

Universidad de Oviedo

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA



Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Materiales de carbono para desalinización de aguas mediante desionización capacitiva

Patricia Díaz Baizán

Julio 2012

INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE MATERIALES
Grupo de Materiales Compuestos



En primer lugar quisiera agradecer al MICINN la financiación de este trabajo de investigación, englobado en el proyecto de investigación “Desalinización de aguas: optimización de materiales y electrónica para el uso eficiente de energías renovables – DEMATEL” (MAT2010-20601-C02-01), así como por la ayuda pre-doctoral concedida.

A Rosa Menéndez y a Ricardo Llavona por hacer posible el comienzo de todo. Gracias por hacer fácil lo que otros hacen difícil.

A Ricardo Santamaría y a Clara Blanco, por confiar en mí y darme la oportunidad de continuar en el mundo de la investigación. Por saber cuál es el camino y enseñarme la forma de seguirlo y, sobre todo, por darle otro significado a la palabra “jefes”.

A Zoraida, por todo. Por estar siempre ahí, por su saber hacer, su paciencia, su forma de trabajar y por implicarse hasta el final en todo lo que hace. Por cumplir tus promesas, ser buena compañera y mejor amiga.

A todos mis compañeros del Grupo de Materiales Compuestos: Ana, Cris, Dani, David, Matías, Natalia, Noel, Patricia, Silvia y Uriel. Por toda la ayuda que me habéis prestado durante este tiempo y por hacerme sentir una más desde el principio.

A Ana, Graci y Vane, porque sin ellas mi “vuelta al cole” hubiese sido más dura.

A mis padres por su apoyo incondicional. Gracias por darme la libertad absoluta de decidir sobre mi vida. A mis hermanas y a mi hermano, por soportar mis estados de ánimo este último año. A mi cuñado, por sufrirme por las mañanas. A Henar y Darío, porque ahora mismo son las únicas personas del mundo que me hacen olvidarme absolutamente de todo.

Muchas gracias.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Desalinización de aguas.....	2
1.1.1. <u>Desalinización por vía térmica</u>	2
1.1.1.1. <u>Destilación flash multietapa (MSF)</u>	3
1.1.1.2. <u>Destilación multietapa (MED)</u>	4
1.1.1.3. <u>Destilación de vapor comprimido (VCD)</u>	4
1.1.2. <u>Desalinización mediante membrana</u>	5
1.1.2.1. <u>Electrodialisis</u>	6
1.1.2.2. <u>Ósmosis inversa</u>	6
1.1.3. <u>Procesos menores</u>	7
1.1.3.1. <u>Congelación</u>	8
1.1.3.2. <u>Humidificación solar</u>	8
1.2. Desionización capacitiva (CDI).....	8
1.2.1. <u>Fundamento CDI</u>	9
1.2.2. <u>Principio de formación de la doble capa eléctrica</u>	11
1.3. Materiales usados como electrodos en desionización capacitiva.....	13
2. OBJETIVOS.....	17
3. EXPERIMENTAL.....	19
3.1. Materiales de carbono empleados como material activo de electrodo.....	19
3.2. Caracterización de los carbones activados.....	20
3.2.1. <u>Caracterización textural: Adsorción física de gases</u>	20
3.2.2. <u>Análisis elemental</u>	20

