas se realizaron a un volumen de 50 mL de solución salina y agitación moderada de **200 rpm**.

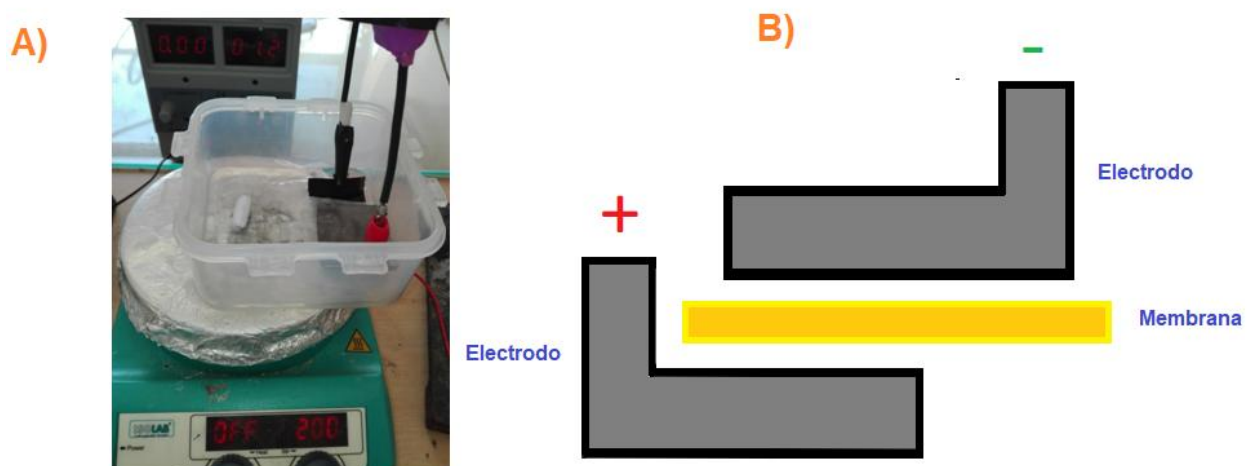


Figura 10. A) Imagen del sistema de desalinización; B) diagrama del sistema de desalinización.

El tiempo de electroadsorción se empezó a contabilizar a partir de la aplicación del potencial entre electrodos. Sin embargo, se reportó el tiempo de contacto entre la solución y los electrodos previo a la aplicación del potencial como un tiempo negativo, cuya concentración corresponde a la concentración base. Alícuotas de muestras fueron tomadas en intervalos de tiempo variado empleando una micropipeta de volumen variado y diluidas a un volumen de 100 mL junto con una proporción adecuada de la solución de KCl **100 ppm**. Finalizado el tiempo de electroadsorción menor o igual a 20 minutos se procedió a despolarizar los electrodos cerrando el circuito entre ambos electrodos. Este proceso conocido como descarga, es importante en la regeneración de los electrodos cargados con iones; 30 minutos fue el tiempo tomado de descarga para todos los electrodos.

En total se estudió la capacidad de adsorción de los electrodos de carbón activado y de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio a concentraciones salinas de **1000 ppm**, **500 ppm** y **200 ppm**, así como a potenciales de **1,2 V**; **1,0 V** y **0,8 V**.

Por último, las cuantificación de NaCl se realizaron mediante espectrometría de emisión atómica empleando un equipo de absorción atómica **Perkin Elmer PinAAcle 900H** donde se obtuvo la concentración de Na en las muestras. Considerando que la concentración de Na^+ y Cl^- es igual en todo momento del experimento, se pudo calcular la concentración de NaCl en las muestras.

7.10. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV / VIS DE LAS SOLUCIONES SALINAS POSTERIOR AL PROCESO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA

Debido a que se observó un incremento en la conductividad de la solución salina posterior al proceso de deionización, se decidió realizar un análisis de la solución por espectrofotometría UV / VIS empleando un Espectrofotómetro UV / VIS **Agilent 8453** en la región de 200 nm - 250 nm para la detección de grupos cromóforos como los del imidazolio del líquido iónico presente en la solución.



8. RESULTADOS

8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

8.1.1. Espectrofotometría ATR-FT-IR

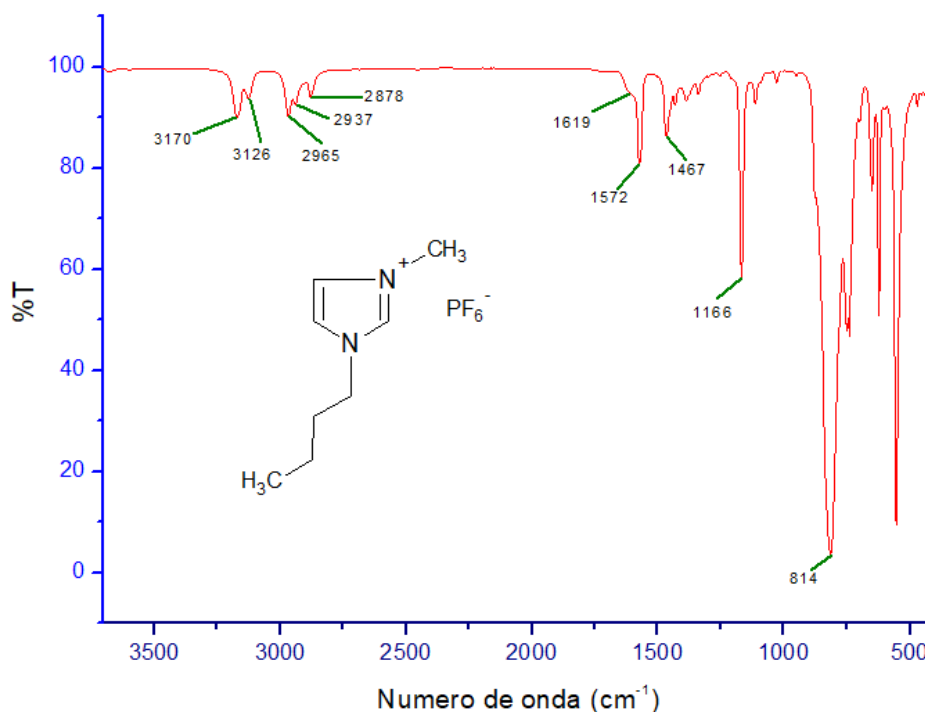


Figura 11. Espectro ATR-FT-IR del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio > 98 %.

Los picos a 3170 cm^{-1} y 3126 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de estiramiento producidas por los enlaces **C-H** del anillo imidazolio, los picos a 2965 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} y 2878 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces **C-H**, **CH₂** y **CH₃** del metilo y butilo del anillo imidazolio, los picos 1619 cm^{-1} y 1572 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de estiramiento **C=N** del anillo imidazolio resonante, mientras que el pico a 1467 cm^{-1} pertenece a las vibraciones de estiramiento del **C=C** del anillo. Finalmente, los picos a 1166 cm^{-1} y 814 cm^{-1} representan a vibraciones de balanceo del **C-H** del anillo imidazolio y de la cadena carbonada, respectivamente (58,59).

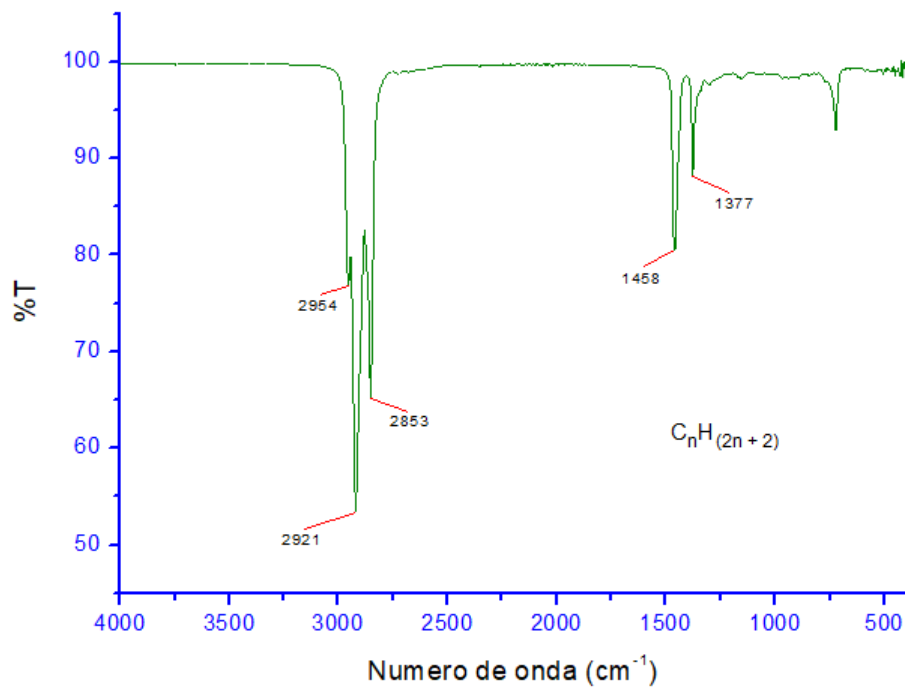


Figura 12. Espectro ATR-FT-IR de la vaselina líquida.

Los picos 2954 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de estiramiento de los hidrógenos del **CH** y **CH₂**, mientras que los picos 1458 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de balanceo de los hidrógenos del **CH** y **CH₂** respectivamente.

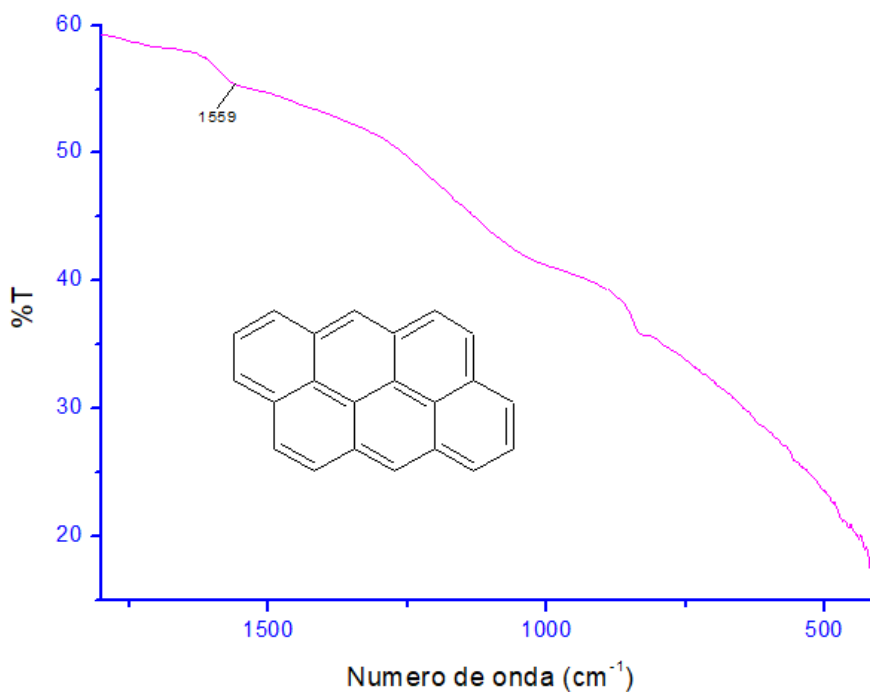


Figura 13. Espectro ATR-FT-IR del carbón activado.

El pico a 1559 cm^{-1} corresponde a los enlaces **C=C** resonantes de las placas gráficas.

8.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

8.2.1. Voltametría cíclica empleando la convención americana

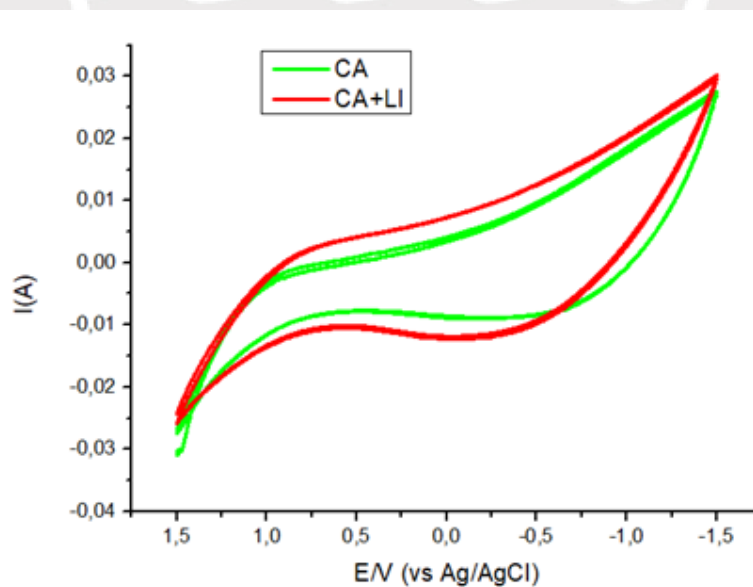


Figura 14. Voltamograma de los primeros 50 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s entre 1,5 y -1,5 V para los electrodos de carbón activado (CA) y carbón activado más líquido iónico (CA + LI) para una concentración NaCl 0,5 M.

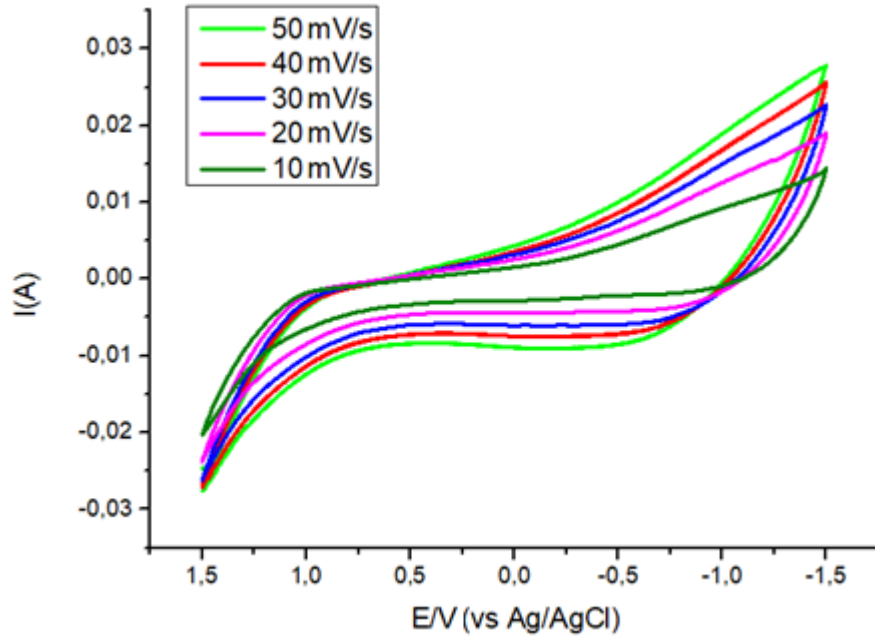


Figura 15. Voltamogramas tomados al quinto ciclo de barrido del electrodo de carbón activado a diferente velocidad de barrido entre 1,5 V y -1,5 V para una concentración NaCl 0,5 M.

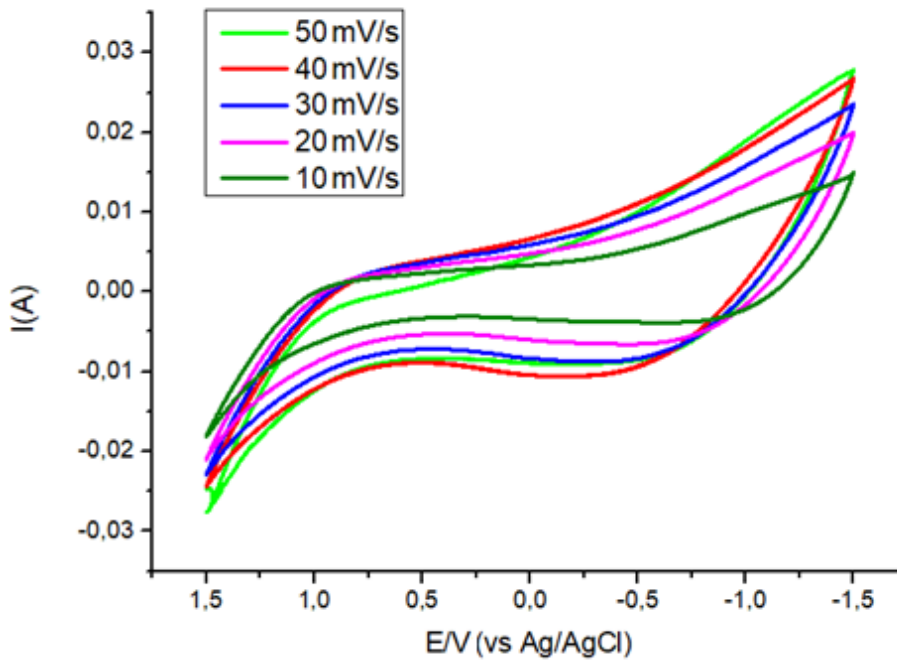


Figura 16. Voltamogramas tomados al quinto ciclo de barrido del electrodo de carbón activado más líquido iónico a diferente velocidad de barrido entre 1,5 V y -1,5 V para una concentración NaCl 0,5 M.

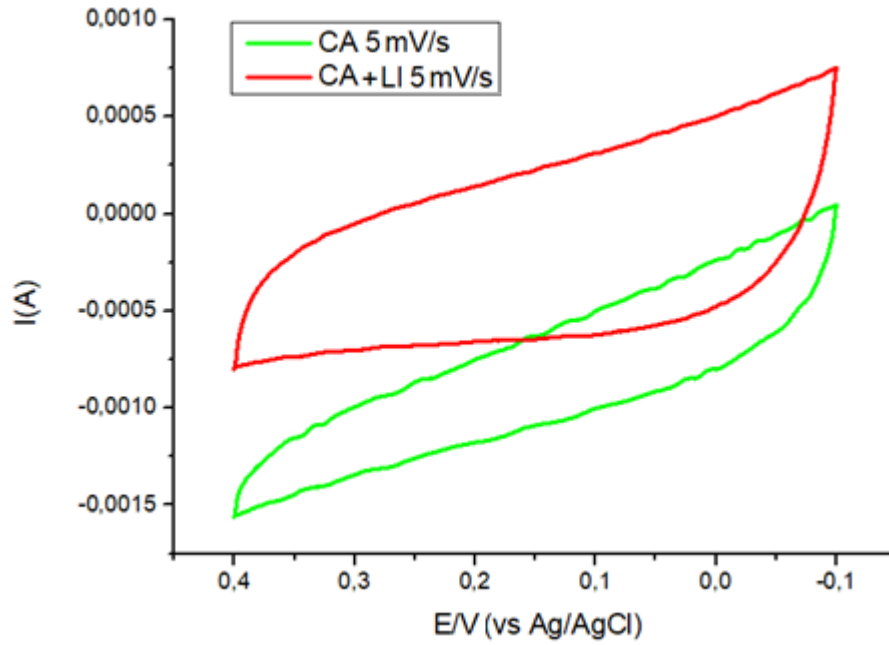


Figura 17. Voltamograma comparativo entre los electrodos de carbón activado solo (CA) y el carbón activado más líquido iónico (CA + LI) a velocidad de barrido de 5 mV/s entre 0,4 V y -0,1 V para una concentración NaCl 0,5 M. Los voltamogramas fueron tomados al quinto ciclo de barrido.

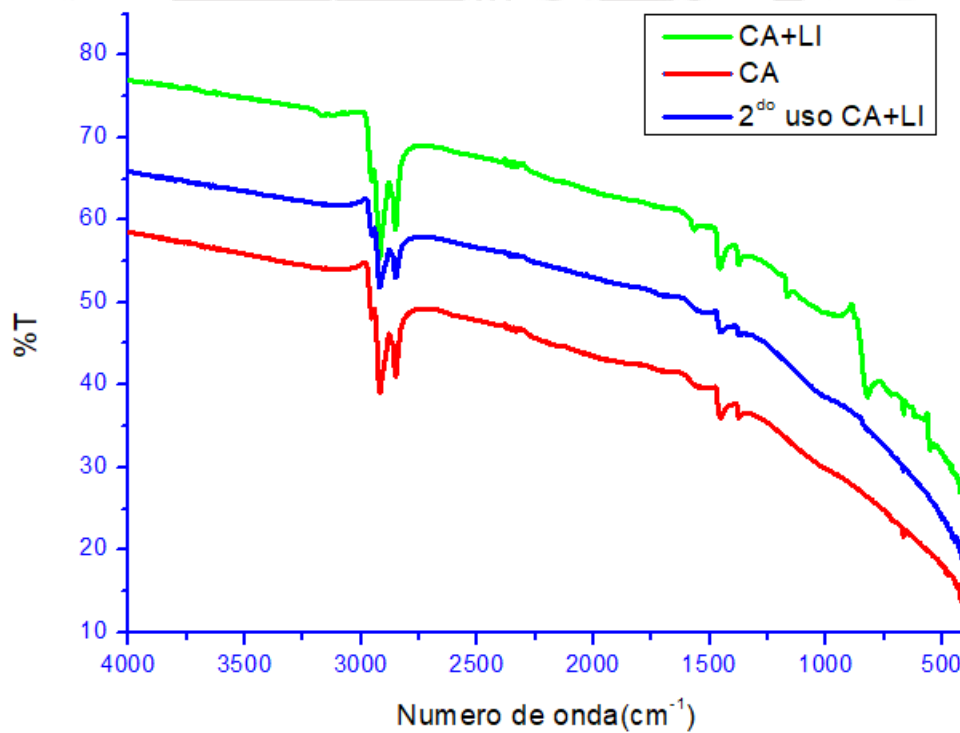


Figura 18. Espectro ATR-FT-IR de: electrodo de carbón activado más líquido iónico, electrodo de carbón activado y electrodo de carbón activado más líquido iónico después de su segundo uso posterior a la descarga.

8.2.2. Microscopía SEM-EDS

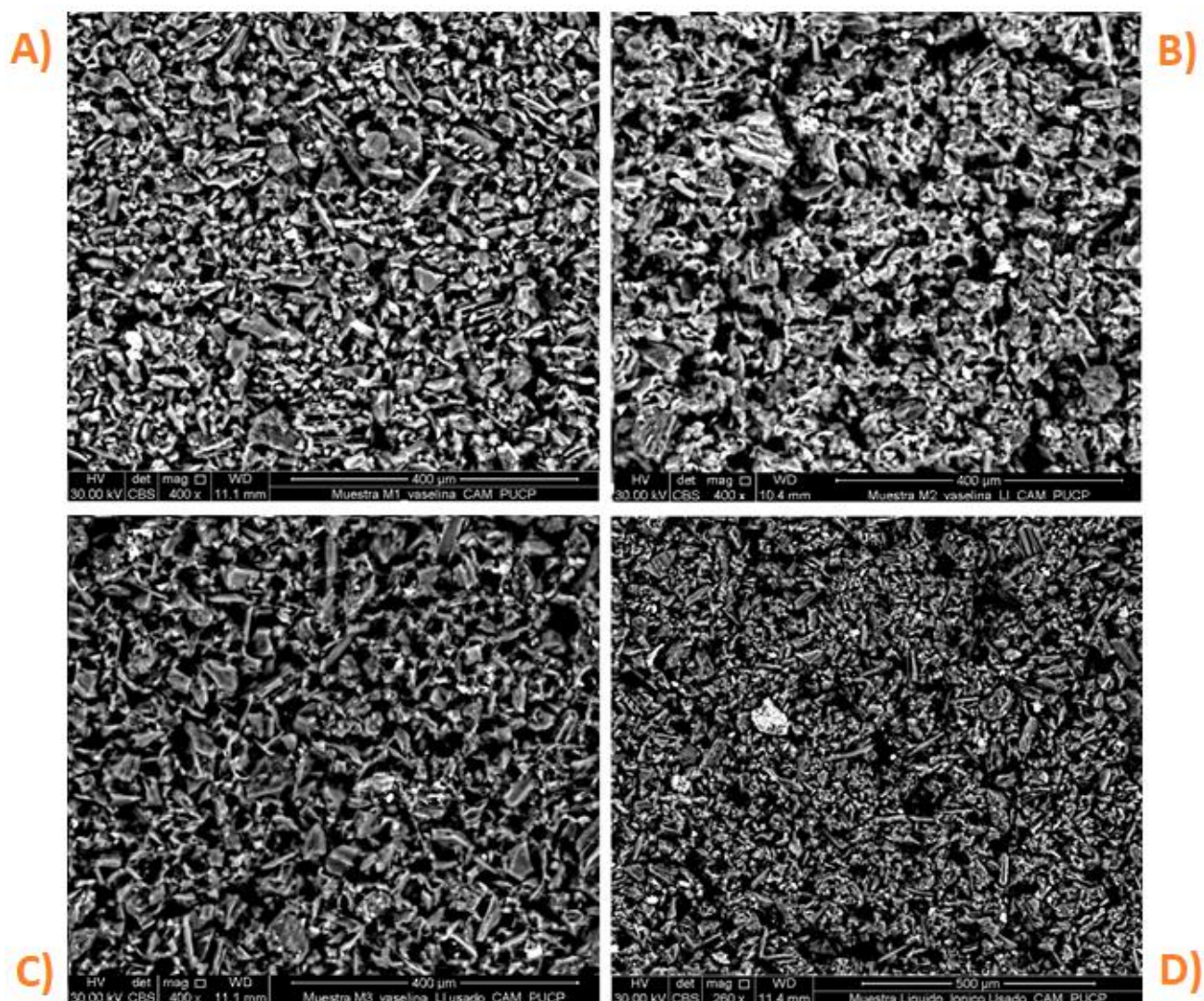


Figura 19. Micrografía SEM magnificada a 400x y 260x: **A)** electrodo de carbón activado; **B)** electrodo de carbón activado más líquido iónico; **C)** electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga; **D)** electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.

Carbón activado				Carbón activado modificado			
Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso
C	94,79	96,54	3,51	C	78,81	85,29	6,51
N	0,00	0,00	-	N	3,86	3,58	-
O	3,87	2,96	18,85	O	3,36	2,73	17,64
F	0,00	0,00	99,99	F	9,68	6,62	11,74
Al	0,09	0,04	62,95	Al	0,37	0,18	13,06
Si	0,25	0,11	15,27	Si	0,53	0,24	8,61
P	0,08	0,03	57,97	P	2,20	0,92	3,66
S	0,23	0,09	16,63	S	0,30	0,12	11,92
Cl	0,55	0,19	10,97	Cl	0,42	0,15	10,44
Ca	0,13	0,04	44,01	Ca	0,48	0,15	12,00

Tabla 2. Composición elemental del electrodo de carbón activado y carbón activado modificado recién preparados.

Carbón activado modificado primer uso				Carbón activado modificado segundo uso			
Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso
C	90,76	93,22	3,50	C	87,03	90,48	5,01
N	2,93	2,58	-	N	2,83	2,52	72,81
O	3,16	2,44	21,35	O	6,49	5,07	19,81
F	2,03	1,32	19,12	F	1,71	1,12	28,57
Na	0,01	0,00	99,99	Na	0,07	0,04	95,40
Al	0,04	0,02	69,45	Al	0,20	0,09	63,84
Si	0,26	0,11	17,87	Si	0,61	0,27	14,94
P	0,43	0,17	11,92	P	0,51	0,20	18,83
S	0,18	0,07	25,01	Cl	0,54	0,19	19,36
Cl	0,07	0,02	58,91				
Ca	0,13	0,04	57,48				

Tabla 3. Composición elemental del electrodo carbón activado modificado a un primer y segundo uso tomados posterior a la descarga. Los electrodos analizados fueron empleados como cátodo.

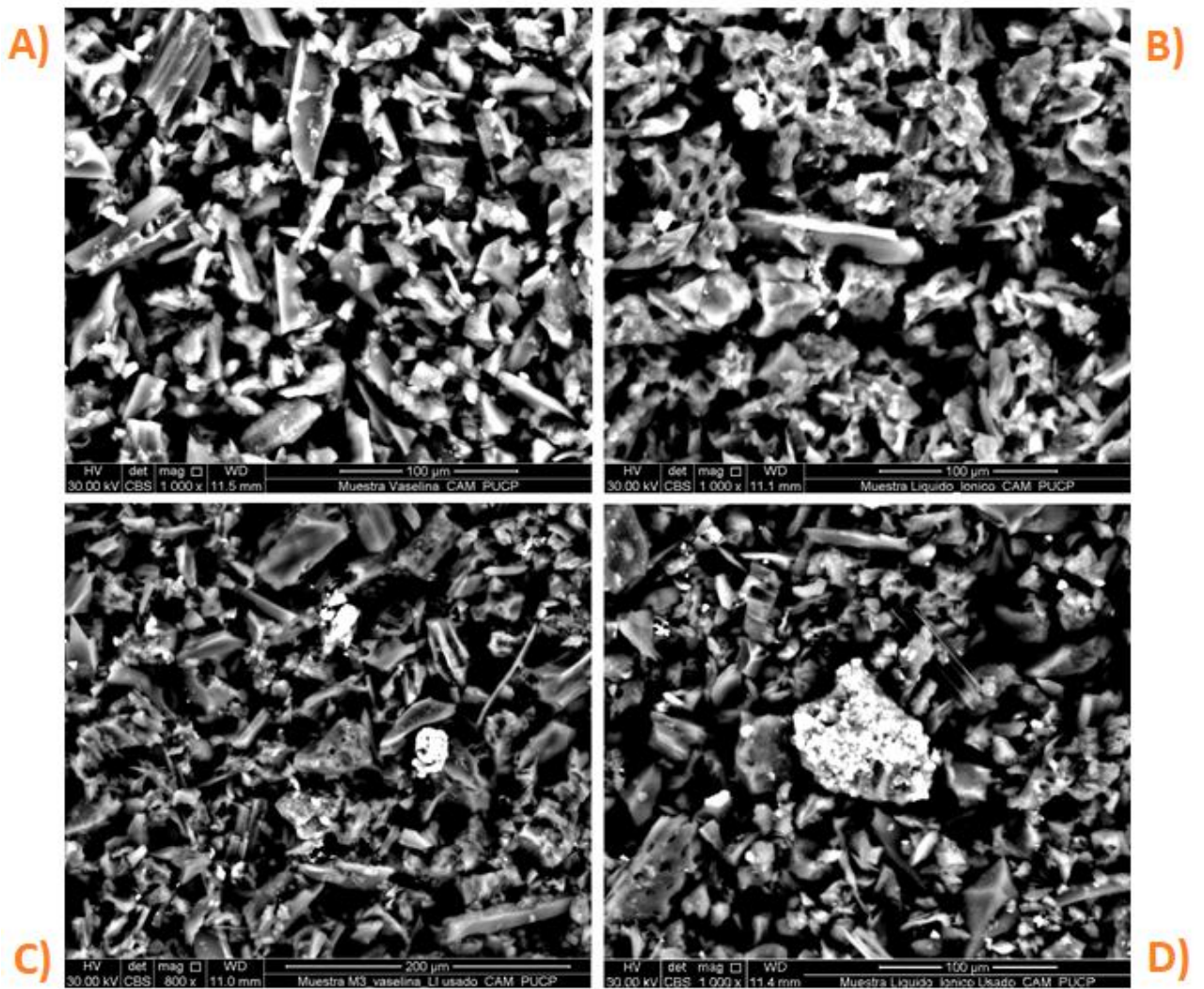


Figura 20. Micrografía SEM magnificada a 1000x y 800x: A) electrodo de carbón activado; B) electrodo de carbón activado más líquido iónico; C) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga; D) electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.

Carbón activado modificado primer uso				Carbón activado modificado segundo uso			
Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error Peso
C	54,24	65,78	8,63	C	46,36	58,20	10,14
O	26,87	24,46	10,52	N	0,21	0,22	-
Na	0,77	0,49	14,24	O	31,50	29,70	10,78
Al	9,88	5,33	5,15	F	0,30	0,24	62,03
Si	5,89	3,05	5,40	Na	0,18	0,12	69,82
P	0,28	0,13	13,93	Al	0,49	0,27	12,39
Ca	2,08	0,76	2,45	Si	20,89	11,22	3,34
				P	0,02	0,01	71,46
				Cl	0,05	0,02	63,01

Tabla 4. Composición elemental de las partículas blancas sobre el electrodo de carbón activado modificado después de su primer y segundo uso. Los electrodos analizados fueron empleados como cátodo y tomados posterior a la descarga.

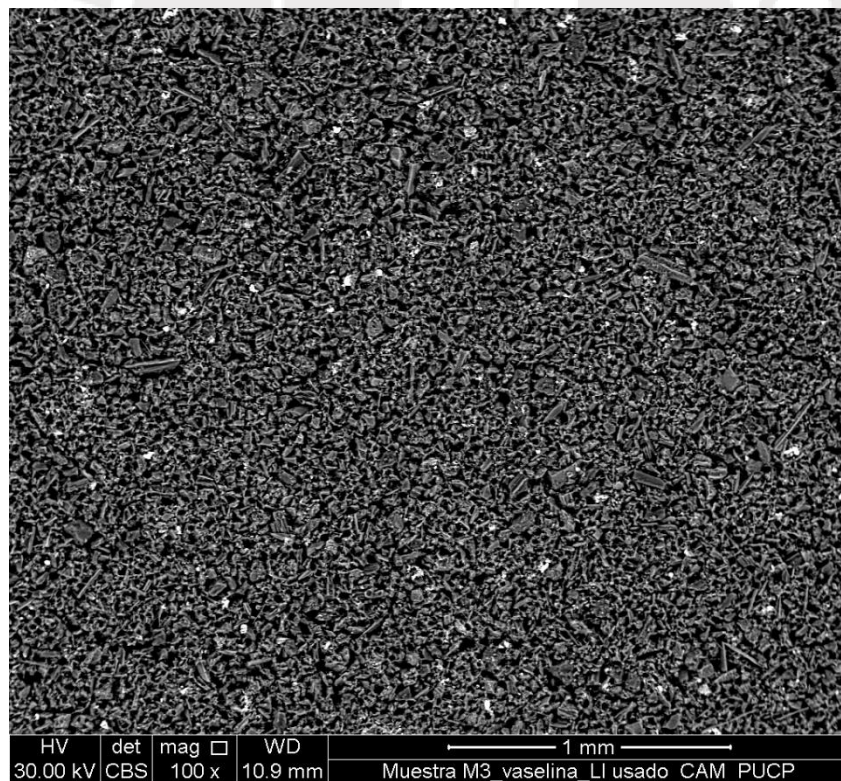


Figura 21. Micrografía SEM magnificada a 100x del electrodo de carbón activado más líquido iónico empleado como cátodo usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.

8.2.3. Mediciones del ángulo de contacto

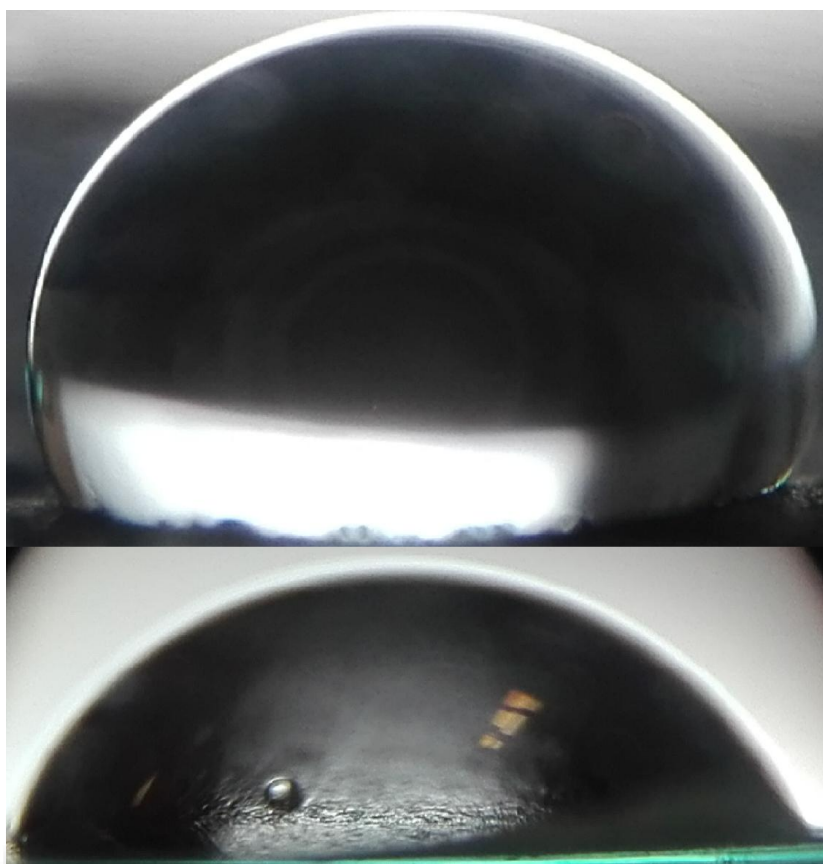


Figura 22. Imágenes tomadas de una gota de agua sobre los electrodos recién preparados: Arriba, el electrodo de carbón activado; abajo, el electrodo de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.