3.2.3. <i>Microscopía de barrido electrónico (SEM)</i>	21
3.2.4. <i>Conductividad eléctrica (σ)</i>	21
3.3. <i>Fabricación de electrodos y montaje de celdas electroquímicas</i>.....	22
3.3.1. <i>Electrodos en forma de disco</i>	23
3.3.2. <i>Electrodos de placa</i>	24
3.4. <i>Caracterización de los materiales empleados en la fabricación de electrodos</i>.....	27
3.4.1. <i>Microscopía de barrido electrónico (SEM)</i>	27
3.4.2. <i>Caracterización textural: Adsorción física de gases</i>	27
3.4.3. <i>Conductividad eléctrica (σ)</i>	28
3.5. <i>Estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos</i>.....	28
3.5.1. <i>Voltamperometría cíclica (CV)</i>	29
3.5.2. <i>Cronopotenciometría Galvanostática (ciclos de carga/descarga)</i>	31
3.6 <i>Experimentos de desalinización</i>.....	33
3.6.1. <i>Determinación de conductividad iónica (K)</i>	35
3.6.2. <i>Determinación de pH</i>	35
3.6.3. <i>Determinación de la concentración de cloruros: Método incremental</i>	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1. <i>Caracterización de los carbones activados</i>.....	37
4.1.1. <i>Caracterización textural: Adsorción física de gases</i>	37
4.1.2. <i>Análisis elemental</i>	40
4.1.3. <i>Microscopía de barrido electrónico (SEM)</i>	40
4.1.4. <i>Conductividad eléctrica (σ)</i>	41

4.2. Caracterización de los materiales empleados en la fabricación de electrodos.....	42
4.2.1. <i>Microscopía de barrido electrónico (SEM)</i>	42
4.2.2. <i>Caracterización textural: Adsorción física de gases</i>	44
4.2.3. <i>Conductividad eléctrica (σ)</i>	45
4.3. Estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos.....	46
4.3.1. <i>Electrodos en forma de disco</i>	46
4.3.2. <i>Electrodos de placa</i>	49
4.4. Experimentos de desalinización.....	52
4.4.1. <i>Determinación de la conductividad iónica (K)</i>	55
4.4.2. <i>Determinación del pH</i>	56
4.4.3. <i>Determinación de la concentración de cloruros: Método incremental</i>	57
5. CONCLUSIONES.....	61
6. PERSPECTIVAS DE FUTURO.....	63
7. BIBLIOGRAFÍA.....	65

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 40.000 años el volumen total de agua del planeta se ha mantenido prácticamente invariable. Sin embargo, el aumento de la población, el uso excesivo de los recursos y la contaminación de numerosos medios hacen que la disponibilidad de agua para grandes sectores de población no esté garantizada [1]. Estos fenómenos se ven agravados con los signos evidentes del cambio climático y, en países como el nuestro, por el avance de los procesos de desertización en grandes áreas, provocando que el agua se haya convertido en un bien tan preciado como el petróleo [2].

Considerando que aproximadamente el 97% del agua del planeta es salada, la desalinización de aguas salobres o marinas es una de las posibles alternativas para paliar el problema [3]. Sin embargo, las tecnologías empleadas actualmente en la desalinización, como la ósmosis inversa y la destilación, presentan varios inconvenientes, entre los que destaca el elevado consumo energético necesario para potabilizar el agua [4]. De ahí la creciente demanda de desarrollar nuevos métodos capaces de eliminar sal del agua de manera más eficaz y menos costosa. En este contexto, la desionización capacitiva (CDI, de sus siglas en inglés) constituye una posible solución al problema de abastecimiento de agua, ya que es una técnica de desalinización sin membranas y de baja presión que supone un menor consumo energético.

Este trabajo, como parte del proyecto de investigación “Desalinización de aguas: optimización de materiales y electrónica para el uso eficiente de energías renovables – DEMATEL” financiado por el MICINN (MAT2010-20601-C02-01), estudia la aplicación de materiales de carbono microporosos, con elevadas áreas superficiales, en el proceso de desalinización de aguas mediante CDI, evaluando la eficacia del proceso en función de las características del material empleado.

1.1. Desalinización de aguas

La desalinización de aguas se define como el proceso de eliminación de las sales disueltas en aguas de mar o salobres [3], por lo que atendiendo a la clasificación recogida en la Tabla 1.1 dicho proceso se aplicaría a aguas cuya concentración en sales fuera superior a 3.000 ppm.

Tabla 1.1.- Clasificación de aguas en función de su salinidad.