	Zona	Carbón activado modificado	Carbón activado
Ángulo de contacto	Izquierda	63,84°	107,74°
	Derecha	59,96°	116,25°
	Promedio	61,90°	112,00°

Tabla 5. Tabla de los valores del ángulo de contacto del carbón activado más líquido iónico y el carbón activado recién preparados.

8.3. CURVAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE CLORURO DE SODIO

Considerando que la proporción Na/Cl en la solución es igual a 1:1 durante todo el experimento, los datos de concentración de sodio obtenidos a través de espectrometría de emisión atómica, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica **Perkin Elmer PinAAcle 900H**, fueron tratados multiplicando por un factor de corrección de **2550** para el cálculo real de la concentración de NaCl en solución.

Los valores de mg/g a diferente tiempo presentados en las gráficas de adsorción capacitiva fueron obtenidos de la siguiente manera:

$$\frac{mg\ Na}{g\ electrodo} = \frac{C_n}{2 \times m_{Cat}} \times V_{Sol}$$

Asumiendo que el cátodo y ánodo tienen la misma área de contacto; m_{Cat} es la masa del cátodo en contacto con la solución, C_n es la Concentración en ppm a un tiempo n y V_{Sol} es el volumen de la solución de trabajo (50 mL).

La adsorción capacitiva máxima o capacidad de remoción máxima se calculó restando el valor inicial mg/g menos el valor mg/g al tiempo de adsorción máxima. El tiempo de adsorción máxima se determinó a partir de las gráficas de capacidad de adsorción, hallando el **Punto 6** según la **Figura 40**.

	Carbón activado modificado									Carbón activado sin modificar			
Electrodo de trabajo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tiempo de carga (s)	1200	900	1200	1200	1200	900	900	900	900	1800	720	495	360
Tiempo de adsorción capacitiva máxima (s)	300	180	300	240	240	180	240	240	240	600	180	240	300

Tabla 6. Tabla donde se muestra el tiempo de carga y de adsorción capacitiva máxima de los distintos electrodos de trabajo. El tiempo de carga es la duración de todo el proceso de desalinización. El tiempo de adsorción máxima es el tiempo establecido a partir de las gráficas de capacidad de adsorción.

Electrodo de trabajo	Concentración de NaCl (ppm)	Potencial de trabajo (V)	Densidad de electrodo (g/cm ²)	Área de contacto (cm ²)	Adsorción capacitiva máxima (mg/g)	Capacidad de descarga (mg/g)
1	1092	1,2	0,0187	15,50	3,50	-
2	1240	1,0	0,0184	17,00	13,79	0,00
3	996	0,8	0,0205	17,00	1,94	-
4	574	1,2	0,0217	18,15	3,38	-
5	571	1,0	0,0173	16,00	4,81	1,43
6	535	0,8	0,0187	15,85	2,79	-
7	261	1,2	0,0235	16,00	4,56	-
8	269	1,0	0,0187	16,65	4,09	3,85
9	254	0,8	0,0188	17,00	3,57	-

Tabla 7. Tabla general donde se describe las características, condiciones de trabajo y resultados obtenidos de los electrodos de carbón activado modificado. El área de contacto representa el área de contacto del cátodo con la solución salina. El tiempo de descarga fue de 30 minutos para todos los análisis. La densidad de electrodo reportada es la densidad superficial.

Electrodo de trabajo	Concentración de NaCl (ppm)	Potencial de trabajo (V)	Densidad de electrodo (g/cm ²)	Área de contacto (cm ²)	Adsorción capacitiva máxima (mg/g)	Capacidad de descarga (mg/g)
10	1085	1,0	0,0221	14,90	4,79	-
11	246	1,0	0,0218	24,00	1,33	-
12	965	1,2	0,0219	15,70	8,54	-
13	509	1,2	0,0214	15,05	4,50	-

Tabla 8. Tabla general donde se describe las características, condiciones de trabajo y resultados obtenidos de los electrodos de carbón activado sin modificar. El área de contacto representa el área de contacto del cátodo con la solución salina. El tiempo de descarga fue de 30 minutos para todos los análisis. La densidad de electrodo reportada es la densidad superficial.

8.3.1. Gráficas de capacidad de adsorción de electrodos de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio

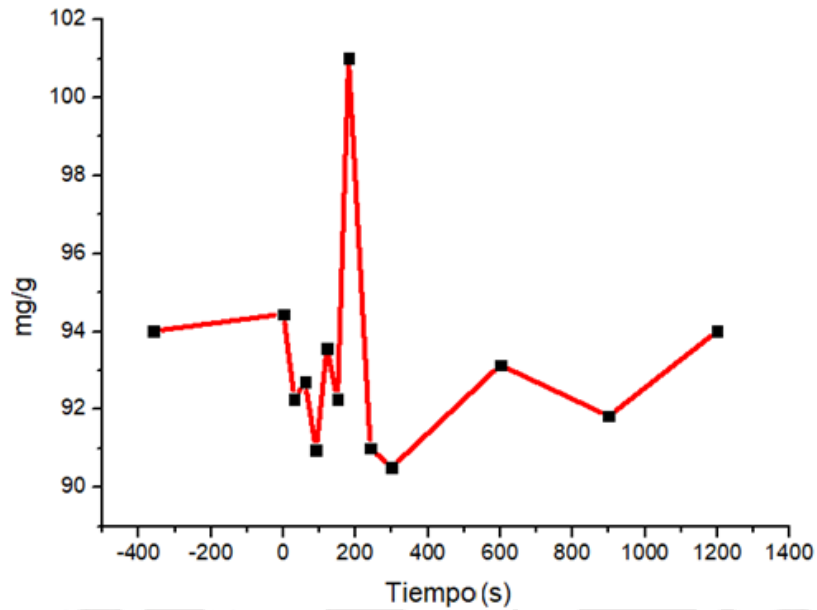


Figura 23. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 1** en una solución acuosa de **1092 ppm** y un potencial aplicado de **1,2 V**.

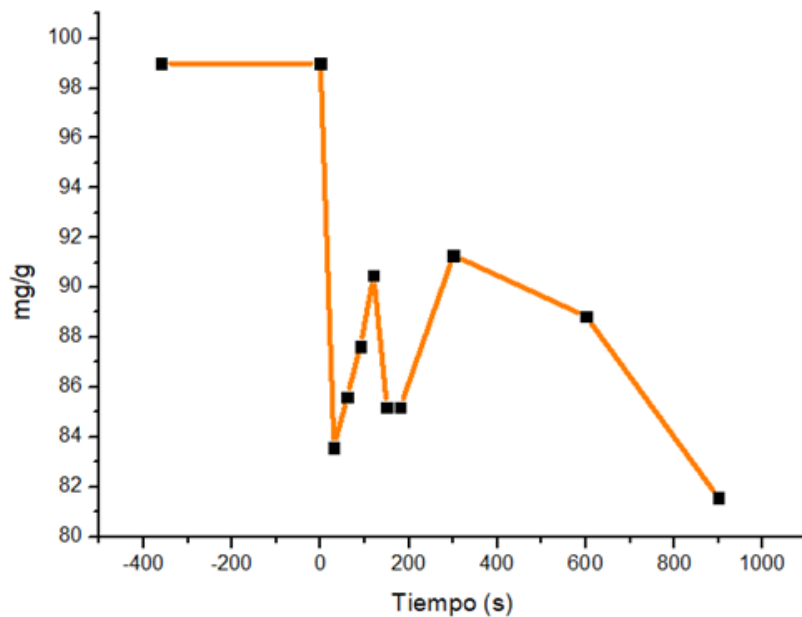


Figura 24. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 2** en una solución acuosa de **1240 ppm** y un potencial aplicado de **1,0 V**.

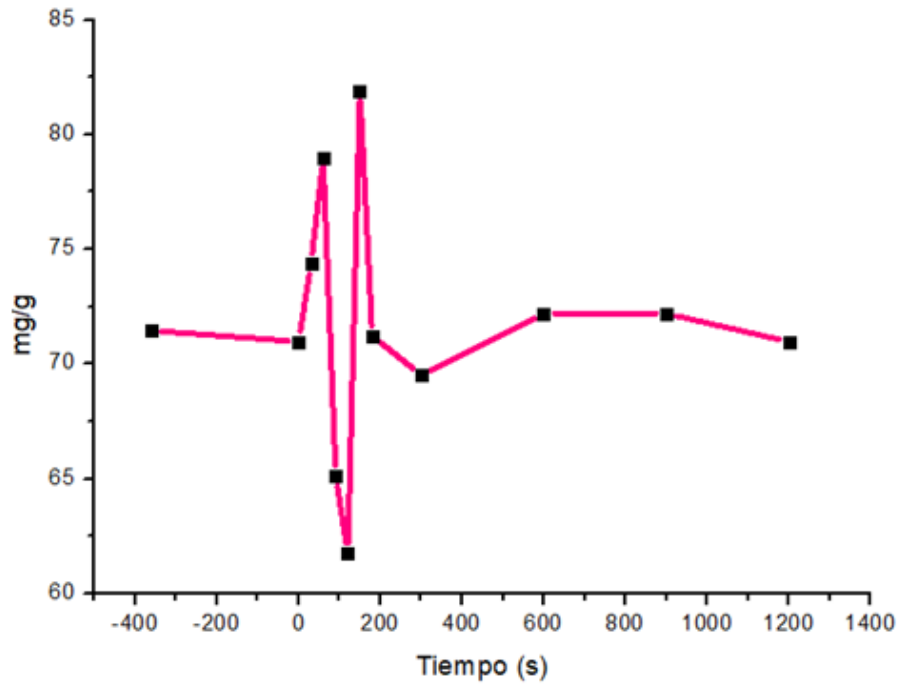


Figura 25. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 3** en una solución acuosa de **996 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **0,8 V**.

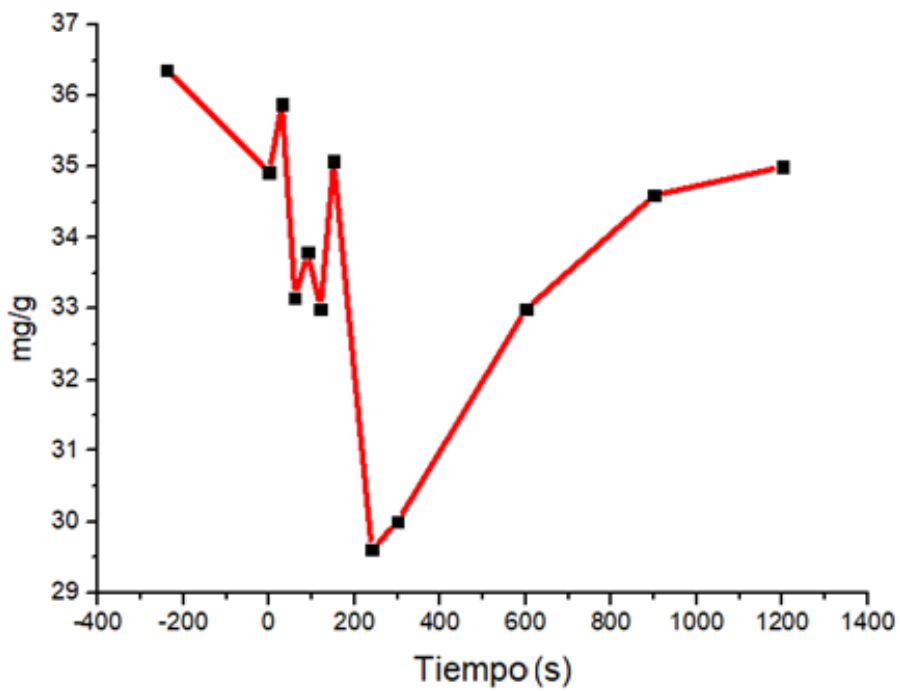


Figura 26. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 4** en una solución acuosa de **574 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **1,2 V**.

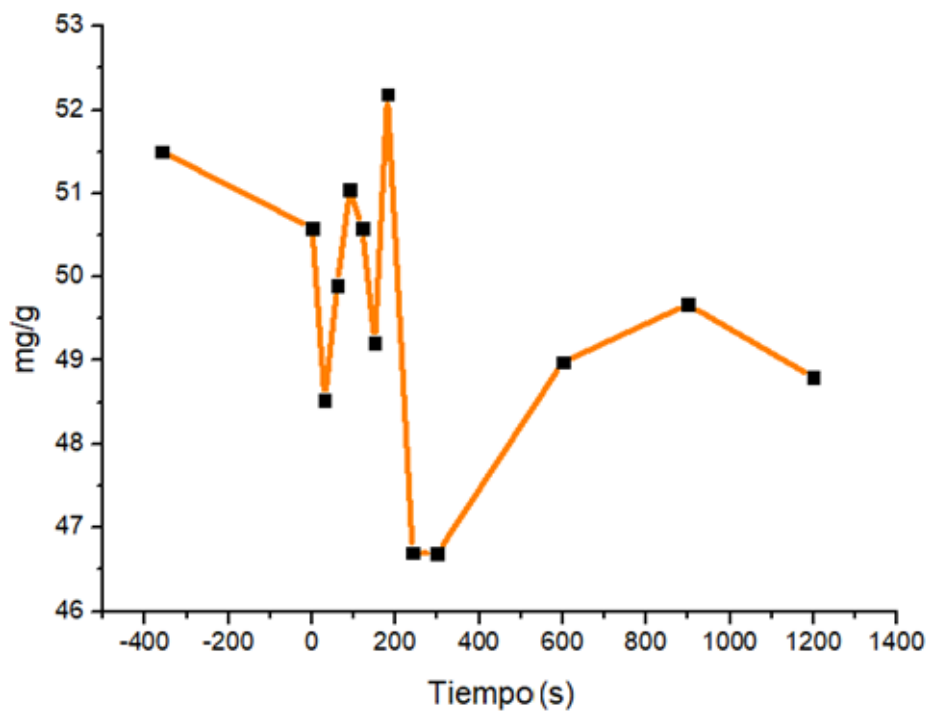


Figura 27. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 5** en una solución acuosa de **571 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **1,0 V**.

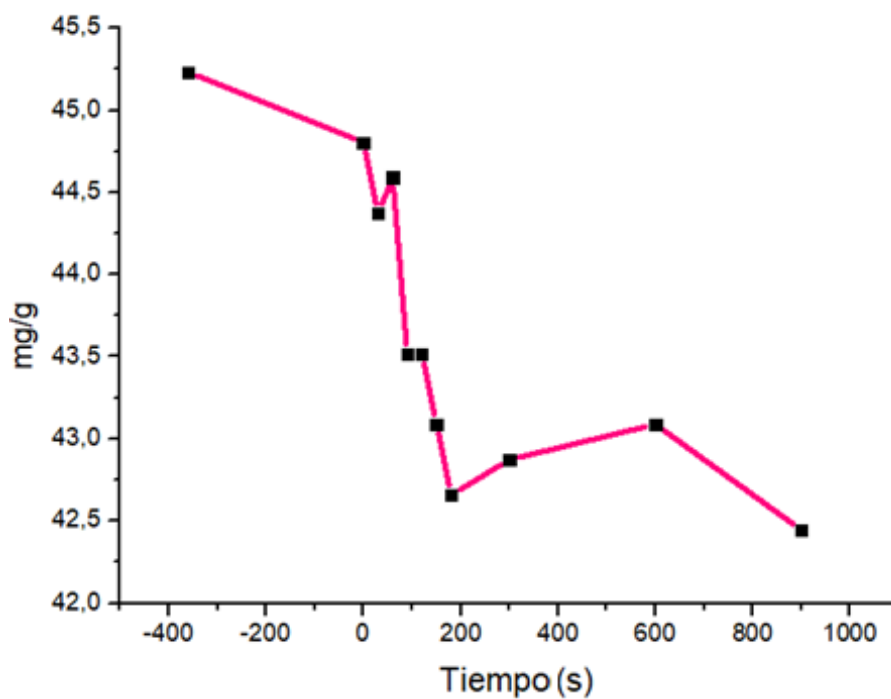


Figura 28. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 6** en una solución acuosa de **535 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **0,8 V**.

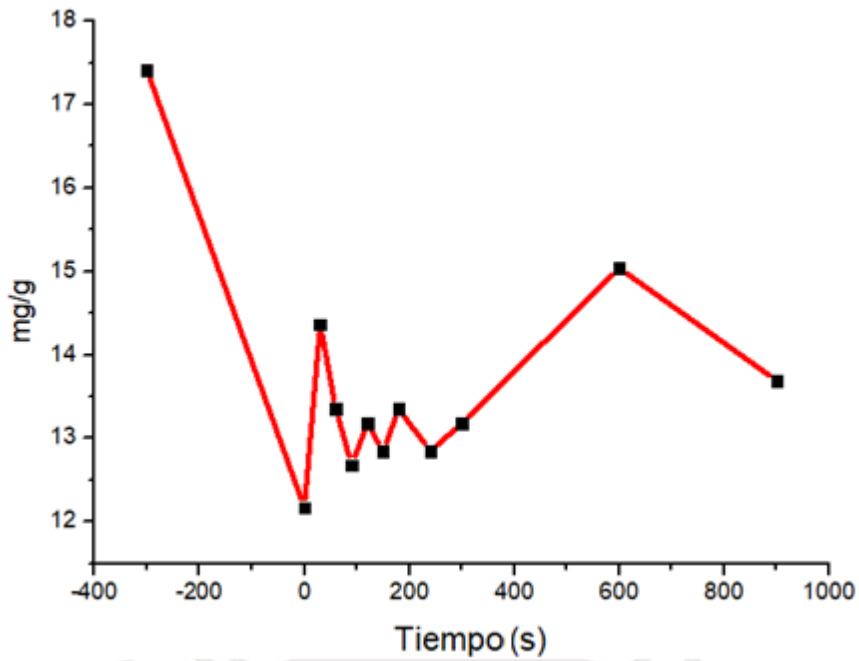


Figura 29. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 7** en una solución acuosa de **261 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **1,2 V**.

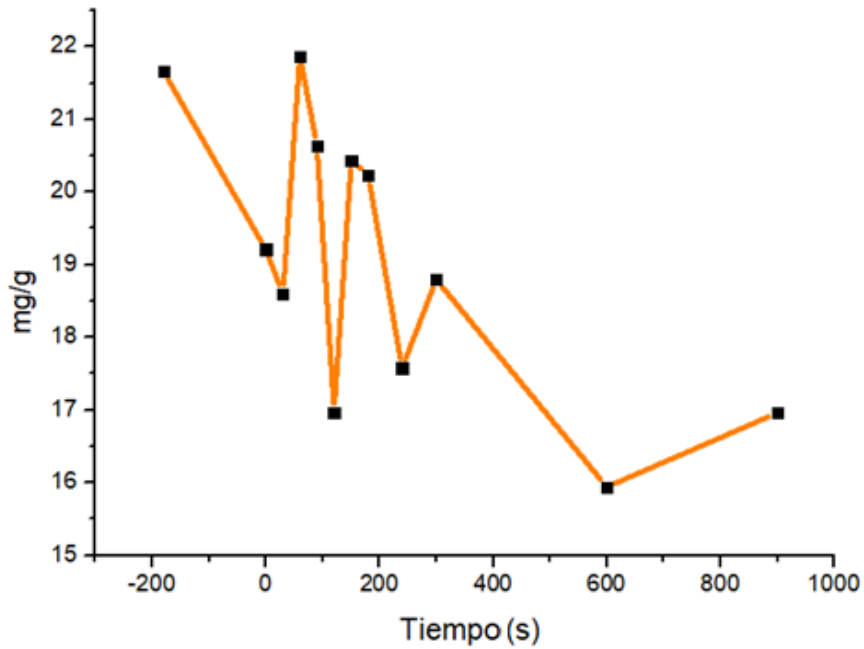


Figura 30. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 8** en una solución acuosa de **269 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **1,0 V**.

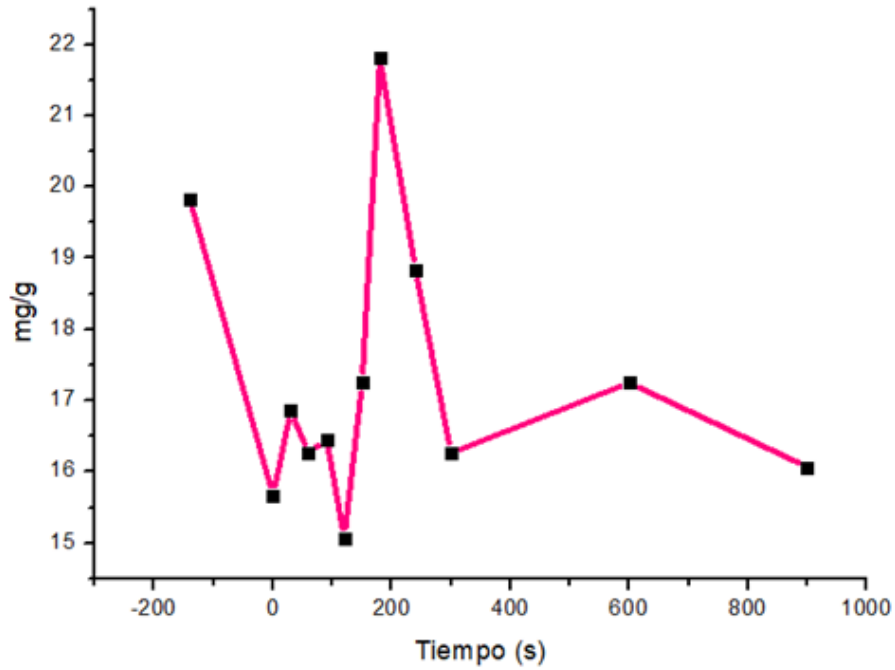


Figura 31. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 9** en una solución acuosa de **254 ppm** NaCl y un potencial aplicado de **0,8 V**.

8.3.2. Gráficas de capacidad de adsorción de electrodos de carbón activado

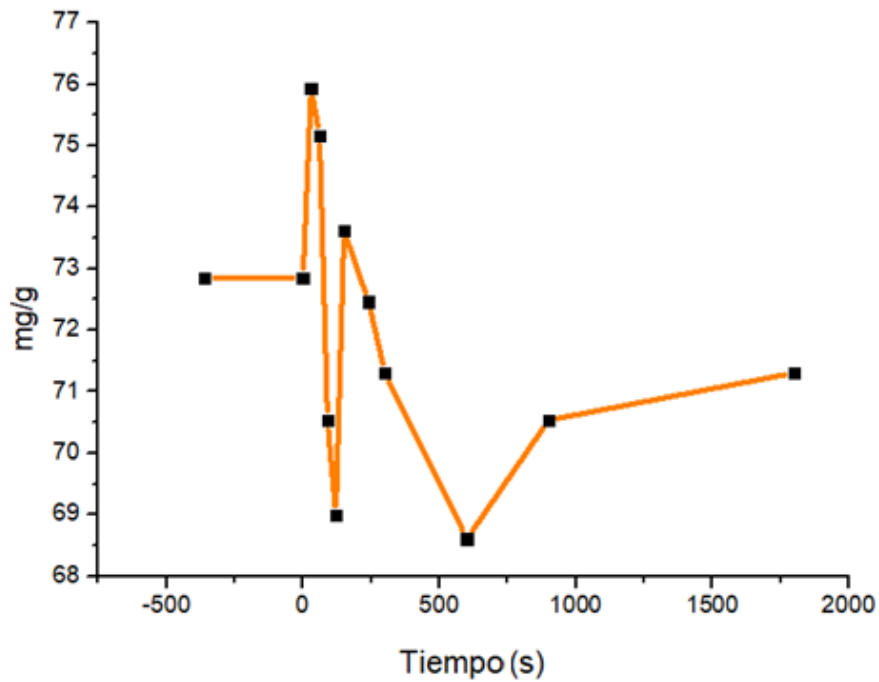


Figura 32. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 10** en una solución acuosa de **1085 ppm** de NaCl y un potencial aplicado de **1,0 V**.

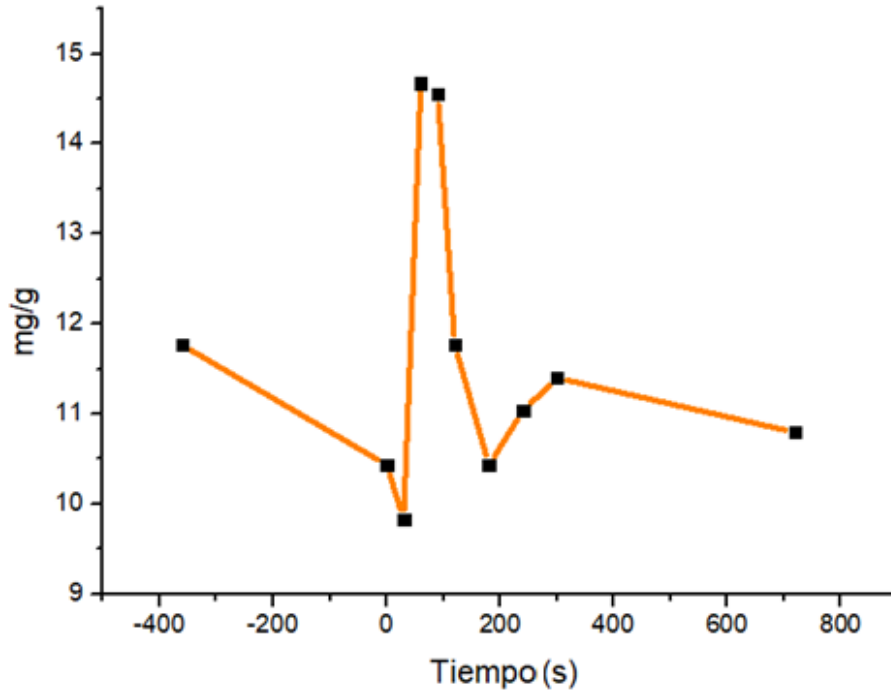


Figura 33. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 11** en una solución acuosa de **246 ppm** de NaCl y un potencial aplicado de **1,0 V**.

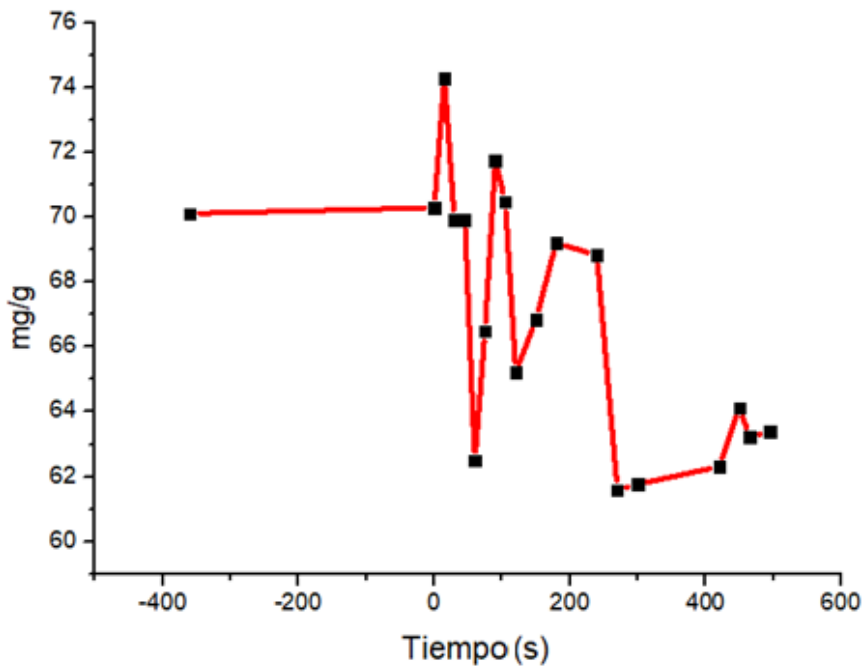


Figura 34. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del **electrodo 12** en una solución acuosa de **965 ppm** de NaCl y un potencial aplicado de **1,2 V**.

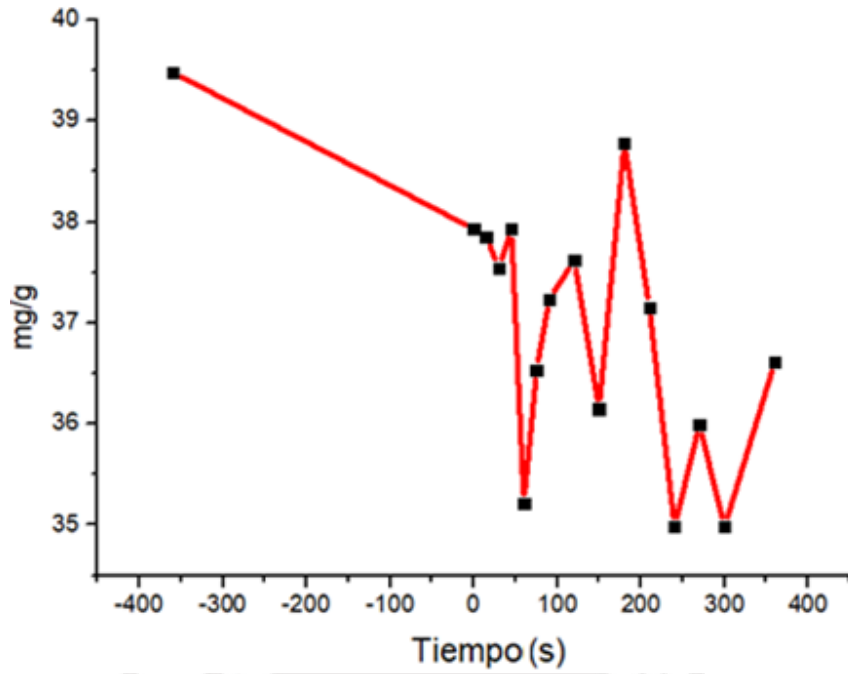


Figura 35. Gráfica de capacidad de adsorción de NaCl expresado como mg de NaCl / g electrodo vs tiempo en segundos del electrodo 13 en una solución acuosa de 509 ppm de NaCl y un potencial aplicado de 1,2 V.

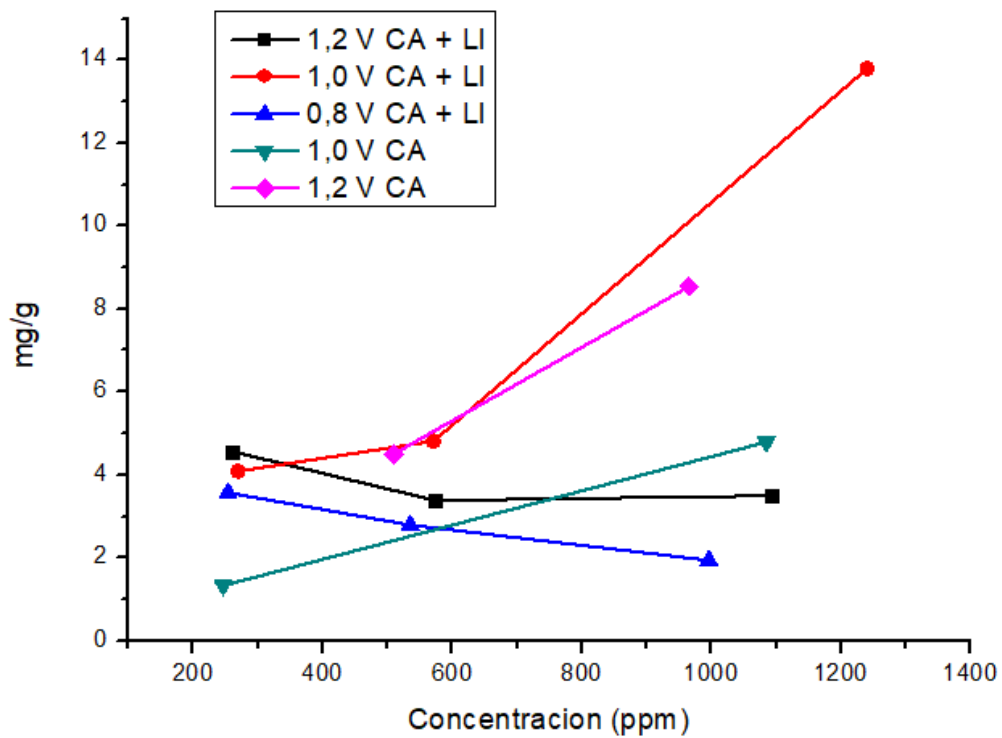


Figura 36. Isotherma de adsorción a diferentes potenciales de trabajo y concentraciones para los electrodos de carbón activado más hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y carbón activado.

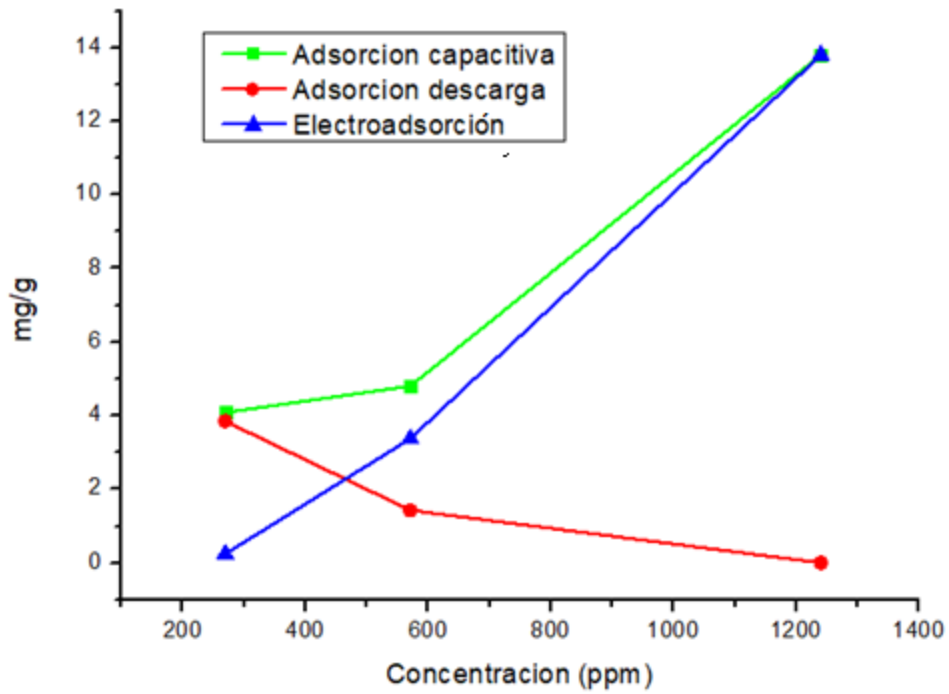
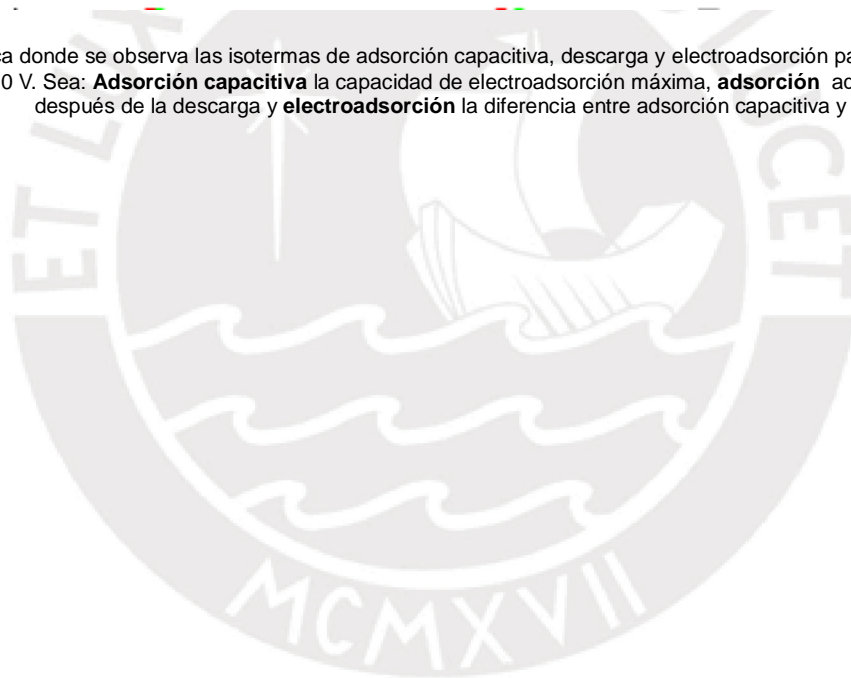


Figura 37. Gráfica donde se observa las isotermas de adsorción capacitiva, descarga y electroadsorción para un potencial de 1,0 V. Sea: **Adsorción capacitiva** la capacidad de electroadsorción máxima, **adsorción** aquella capacidad después de la descarga y **electroadsorción** la diferencia entre adsorción capacitiva y adsorción.



8.4. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV / VIS DE LAS SOLUCIONES SALINA POSTERIOR AL PROCESO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA

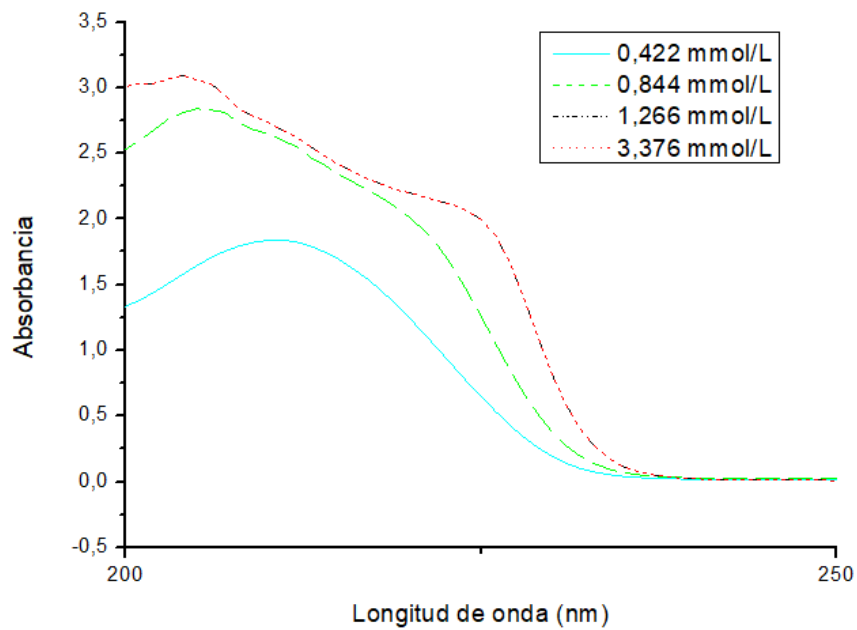


Figura 38. Espectro UV a diferentes concentraciones de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio acuoso.

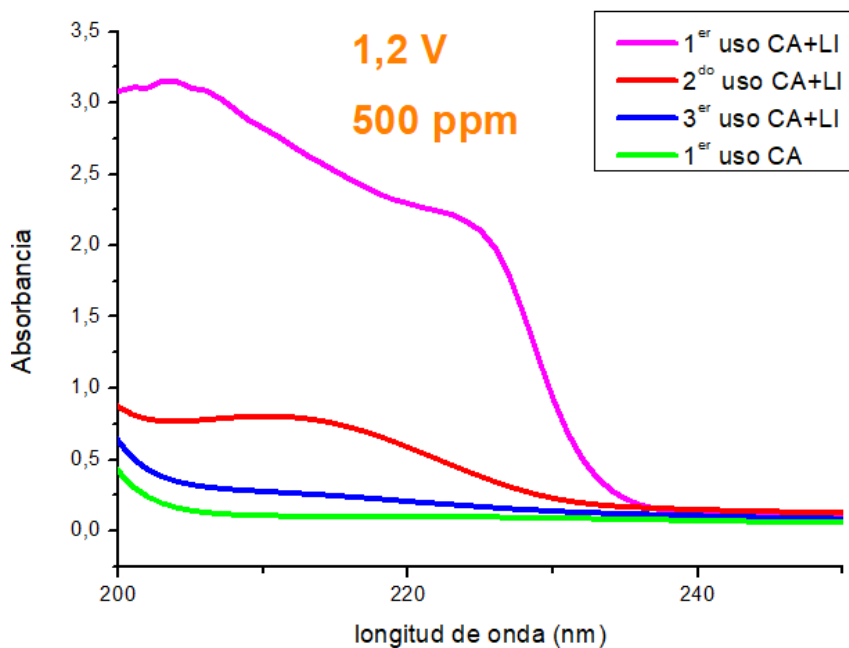


Figura 39. Espectro UV del electrodo de carbón activado sin modificar y electrodo de carbón activado modificado después de diversos usos.

9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9.1. CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS

En la **Figura 11** se muestran los picos característicos del catión 1-butil-3-metilimidazolio. Sin embargo, el anión hexafluorofosfato al ser un anión simétrico no presenta absorbancia en el infrarrojo, como si sucede con otros iones como el tetrafluoroborato (59). Además, se pudo determinar que el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio empleado es de una alta pureza; pues, pese a ser una sustancia muy higroscópica, no presenta contenido de agua.

Comparando los resultados obtenidos del espectro ATR-FT-IR de la vaselina líquida grado **USP (Figura 12)** con el espectro del nujol (**Figura 43**) se puede determinar que, a pesar que la vaselina líquida empleada es de grado industrial, no presenta contaminantes con grupos funcionales diferentes de hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular. Es decir, la vaselina líquida empleada presenta una alta pureza y estabilidad.

Del espectro ATR-FT-IR del carbón activado (**Figura 13**) se puede observar la banda de baja intensidad a 1559 cm^{-1} correspondiente a los enlaces **C=C** resonantes de las placas gráficas. A pesar de que se observan ciertos picos en la región entre 1250 cm^{-1} y 400 cm^{-1} (60), estos no son lo suficientemente intensos como para ser determinados con claridad; lo cual indicaría que el carbón activado empleado es de gran pureza.

9.2. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO

9.2.1. Voltametría cíclica

De la **Figura 14** se puede observar que tanto el electrodo modificado como el electrodo de carbón activado son electroquímicamente estables en la ventana de potencial de 1,5 V a -1,5 V, ya que no presentan ningún pico de oxidación o reducción después de 50 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Esto también se puede observar en las **Figuras 15 y 16** en donde a medida que disminuye la velocidad de barrido disminuye la intensidad de corriente no faradaica, adoptando una forma de capacitor ideal en la ventana de potencial de 0,4 V a -0,1 V (**Figura 17**). Tampoco se observa un incremento significativo de la capacitancia a medida que aumentan los ciclos, lo cual indicaría que tanto la difusión de los iones a través de los poros como los sitios electroactivos de ambos materiales se mantienen prácticamente inalterables con el tiempo de uso en deionización capacitiva. Esto

es de gran importancia, puesto que significa que los electrodos fabricados no necesitan de un proceso previo de activación.

A partir de la integración del área de la gráficas de la **Figura 17** dividido por la masa de cada electrodo se logró calcular la capacitancia (F/g) de cada electrodo; siendo **58,40 F/g** y **44,20 F/g** para el electrodo de carbón activado modificado y carbón activado, respectivamente. Como era de esperarse, el efecto del líquido iónico sobre la superficie de carbón activado genera un incremento significativo en la capacitancia debido a que facilita la transferencia de electrones sobre la superficie (17).

9.2.2. Espectrofotometría ATR-FT-IR

Como parte de la caracterización de los electrodos, se obtuvieron las gráficas comparativas de los espectros ATR-FT-IR de los electrodos de carbón activado más líquido iónico, carbón activado y carbón activado más líquido iónico después de su segundo uso (**Figura 18**). De estos espectros se puede apreciar que para el electrodo de carbón activado más líquido iónico, los picos de baja intensidad entre 2965 cm^{-1} y 2878 cm^{-1} y el pico a 1467 cm^{-1} propios del 1-butil-3-metilimidazolio, se ven traslapados con los picos de alta intensidad de la vaselina líquida en la región entre 2954 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} y el pico a 1458 cm^{-1} . Esto se puede apreciar mejor al compararlo con el espectro ATR-FT-IR del electrodo de carbón activado con vaselina líquida, donde la intensidad de estos picos se ve disminuida significativamente. Sin embargo, a diferencia del espectro relativamente simple del electrodo de carbón activado con vaselina líquida, el espectro ATR-FT-IR del carbón activado más líquido iónico presenta los otros picos característicos del líquido iónico, siendo el más representativo el pico vibracional de balanceo del C-H del anillo imidazolio a 814 cm^{-1} .

Por otro lado, el espectro ATR-FT-IR del electrodo de carbón activado más líquido iónico, después de su segundo uso, es semejante al espectro del carbón activado; no se evidencia los picos característicos del líquido iónico en la región de la zona de la huella dactilar comprendida entre 1300 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Esto significa que, al segundo uso del electrodo, la proporción de líquido iónico / vaselina líquida ha sufrido una disminución considerable; es más, ya que la intensidad de los picos de dicho electrodo comprendidos entre 2954 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} es similar al de los picos obtenidos del electrodo de carbón activado, se puede afirmar que sólo existe desorción por parte del líquido iónico, mas no de la vaselina líquida.

Este fenómeno de desorción también se pudo corroborar mediante el análisis elemental de N, P y F por espectroscopía de dispersión energética de rayos X (SEM-EDS) y el análisis espectrofotométrico UV / VIS de las soluciones salinas posteriores a su uso.

9.2.3. Microscopía SEM-EDS

Las micrografías SEM comparativas de los electrodos de carbón activado sin modificar, carbón activado modificado con líquido iónico y los electrodos de carbón activado modificado con líquido iónico después de un primer y segundo uso se muestran en las **Figuras 19 y 20**. La aglomeración de partículas de carbón activado sobre la superficie del electrodo sin modificar presenta una gran homogeneidad, así como una superficie más o menos lisa; mientras que las partículas del electrodo modificado presentan una aglomeración de partículas más irregular, generando la formación de hendiduras a lo largo del electrodo, así como una superficie más rugosa. Esto se debe a que el líquido iónico actúa como un buen aglutinante. Ello se puede apreciar mejor en la **Figura 20**, donde se puede observar que en las micrografías SEM del electrodo modificado aparece el líquido iónico formando un empaste con las partículas de carbón activado. Este empaste se ve reducido en los electrodos usados, debido a la pérdida de líquido iónico. Esta pérdida se puede observar mejor en las **Tablas 2 y 3**, donde el porcentaje molar de nitrógeno, fósforo y flúor del electrodo de carbón activado modificado es de **3,58; 0,92 y 6,62**, respectivamente, siendo estas proporciones atómicas aproximadamente de **4:1:7**, difiriendo del teórico **2:1:6**. Esta diferencia se atribuye a la existencia de una superposición de los picos de emisión de radiación X del nitrógeno y del fósforo. El porcentaje atómico de nitrógeno, fósforo y flúor del electrodo modificado después de su primer uso es de **2,58; 0,17 y 1,32**, mientras que para el electrodo modificado después de su segundo uso es de **2,52; 0,2 y 1,12**, respectivamente. Esto demuestra que no solo existe una desorción significativa de 1-butil-3-metilimidazolio, sino que la desorción del anión hexafluorofosfato es aún mayor, ya que la proporción **N:P:F** es **15:1:8 y 13:1:6** para los electrodos de carbón activado modificados de primer y segundo uso, respectivamente. Esto es esperable, puesto que el anión hexafluorofosfato es más pequeño y poco afín con la estructura gráfica del carbón activado. Además, también se observó que la desorción de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio entre el primer y segundo uso es mínima, significando que el electrodo de carbón activado modificado se encuentra estable después del primer uso.

Finalmente, las **Figuras 20 y 21** muestran que los electrodos usados presentan gran cantidad de partículas de silicatos y silico-aluminatos de sodio (**Tabla 4**). Es probable que

estas sean partículas de polvo cargadas suspendidas en el aire, atraídas electrostáticamente hacia los electrodos polarizados.

9.2.4. Ángulo de contacto

La humectabilidad es un factor muy importante en los procesos capacitivos, ya que de esta depende la capacidad de difusión del agua a través de los macroporos hacia el interior de los microporos del electrodo. Una manera fácil de determinar la humectabilidad de materiales sólidos, es mediante la medición del ángulo de contacto de la gota de agua. Este ángulo es la medida promedio de los ángulos externos que forman la circunferencia de la gota con la superficie. Las imágenes tomadas y los valores de estos ángulos se muestran en la **Figura 22** y la **Tabla 5**, respectivamente. Aquí se puede apreciar que existe una mejora considerable de la humectabilidad por parte del electrodo modificado. Esto se debe principalmente a la presencia del catión 1-butil-3-metilimidazolio adherido a la superficie del electrodo. Esta afinidad entre el catión y el agua es lo suficientemente fuerte como para disminuir el ángulo de contacto de **112,00°** para el electrodo sin modificar a **61,90°** para el electrodo modificado.

9.3. ESPECTROFOTOMETRÍA UV / VIS

Como se mencionó anteriormente, la desorción del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio es muy elevada al primer uso del electrodo modificado. Sin embargo la desorción disminuye a medida que se incrementa el uso de este (**Figura 39**). La concentración de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio desorbido del electrodo inicialmente está por encima de 0,844 mmol/L para un volumen de 50 mL de solución acuosa (**Figura 38**). Debido a que el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio es una sustancia iónica parcialmente soluble en agua, a concentraciones por encima de su concentración de equilibrio no presenta un incremento de la absorbancia con respecto a la concentración.

La desorción de líquido iónico al primer uso es muy elevada, comparada con el espectro UV / VIS del carbón activado sin modificar tomado como blanco. Esto significa que inicialmente el electrodo modificado presenta un gran porcentaje de líquido iónico sobrante y fácilmente desorbible. Sin embargo, a un segundo y tercer uso la desorción es significativamente menor, esto también se puede observar en los porcentajes de nitrógeno reportados en el análisis elemental EDS del electrodo modificado posterior a su primer y

segundo uso, los cuales demuestran la presencia de gran contenido de líquido iónico (cerca del 70 % del líquido iónico inicial). Esto indica que el catión 1-butil-3-metilimidazolio se encuentra adherido fuertemente a las partículas de carbón activado, actuando como un aglutinante.

9.4. CURVAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE CLORURO DE SODIO

En general, a partir de las gráficas de capacidad de adsorción vs tiempo obtenidas de los electrodos de carbón activado modificado y carbón activado se puede observar un patrón común para todas ellas, como se puede observar en la **Figura 40**.

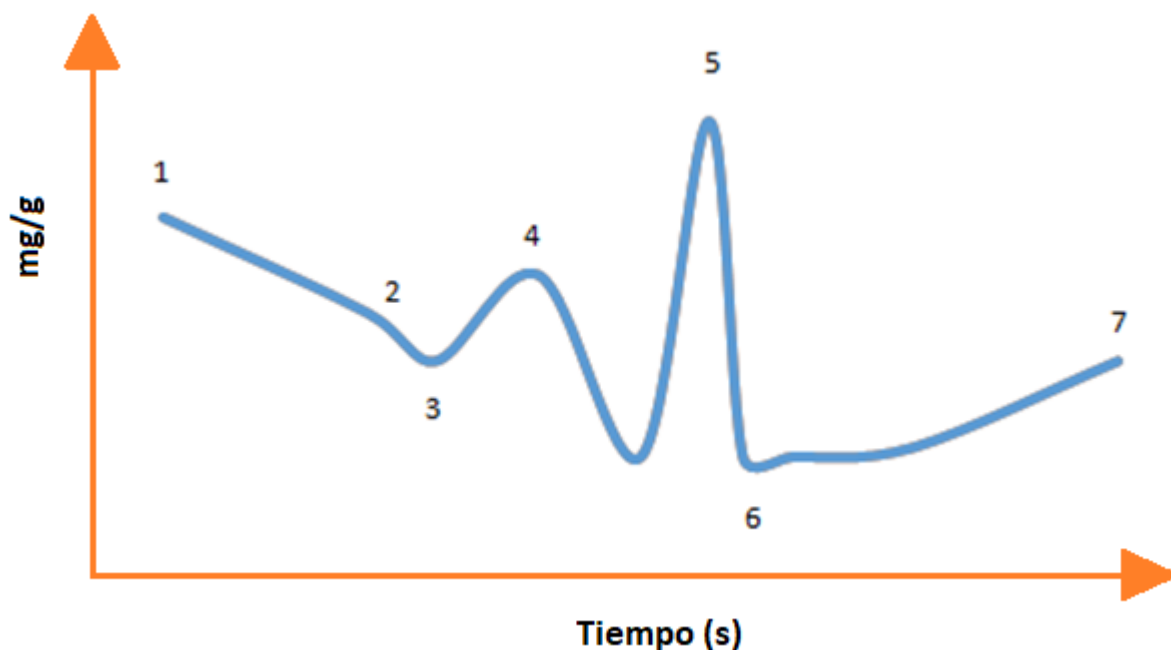


Figura 40. Gráfica general descriptiva del fenómeno capacitivo experimental para el electrodo de carbón activado modificado.

La región comprendida entre los **Puntos 1 y 2** es la región de adsorción física que depende de las propiedades fisicoquímicas del material, así como de la concentración de NaCl. Analizando las **Figuras 23-35** se observa que existe una relación inversamente proporcional entre la adsorción física y la concentración. Esto se debe a que la adsorción física es un proceso que depende de la formación de la capa interna de **Helmholtz**; así pues, a concentraciones bajas se observa una zona rígida denominada capa interna de **Helmholtz** y una **zona difusa** (**Figura 2**). Sin embargo, al incrementarse la concentración de iones, la concentración en la zona difusa se incrementa mientras que la concentración de la capa interna de **Helmholtz** se mantiene inalterable; así pues, a concentraciones muy elevadas ambas zonas tienen la misma concentración, por ende la adsorción física es nula. Este

fenómeno se puede observar con mejor claridad en la gráfica de isotermas (**Figura 37**) donde se puede considerar la adsorción después de 30 minutos de descarga como la adsorción física a tiempo infinito.

El **Punto 3** representa una rápida electroadsorción de iones en un tiempo menor o igual a 30 s después de la aplicación del potencial; que puede no ser reportado (**Figuras 25, 26, 29, 31, 32, 34**), seguido por un incremento de la concentración de NaCl (**Punto 4**) el cual puede ser superior a la concentración $t = 0$ (**Figuras 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34**); esto indica que existe un proceso de desorción de iones a causa probablemente de la migración de los iones iniciales de Na^+ retenidos en los microporos del ánodo hacia el cátodo y de la migración de los aniones Cl^- del cátodo hacia el ánodo; este proceso debería ocurrir rápidamente y ser casi inapreciable (21). Sin embargo, debido a que se trabajó a un volumen grande de 50 mL con respecto a un área total pequeña de los electrodos de aproximadamente 32 cm^2 , la migración del catión Na^+ del ánodo al cátodo y del anión Cl^- del cátodo hacia el ánodo (**Figura 4**) es lenta, probablemente debido a que los iones no pasan a través de la membrana de celulosa sino que difunda hacia el seno de la solución antes de migrar hacia los electrodos. Este proceso de difusión en el medio acuoso es favorecido por la agitación constante de una pastilla magnética. Sin embargo, el flujo de agua que pasa a través de los electrodos no es del todo regular, sino que por el contrario es oscilante, esto explicaría las concentraciones oscilantes en la región entre los **Puntos 3** y **5**. Además, debido al gran volumen y poca área capacitiva se hace difícil observar el punto de máxima adsorción máxima ya que la difusión de los iones compite fuertemente con el proceso capacitivo, lo cual hace que las gráficas de capacidad de adsorción obtenidas difieran drásticamente con respecto a otros trabajos (**Figura 52-54**).

El **Punto 6** es el punto de adsorción capacitiva máxima, se consideró este punto de inflexión aproximadamente entre 240-300 s (excepto para la **Figura 32** cuyo punto de adsorción capacitiva máxima se consideró a 600 s y **Figuras 33, 28** y **24** cuyo punto de adsorción capacitiva máxima se consideró a 180 s), debido a la pequeña diferencia de concentración entre las muestras tomadas a 240 s y 300 s. Considerando que las fluctuaciones de concentración causadas por procesos de difusión reportadas entre las regiones **3** y **5** ocurren a tiempos menores a 30 s, es aceptable pensar que la concentración calculada en el **Punto 6** es representativa como concentración real de la solución total.

La curva cinética que gobierna la región comprendida entre el **Punto 6** y el **Punto 7** es dependiente del potencial de trabajo. Como se puede observar en las **Figuras 23-31** para potenciales de 1,2 V (**Figuras 23, 26, 29**) la concentración de NaCl se incrementa rápida y

progresivamente a partir 300 s. A **1,0 V** (**Figuras 24, 26, 30**) la concentración de NaCl se incrementa para luego decaer progresivamente, llegando incluso a estar por debajo de la capacidad de adsorción máxima a 240 s para la **Figura 30** y 200 s para la **Figura 24**; lo cual hace suponer que este punto no es un verdadero punto de inflexión y que este debe estar entre 180 s y 240 s. Mientras que a un potencial de **0,8 V** la variación de concentración a tiempos posteriores al de la capacidad máxima de adsorción son mínimas, aparentando haber llegado a una concentración de equilibrio. Este comportamiento se puede explicar mediante las **Figuras 41 y 42** donde se observa que a mayor potencial se tiene un mayor consumo de oxígeno disuelto y mayor generación de H_2O_2 . La formación de peróxido en el cátodo disminuye la eficiencia en la electroadsorción de Na^+ , debido a la pérdida de capacitancia a causa del incremento de corriente faradaica de reducción del O_2 en H_2O_2 ; de acuerdo con las **Figuras 41 y 42** y la gráfica de isotermas de adsorción (**Figura 36**), se puede inferir que, para el electrodo de carbón activado modificado, si bien a **1,2 V** se espera un incremento en la capacitancia con respecto a potenciales menores, también se incrementa significativamente la corriente faradaica, debido a la disminución del sobrepotencial y el incremento de la transferencia de cargas que presentan los electrodos de carbón modificados con líquido iónico (17,52), dando como resultado un bajo rendimiento de electroadsorción. A un potencial de trabajo de **0,8 V** la corriente faradaica es mínima y también lo es la capacitancia, por ende, el rendimiento de electroadsorción es muy bajo, mientras que para potenciales de **1,0 V** la corriente faradaica debe ser ligeramente mayor que a **0,8 V** pero muy por debajo que a **1,2 V**, mientras la capacitancia sería intermedia entre **1,2 V** y **0,8 V**. Así pues, se tiene que a un potencial de trabajo de **1,0 V** se presenta la mayor eficiencia en la remoción de cloruro de sodio. Este comportamiento contrasta con el comportamiento normal de un electrodo de carbón activado (**Figura 53-55**), donde el incremento de la capacidad de remoción de NaCl entre **0 V** y **1,2 V** sigue una tendencia exponencial. Si bien se debería realizar más análisis, se puede afirmar que para el electrodo sin modificar, la capacidad de remoción se incrementa con la concentración y el potencial de trabajo, mientras que para el electrodo modificado a potenciales de trabajo de **0,8 V** y **1,2 V** la capacidad máxima de remoción se obtiene a **200 ppm** de concentración. En el caso del electrodo modificado a **1,0 V** se observa que su gráfica de isoterma (**Figura 36**) sí sigue una relación exponencial entre la capacidad de remoción y la concentración, siendo esta capacidad máxima de remoción de **13,79 mg/g** a **1240 ppm** de NaCl (**Tabla 7**). Este resultado de capacidad máxima de remoción obtenida es considerablemente mejor que otros electrodos carbonosos reportados a similares concentraciones de NaCl pero a potenciales de trabajo mayores a **1,0 V** (**Tabla 9**) (16,21,61).

Materiales	Concentración aproximada (ppm)	Potencial (V)	Capacidad de electroadsorción de NaCl (mg/g)
Aerogel de carbono	500	1,2	2,9
Carbón activado comercial	1170	1,4	13
Carbón activado	200	1,5	3,7
Tela de carbón activado	1000	1,6	1,92

Tabla 9. Tabla de capacidad de electroadsorción de NaCl de diversos materiales carbonosos a diferentes concentraciones salinas y potenciales de trabajo (21,62).

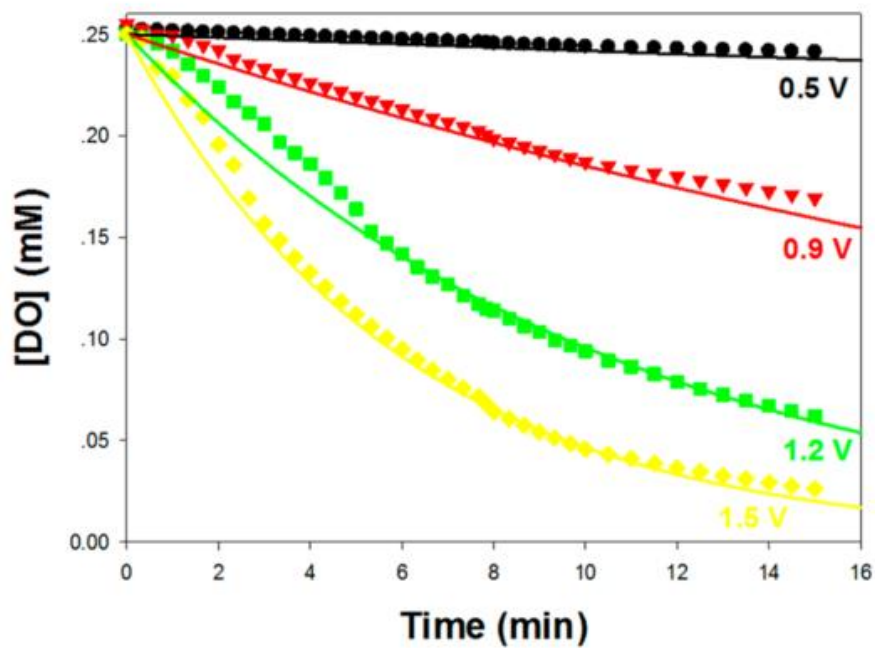


Figura 41. Gráfica de consumo de oxígeno vs tiempo a diferentes potenciales de trabajo en un medio acuoso de NaF 5,0 mM empleando electrodos de carbón activado (63).

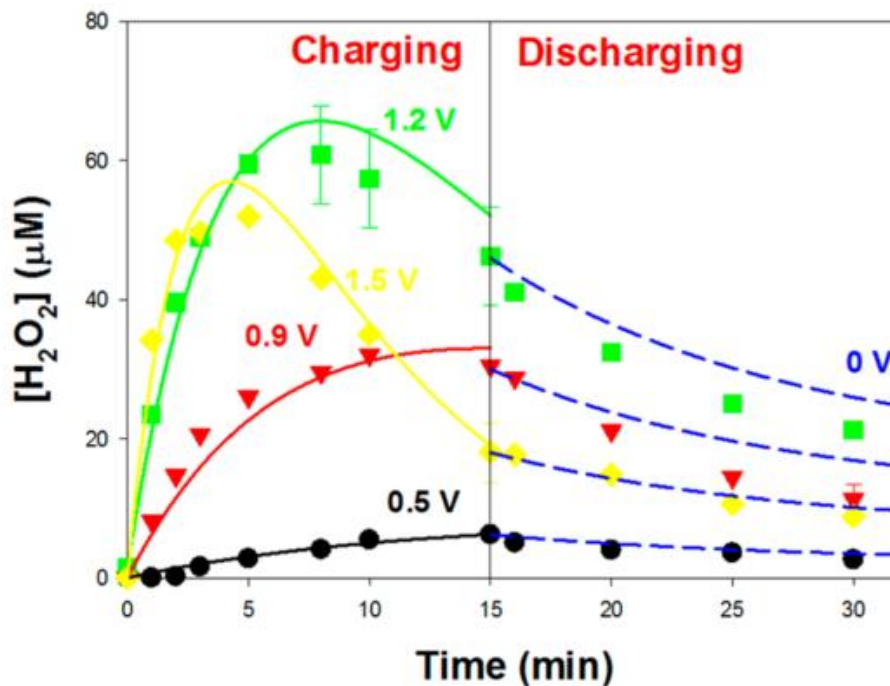
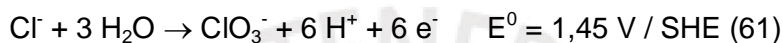


Figura 42. Gráfica de producción de H₂O₂ vs tiempo para diferentes potenciales durante la carga y descarga a 0 V. Concentración de NaF = 5,0 mM (63).

Como se mencionó anteriormente, asumiendo que no existe adsorción química de los iones Na⁺ y Cl⁻ sobre la superficie de los electrodos, la adsorción física es predominante a concentraciones bajas como **200 ppm**, siendo esta mayor para el electrodo de carbón activado modificado debido a la presencia del líquido iónico, mientras que al incrementarse la concentración disminuye la adsorción física. El caso contrario sucede con la electroadsorción que a concentraciones altas, como **1000 ppm**, solo ocurre el fenómeno de electroadsorción, mientras que al disminuir la concentración la electroadsorción disminuye exponencialmente, siendo prácticamente nula a **200 ppm** de NaCl para un potencial de trabajo de **1,0 V** (**Figura 37**). Sin embargo, del análisis de las **Figuras 29** y **31** se puede apreciar un efecto de desorción a concentración de **200 ppm** y potenciales de **1,2 V** y **0,8 V** respectivamente. Las muestras tomadas comprendidas en la región de **6** a **7** están por encima de la concentración inicial en el **Punto 2**. Es decir, en este fenómeno existe un proceso de desorción causado por la destrucción de la doble capa eléctrica formada por los iones de Cl⁻ y Na⁺. Esta destrucción puede deberse a la formación de una nueva capa eléctrica compuesta por los iones hexafluorofosfato y 1-butil-3-metilimidazolio liberados de la superficie de los electrodos de carbón modificados e insertados en la solución salina;

estos iones han demostrado presentar un incremento de la doble capa dieléctrica, actuando como supercapacitores (64,65). Este fenómeno de desorción de los componentes del líquido iónico puede ser menor a concentraciones mayores de NaCl ya que la baja concentración de los iones hexafluorofosfato y 1-butil-3-metilimidazolio no podrían competir con la alta concentración de Cl⁻ y Na⁺ presente.

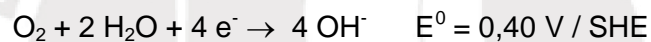
A pesar de que no se realizó los análisis de cloruros a las soluciones de trabajo, se ha reportado pérdida de Cl⁻ en forma de Cl₂ y ClO₃⁻ en los procesos **CDI**, probablemente debido a las siguientes reacciones anódicas:



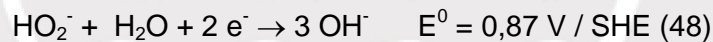
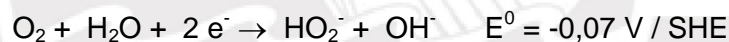
mientras que las reacciones en el cátodo son:

Generación de OH⁻

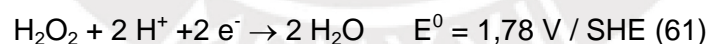
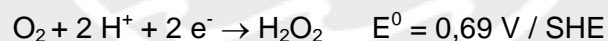
Ruta directa



Ruta del peróxido



Generación y consumo de H₂O₂



de acuerdo a esto, es razonable pensar que a lo largo del proceso **CDI** el anión Cl⁻ sea reemplazado por el OH⁻ como contraion del Na⁺. Del análisis elemental realizado se puede afirmar que no existe adsorción química de Na⁺ ni de Cl⁻ en los electrodos, lo cual indica que, a pesar de que es probable que exista pérdida de Cl⁻, para fines comparativos, es posible realizar la conversión de **ppm Na⁺** a **ppm NaCl**.

Finalmente, se puede afirmar que el incremento de la capacidad de adsorción de NaCl se debe no solamente al incremento de la capacitancia de **44,20 F/g** a **58,40 F/g**, sino también

al gran incremento en la humectabilidad, lo cual se manifiesta mediante la disminución del ángulo de contacto de **112,00°** a **61,90°**.



10. CONCLUSIONES

- El fenómeno de deionización capacitiva es un proceso bastante complejo donde entran en competencia fenómenos faradaicos y no faradaicos, así como procesos de adsorción física de desorción.
- Inesperadamente la mayor eficiencia capacitiva del electrodo modificado se presenta a **1,0 V** para concentración de NaCl entre **200 ppm** y **1000 ppm** aproximadamente, obteniéndose el mejor resultado de **13,79 mg/g** a **1240 ppm**, siendo este mejor que otros electrodos carbonosos reportados a concentraciones similares como el electrodo carbón activado (13 mg/g a 1170 ppm y 1,4 V) y tela de carbón activado (1,92 mg/g a 1000 ppm y 1,6 V) **Tabla 9**.
- El electrodo de carbón activado modificado presenta un considerable incremento en la capacidad de remoción de NaCl con respecto a su similar de carbón activado a concentración de **200 ppm** y **1000 ppm** para un potencial de **1,0 V**.
- Las variaciones entre las curvas de adsorción obtenidas y las curvas teóricas se debió a que el sistema empleado no fue el más óptimo, ya que se trabajó a un volumen grande de 50 mL con respecto a un área total pequeña de los electrodos de aproximadamente 32 cm².
- A pesar de haber obtenido excelentes resultados trabajando con el electrodo modificado a **1,0 V** de potencial, quedó demostrado que este electrodo requiere de un tratamiento previo de desorción del líquido iónico remanente y que para su aplicación práctica con fines industriales se requiere una mayor modificación para minimizar el desprendimiento de los componentes iónicos del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.

11. RECOMENDACIONES

Sin lugar a dudas la desorción inicial del líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio es el punto más preocupante en la investigación; ante esto, como mejor alternativa sería el adherir químicamente la molécula del líquido iónico al material carbonoso. Sin embargo, con fines más prácticos de una investigación futura es aconsejable añadir una capa de membrana intercambiadora de iones a la superficie del electrodo con el fin de evitar la liberación de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y así mejorar su tiempo de vida útil.

Para obtener una mejor definición de los puntos de la curva de cinética es necesario optimizar el sistema de trabajo de tal manera que se pueda emplear menor volumen para un área mayor de electrodo.

Además, para evitar la contaminación del electrodo con partículas de sílice, es recomendable trabajar en un sistema cerrado, de tal manera que los electrodos no se encuentren en contacto con partículas de polvo suspendidas en la atmósfera.

Finalmente, es recomendable realizar más análisis electroquímicos como la espectroscopia de impedancia electroquímica que permitan un mejor entendimiento de los fenómenos ocurrientes de la doble capa eléctrica, así como análisis químicos complementarios de Cl^- , H_2O_2 y ClO_3^- para la verificación de los mecanismos de reacción propuestos.

12. BIBLIOGRAFÍA

1. Pahl-Wostl C, Bhaduri A, Gupta J. Handbook on Water Security. 2015. 371 p.
2. Gosling SN, Arnell NW. A global assessment of the impact of climate change on water scarcity. *Clim Change*. 2016;134(3):371–85.
3. Hayashi A, Akimoto K, Sano F, Mori S, Tomoda T. Evaluation of global warming impacts for different levels of stabilization as a step toward determination of the long-term stabilization target. 2010;87–112.
4. Arnell NW, van Vuuren DP, Isaac M. The implications of climate policy for the impacts of climate change on global water resources. *Glob Environ Chang*. Elsevier Ltd; 2011;21(2):592–603.
5. USGS. Where is Earth's water? USGS Water-Science School [Internet]. U.S. Geological Survey. 2016 [citado el 29 de junio de 2017]. Recuperado a partir de: <https://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>
6. Elimelech M, Phillip WA. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science* (80-) [Internet]. 2011;333(6043):712–7. Recuperado a partir de: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1200488>
7. Bennett A. 50th Anniversary: Desalination: 50 years of progress. *Filtr + Sep* [Internet]. Elsevier Ltd; 2013;50(3):32–9. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015188213701289>
8. Seawater desalination technologies. [citado el 3 de julio de 2017]; Recuperado a partir de: <http://www.legco.gov.hk/research-publications/english/1415fs07-seawater-desalination-technologies-20150930-e.pdf>
9. 50th Anniversary: Desalination - 50 years of progress (Part 2) - Filtration + Separation [Internet]. [citado el 28 de junio de 2017]. Recuperado a partir de: <http://www.filtsep.com/view/33597/50th-anniversary-desalination-50-years-of-progress-part-2/>
10. Fritzmann C, Löwenberg J, Wintgens T, Melin T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*. 2007;216(1–3):1–76.

11. Xu T, Huang C. Electrodialysis-Based separation technologies: A critical review [Internet]. Vol. 54, AIChE Journal. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company; 2008 [citado el 3 de julio de 2017]. p. 3147–59. Recuperado a partir de: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.11643>
12. AlMarzooqi FA, Al Ghaferi AA, Saadat I, Hilal N. Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review. *Desalination*. Elsevier B.V.; 2014;342:3–15.
13. Broséus R, Cigana J, Barbeau B, Daines-Martinez C, Suty H. Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation. *Desalination*. Elsevier B.V.; 2009;249(1):217–23.
14. Welgemoed TJ, Schutte CF. Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution. *Desalination*. 2005;183(1–3):327–40.
15. Suss ME, Porada S, Sun X, Biesheuvel PM, Yoon J, Presser V. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy Environ Sci*. Royal Society of Chemistry; 2015;8(8):2296–319.
16. Jia B, Zhang W. Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review. *Nanoscale Res Lett*. *Nanoscale Research Letters*; 2016;11(1):64.
17. Opallo M, Lesniewski A. A review on electrodes modified with ionic liquids. *J Electroanal Chem* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011;656(1–2):2–16. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.008>
18. Jekel TB, Ph D. fundamentals of ELECTROCHEMISTRY SECOND EDITION VOLUME 2A Electrodicts. 2008.
19. Stojek Z. The Electrical Double Layer and Its Structure. *Electroanal Methods* [Internet]. 2005;3–8. Recuperado a partir de: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04757-6_1
20. Atkin R, Borisenko N, Drüschler M, Endres F, Hayes R, Huber B, et al. Structure and dynamics of the interfacial layer between ionic liquids and electrode materials. *J Mol Liq* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;192:44–54. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2013.08.006>
21. Porada S, Zhao R, Van Der Wal A, Presser V, Biesheuvel PM. Review on the science

- and technology of water desalination by capacitive deionization. *Prog Mater Sci*. Elsevier Ltd; 2013;58(8):1388–442.
22. Biesheuvel PM, Porada S, Levi M, Bazant MZ. Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization. *J Solid State Electrochem*. 2014;18(5):1365–76.
 23. Yang KL, Ying TY, Yiacoumi S, Tsouris C, Vittoratos ES. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: An electrical double-layer model. *Langmuir*. 2001;17(6):1961–9.
 24. Biesheuvel PM, Fu Y, Bazant MZ. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys*. 2011;83(6).
 25. Béguin F, Frackowiak E. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. 2013.
 26. Blair, J. W., Murphy GW. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area. In *Saline Water Conversion*. Am Chem Soc. 1960;27:206–23.
 27. Arnold BB, Murphy GW. Studies on the Electrochemistry of Carbon and Chemically-Modified Carbon Surfaces. *J Phys Chem [Internet]*. 1960;65(1):135–8. Recuperado a partir de: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001543941&partnerID=40&md5=00433c684641c6b3e37ddea48bc22fb8>
 28. Murphy GW, Caudle DD. Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems. *Electrochim Acta [Internet]*. 1967;12(12):1655–64. Recuperado a partir de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468667800793>
 29. Johnson AM, Newman J. Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes. *J Electrochem Soc*. 1971;118(3):510–7.
 30. Farmer JC, Fix D V., Mack G V., Pekala RW, Poco JF. Capacitive deionization with carbon aerogel electrodes: Carbonate, sulfate, and phosphate. 1995;27:294–304.
 31. Farmer JC, Fix D V, Mack G V, Pekala RW, Poco JF. The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water. *Low Lev Waste Conf*. 1995;
 32. Ayranci E, Conway BE. Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt

- electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions. *J Appl Electrochem.* 2001;31(3):257–66.
33. Zou L, Li L, Song H, Morris G. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. *Water Res.* 2008;42(8–9):2340–8.
 34. Choi JH. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process. *Sep Purif Technol.* 2010;70(3):362–6.
 35. Li H, Pan L, Lu T, Zhan Y, Nie C, Sun Z. A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization. *J Electroanal Chem. Elsevier B.V.;* 2011;653(1–2):40–4.
 36. Tian H, Wang L, Qin X, Shao G. Influence of hydrophilic properties on capacitive behavior of functionalized graphene. *Ionics (Kiel).* 2014;20(8):1055–61.
 37. Li H, Ma Y, Niu R. Improved capacitive deionization performance by coupling TiO₂ nanoparticles with carbon nanotubes. *Sep Purif Technol.* 2016;171:93–100.
 38. Yin H, Zhao S, Wan J, Tang H, Chang L, He L, et al. Three-dimensional graphene/metal oxide nanoparticle hybrids for high-performance capacitive deionization of saline water. *Adv Mater.* 2013;25(43):6270–6.
 39. Barakat NAM, Khalil KA, El-Deen AG, Kim HY. Development of Cd-doped Co Nanoparticles Encapsulated in Graphite Shell as Novel Electrode Material for the Capacitive Deionization Technology. *Nano-Micro Lett.* 2013;5(4):303–13.
 40. Pagketanang T, Artnaseaw A, Wongwicha P, Thabuot M. Microporous Activated Carbon from KOH-Activation of Rubber Seed-Shells for Application in Capacitor Electrode [Internet]. Vol. 79, *Energy Procedia.* Elsevier B.V.; 2015. 651-656 p. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.550>
 41. Dekhoda AM, Gyenge E, Ellis N. A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage. *Biomass and Bioenergy.* 2016;87:107–21.
 42. Huang W, Zhang Y, Bao S, Cruz R, Song S. Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes. *Desalination.* Elsevier B.V.; 2014;340(1):67–72.

43. Niu R, Li H, Ma Y, He L, Li J. An insight into the improved capacitive deionization performance of activated carbon treated by sulfuric acid. *Electrochim Acta*. Elsevier Ltd; 2015;176:755–62.
44. Liu P, Wang H, Yan T, Zhang J, Shi L, Zhang D. Grafting sulfonic and amine functional groups on 3D graphene for improved capacitive deionization. *J Mater Chem A* [Internet]. 2016;4(14):5303–13. Recuperado a partir de: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA10680J>
45. Wang Z, Dou B, Zheng L, Zhang G, Liu Z, Hao Z. Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material. *Desalination*. Elsevier B.V.; 2012;299:96–102.
46. Dong Q, Wang G, Qian B, Hu C, Wang Y, Qiu J. Electrospun composites made of reduced graphene oxide and activated carbon nanofibers for capacitive deionization. *Electrochim Acta*. Elsevier Ltd; 2014;137:388–94.
47. Kim T, Yu J, Kim C, Yoon J. Hydrogen peroxide generation in flow-mode capacitive deionization. *J Electroanal Chem* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;776:101–4. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.001>
48. Lee JH, Bae WS, Choi JH. Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process. *Desalination* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010;258(1–3):159–63. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.020>
49. Li H, Zou L, Pan L, Sun Z. Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization. *Sep Purif Technol*. Elsevier B.V.; 2010;75(1):8–14.
50. Abo-Hamad A, Alsaadi MA, Hayyan M, Juneidi I, Hashim MA. Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: A Review. *Electrochim Acta* [Internet]. Elsevier Ltd; 2016;193:321–43. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.044>
51. Sun W, Jiang Q, Yanwang, Jiao K. Electrochemical behaviors of metal on hydrophilic ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-modified electrode. *Sensors Actuators, B Chem*. 2009;136(2):419–24.
52. Maleki N, Safavi A, Tajabadi F. High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder. *Anal Chem*. 2006;78(11):3820–6.

53. Afraz A, Rafati AA, Najafi M. Optimization of modified carbon paste electrode with multiwalled carbon nanotube/ionic liquid/cauliflower-like gold nanostructures for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Mater Sci Eng C*. 2014;44:58–68.
54. Liu C, Yu Z, Neff D, Zhamu A, Jang BZ. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Lett*. 2010;10(12):4863–8.
55. Tamailarasan P, Ramaprabhu S. Carbon nanotubes-graphene-solidlike ionic liquid layer-based hybrid electrode material for high performance supercapacitor. *J Phys Chem C*. 2012;116(27):14179–87.
56. Freire MG, Santos LMNBF, Fernandes AM, Coutinho JAP, Marrucho IM. An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilib*. 2007;261(1–2):449–54.
57. Freire MG, Neves CMSS, Marrucho IM, Coutinho JAP, Fernandes AM. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *J Phys Chem A*. 2010;114(11):3744–9.
58. Dharaskar SA, Wasewar KL, Varma MN, Shende DZ, Yoo CK. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arab J Chem* [Internet]. King Saud University; 2016;9(4):578–87. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
59. JR J, M S. Thermal Characteristics of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Oxidant Ionic Liquids. *J Chem Eng Process Technol* [Internet]. 2016;07(04):4–9. Recuperado a partir de: <https://www.omicsonline.org/open-access/thermal-characteristics-of-1butyl3methylimidazolium-based-oxidantionic-liquids-2157-7048-1000309.php?aid=80941>
60. Fuente E, Menéndez JA, Díez MA, Suárez D, Montes-Morán MA. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *J Phys Chem B* [Internet]. 2003;107:6350–9. Recuperado a partir de: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp027482g>
61. Zhang C, He D, Ma J, Tang W, Waite TD. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review. *Water Res*. 2018;128:314–30.

62. Ahmed MA, Tewari S. Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology. *J Electroanal Chem* [Internet]. Elsevier B.V; 2018;813:178–92. Recuperado a partir de: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.024>
63. He D, Wong CE, Tang W, Kovalsky P, David Waite T. Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization. *Environ Sci Technol Lett*. 2016;3(5):222–6.
64. Kowsari E. High-Performance Supercapacitors Based on Ionic Liquids and a Graphene Nanostructure. *Ion Liq - Curr State Art* [Internet]. 2015; Recuperado a partir de: <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-current-state-of-the-art/high-performance-supercapacitors-based-on-ionic-liquids-and-a-graphene-nanostructure>
65. Chen Y, Zhang X, Zhang D, Yu P, Ma Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon N Y* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;49(2):573–80. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.060>
66. sdbs.db.aist.go.jp [Internet]. [citado el 8 de junio de 2018]. Recuperado a partir de: http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
67. Hou CH, Huang CY. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;314:124–9. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.029>

13. ANEXO

13.1. ESPECTRO IR TEÓRICO DEL NUJOL

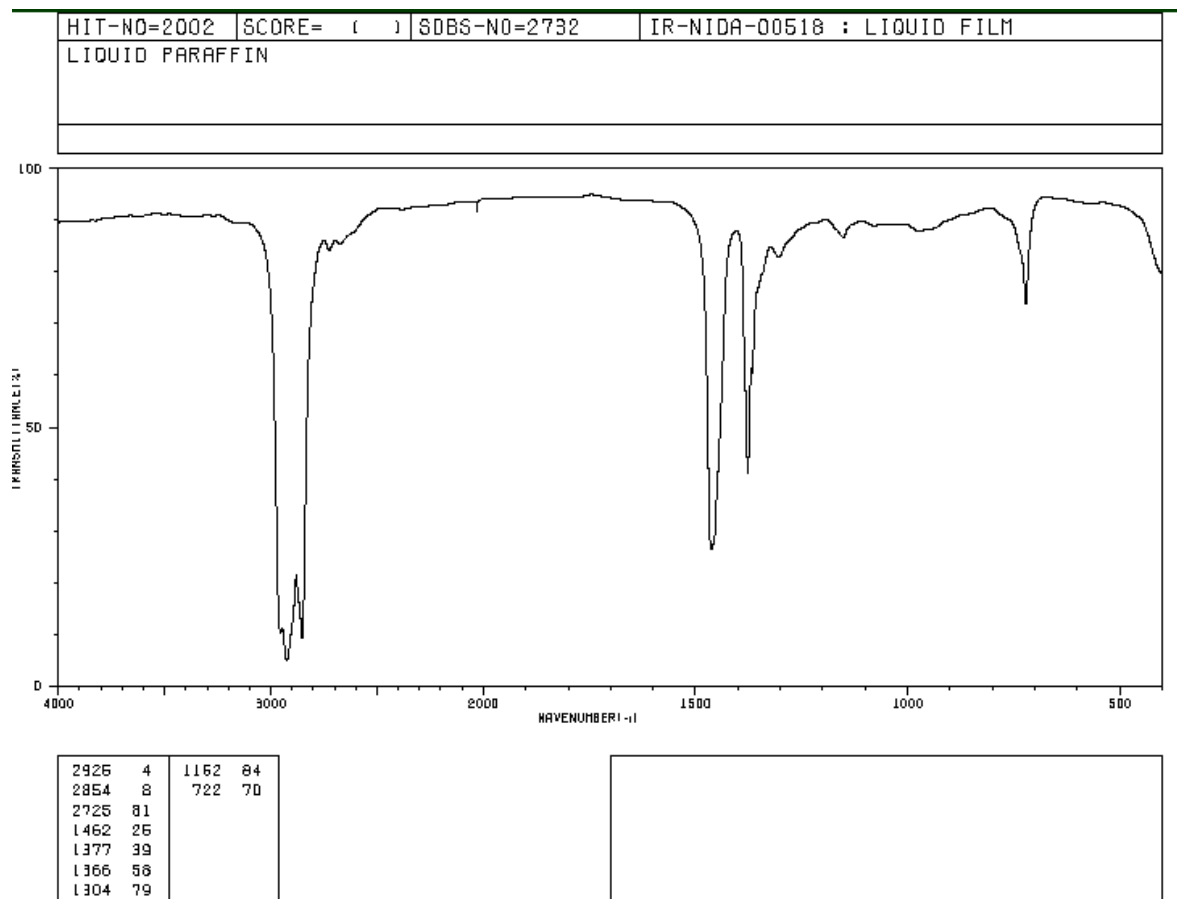


Figura 43. Espectro IR teórico del nujol obtenido a partir de Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) (66).

13.2. ANÁLISIS COMPOSICIONAL POR EDS

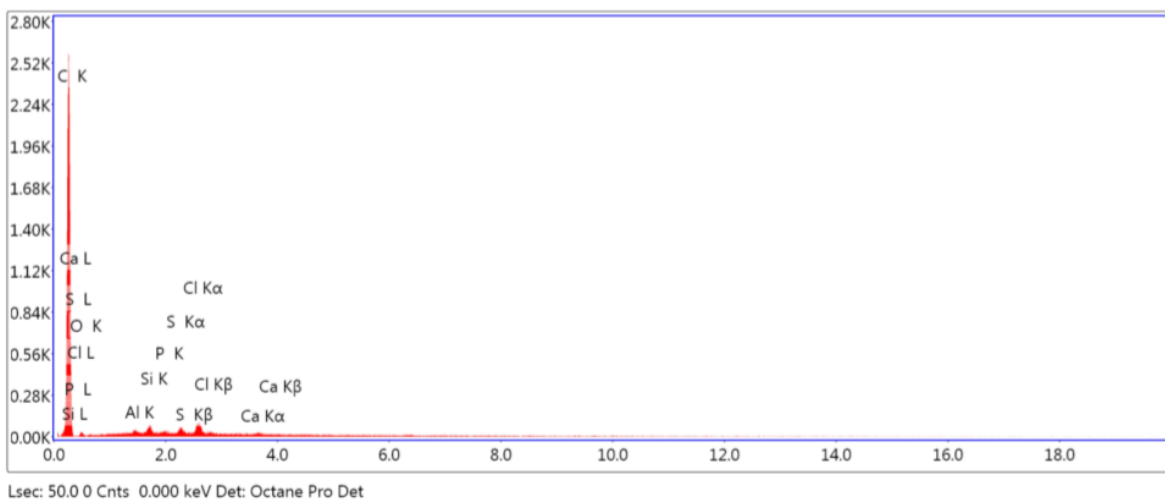


Figura 44. Espectro EDS del electrodo de carbón activado sin modificar.

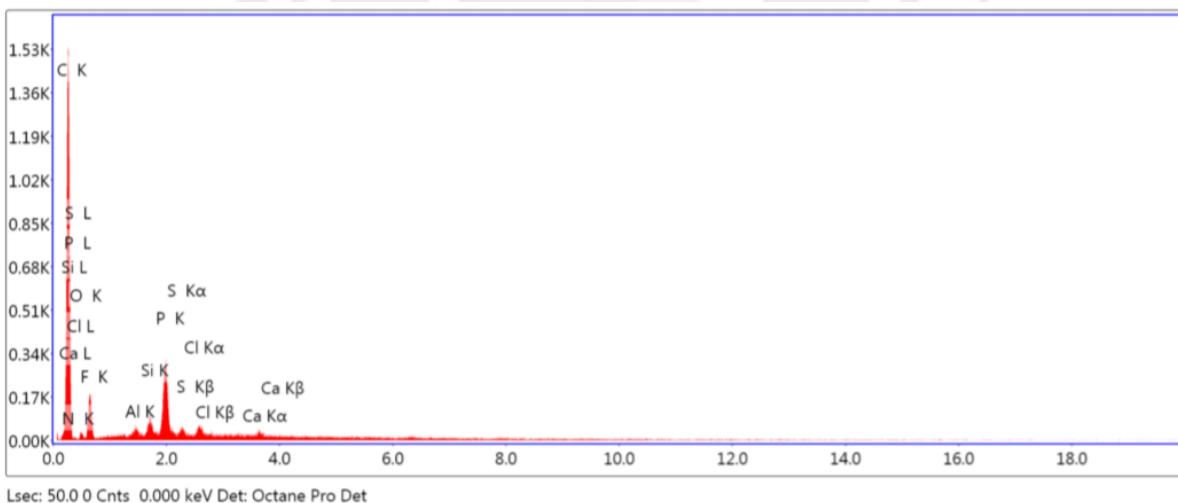
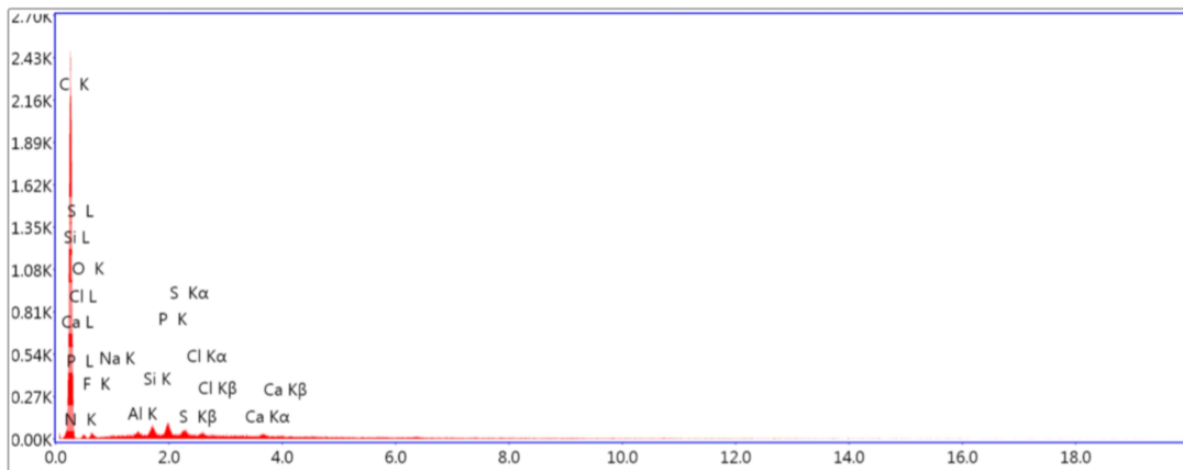
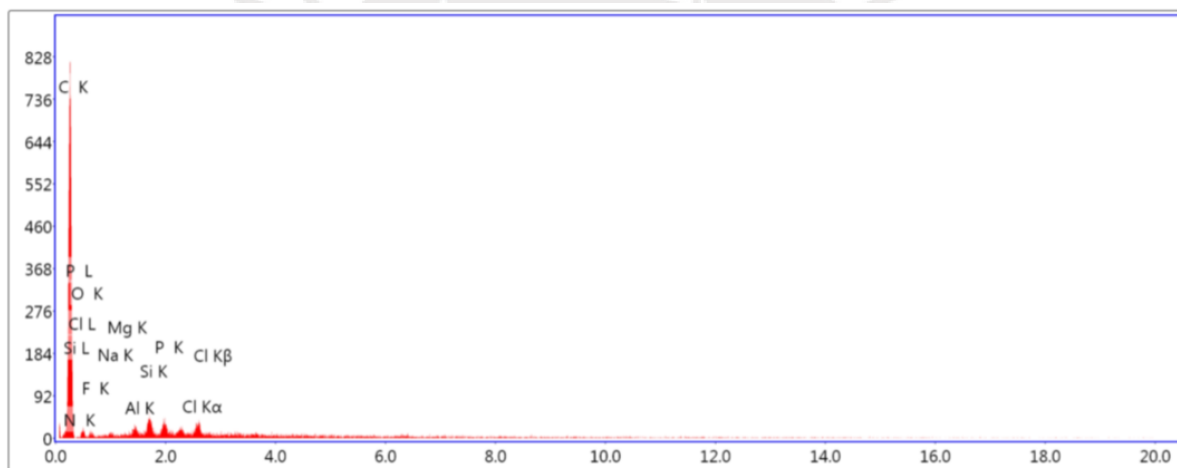


Figura 45. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado con hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.



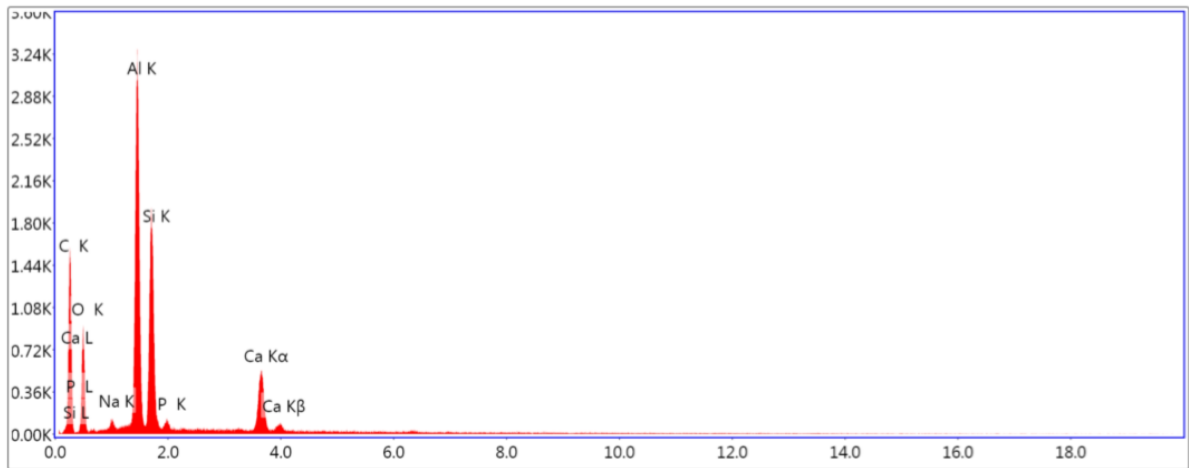
Lsec: 50.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 46. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.



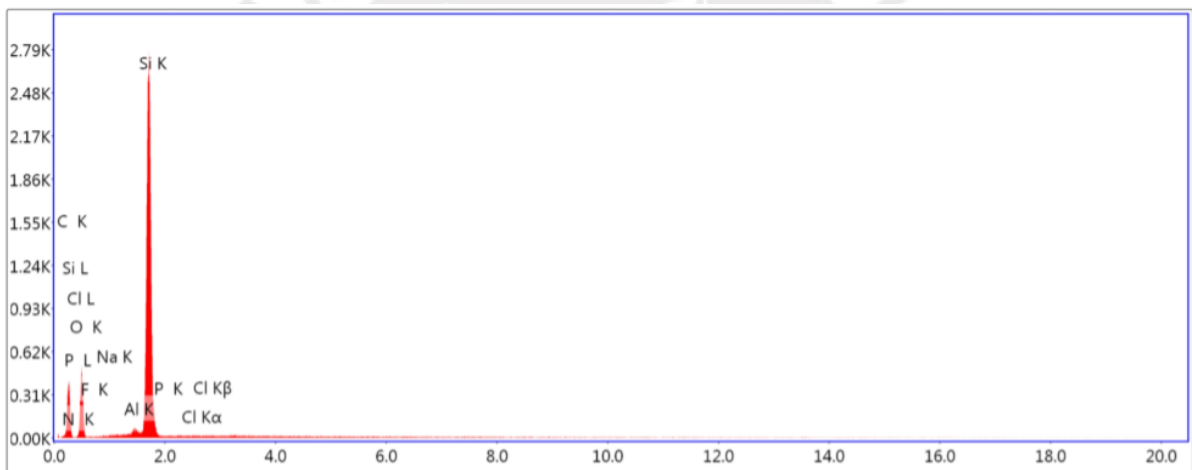
Lsec: 50.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 47. Espectro EDS del electrodo de carbón activado modificado usado por segunda vez y tomado posterior a la descarga.



Lsec: 50.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 48. Espectro EDS de las partículas extrañas del electrodo del carbón activado modificado usado por primera vez y tomado posterior a la descarga.



Lsec: 50.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 49. Espectro EDS de las partículas extrañas del electrodo del carbón activado modificado usado por segunda vez y tomados posterior a la descarga.

13.3. CURVA DE CALIBRACIÓN

Concentración (ppm)	Señal M1	Señal M2	Señal M3	Señal promedio
0,0	0	0	0	0
0,1	1063	896	1079	1012,7
0,2	2086	1963	1944	1997,7
0,3	3198	2974	2727	2966,3
0,4	4014	3968	3510	3830,7
0,5	4902	4759	4459	4706,7

Tabla 10. Datos experimentales obtenidos a partir de espectrofotometría de emisión atómica.

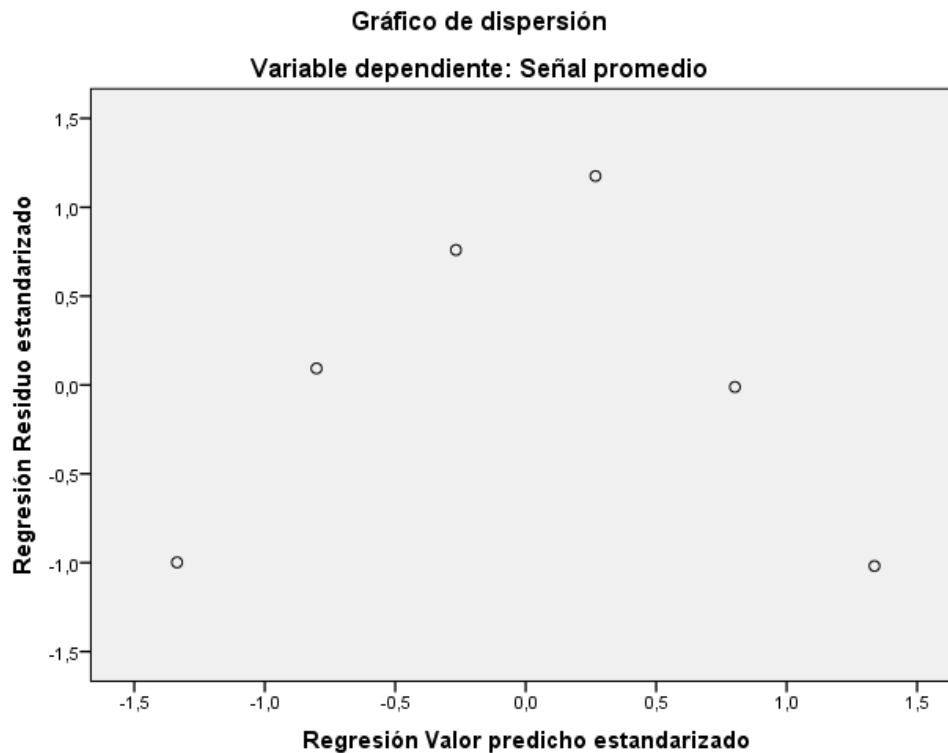


Figura 50. Gráfica de dispersión de los puntos señal promedio vs concentración.

Como se puede observar de la **Figura 50**, la dispersión de puntos es prácticamente igual a cualquier concentración. No se observa un incremento de la dispersión a mayor concentración, por lo tanto se puede afirmar que se está ante un proceso homocedástico y se procede a calcular la regresión lineal simple del proceso.

Coeficientes ^a								
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95,0 % intervalo de confianza para B	
		B	Error estándar	Beta			Límite inferior	Límite superior
1	(Constante)	65,000	47,136		1,379	0,240	-65,872	195,872
	Concentración	9416,000	155,686	0,999	60,481	0,000	8983,746	9848,254

a. Variable dependiente: Señal promedio

Tabla 11. Tabla de los Coeficientes de regresión lineal simple empleando el programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 24.

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	15515778,960	1	15515778,960	3659,190	,000 ^b
	Residuo	16960,888	4	4240,222		
	Total	15532739,848	5			

a. Variable dependiente: Señal promedio

b. Predictores: (Constante), Concentración

Tabla 12. Tabla de Correlación lineal ANOVA empleando el programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 24.

Del análisis de datos de regresión lineal simple (**Tabla 11**) se puede observar que el valor de significancia para la constante β_0 es 0,240, siendo mayor al valor de 0,05, pudiéndose aceptar la hipótesis nula $H_0: \beta_0 = 0$, es decir se puede afirmar que la ecuación de la recta pasa por el origen de coordenadas.

Además, mediante el análisis de correlación lineal **ANOVA (Tabla 12)**, donde se tiene como hipótesis nula que la pendiente es igual a cero para toda significancia mayor a 0,05, el valor de significancia reportado es de 0,000, lo cual rechaza la hipótesis nula y en consecuencia se puede afirmar que las variables de concentración y señal están linealmente correlacionadas,

Adicionalmente la tabla brinda los valores de $\beta_0 = 65,000 \pm 130,872$ y $\beta_1 = 9416,000 \pm 432,254$ siendo la ecuación de la recta:

$$\text{Señal} = 9416,000 \times \text{Concentracion} + 65,000$$

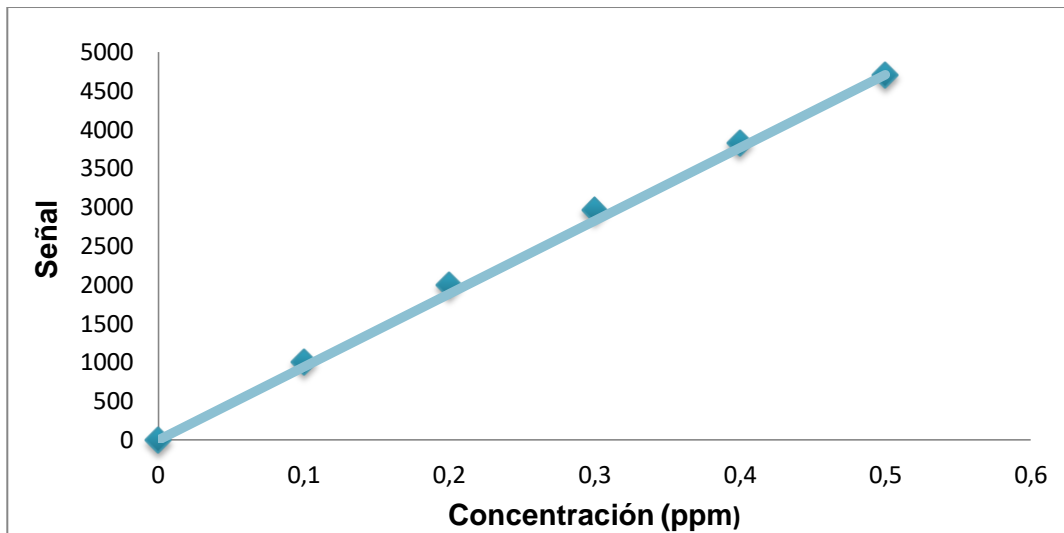


Figura 51. Curva de calibración donde se muestran los puntos obtenidos experimentalmente, así como la línea de tendencia.

13.4. PROCESO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA (CDI)

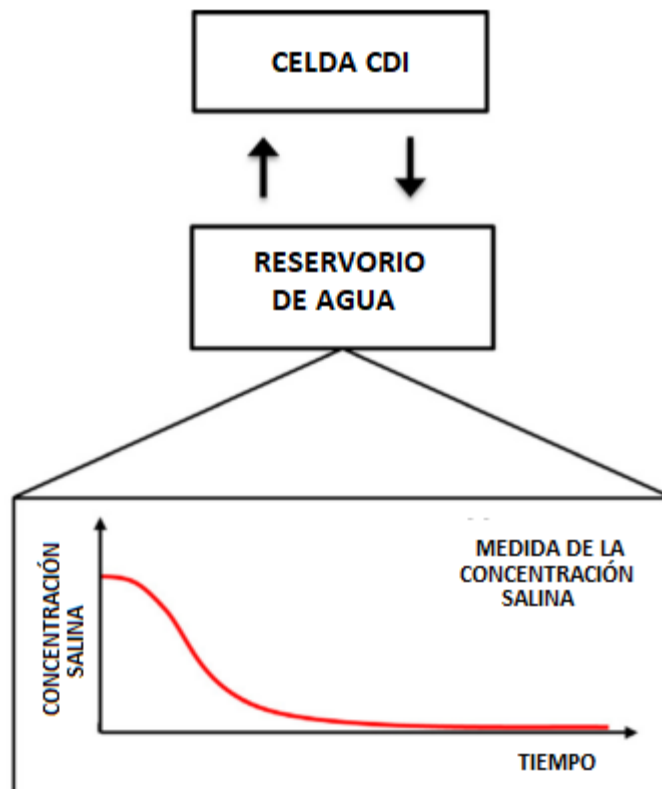


Figura 52. Esquema del proceso CDI según el modelo Batch, el cual establece un flujo circular constante entre el reservorio y la celda de trabajo. Modelo referencial al empleado experimentalmente (21).

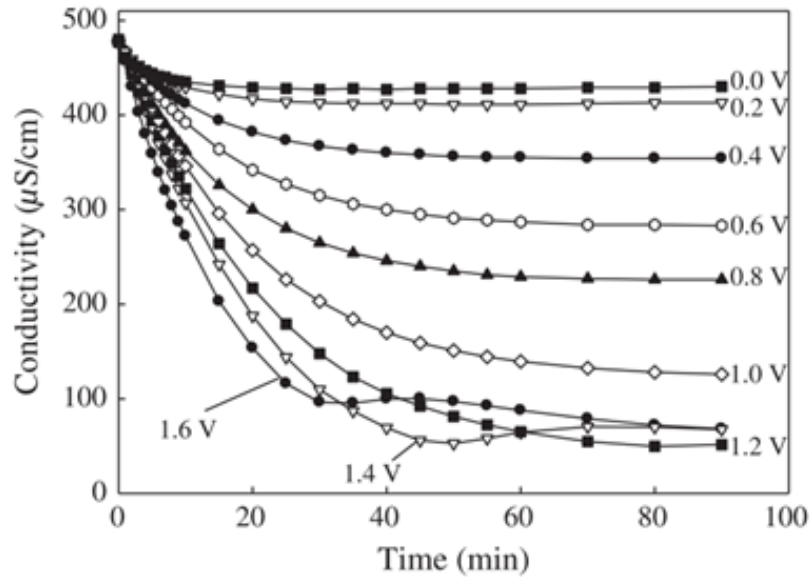


Figura 53. Gráfica experimental del proceso de deionización capacitiva de un electrodo de carbón activado para una solución acuosa de 4 mM NaCl y diferentes potenciales (67).

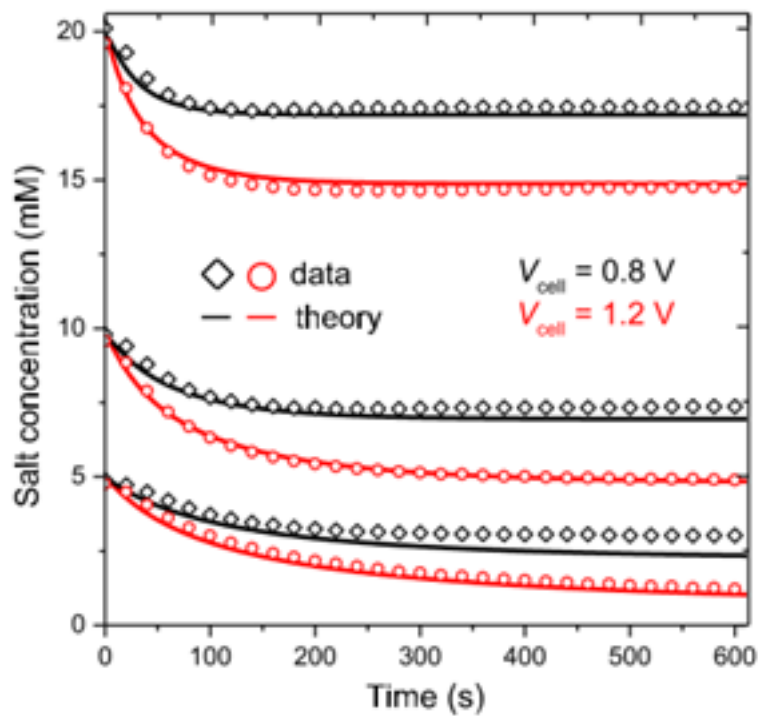


Figura 54. Gráfica concentración vs tiempo para tres concentraciones salinas y dos potenciales de trabajo distintos para un electrodo de carbón activado (21).

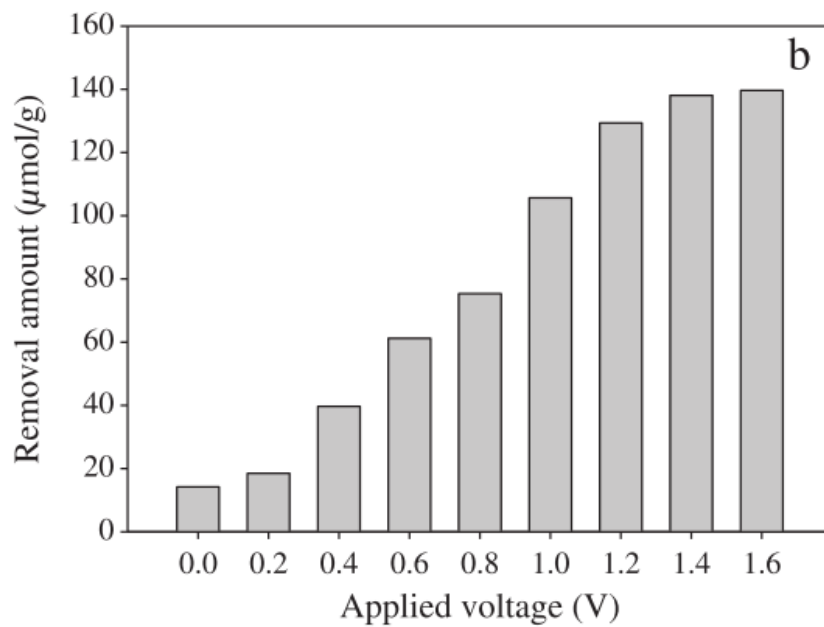


Figura 55. Gráfica experimental de remoción de iones de un electrodo de carbón activado para una solución acuosa de 4 mM NaCl y diferentes potenciales (67).