Tipo de agua	Salinidad (ppm)
Salmuera	300.000
Agua de mar	30.000
Agua salobre	3.000
Agua potable	300
Agua industrial	30
Agua desionizada	3
Agua pura de calderas	0,3
Agua ultrapura	0,03

A continuación se resumen algunas de las tecnologías de desalinización de aguas más empleadas. Éstas se clasifican como térmicas, si logran la separación del agua y las sales mediante aporte de calor, o de membrana, si lo hacen mediante el uso de membranas. Por último se hace mención a una serie de técnicas, muy interesantes debido a su bajo coste energético, que aún no han podido ser implantadas a escala industrial.

1.1.1. Desalinización por vía térmica

Este subapartado engloba una serie de técnicas que consisten en evaporar el agua marina para después condensar el vapor, obteniéndose agua con una menor concentración de sal. Se caracterizan por un elevado consumo energético y una baja eficiencia, aunque permiten la obtención de agua casi pura.

1.1.1.1. Destilación flash multietapa (MSF)

En el proceso de destilación flash multietapa el agua de mar es evaporada mediante la reducción de la presión (por debajo de la temperatura de saturación) mientras se incrementa la temperatura, con lo que se consigue que la evaporación suceda de forma casi inmediata. En este proceso el calor desprendido en cada etapa, consecuencia de la generación de vapor de agua, se emplea para precalentar el agua que entra en el sistema (Figura 1.1). Si la transferencia de calor fuera del 100%, una vez iniciado el proceso no sería necesario suministrar más calor. Sin embargo, esto es termodinámicamente imposible siendo necesario disponer de una fuente externa de alimentación de energía. Las plantas modernas de MSF contienen de 19 a 28 etapas [5,6], lo que mejora el rendimiento energético del proceso [7], aunque se obtienen aguas con menos de 10 ppm de sólidos disueltos, debiendo remineralizarse el agua para que sea potable [8].

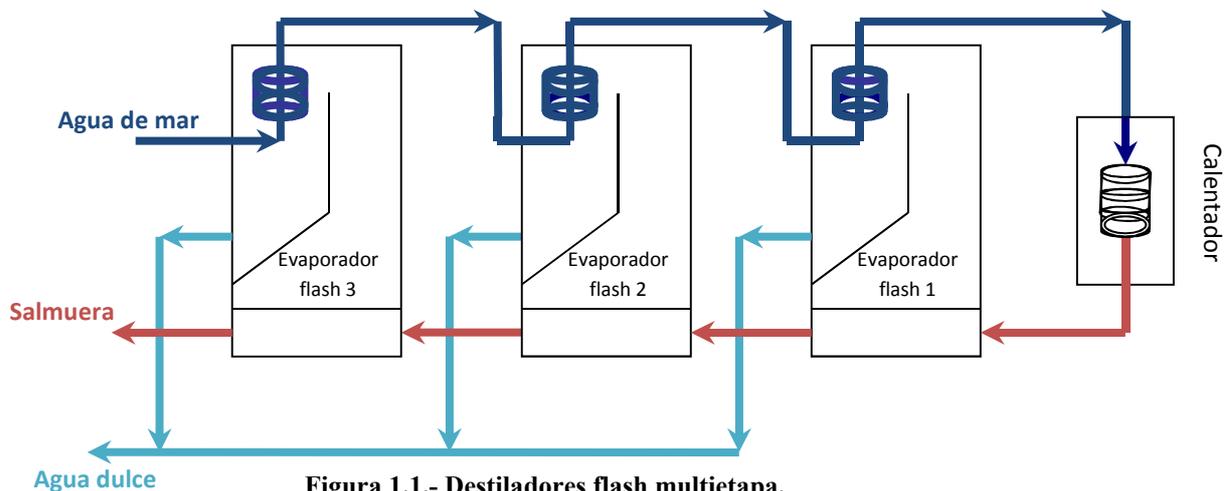


Figura 1.1.- Destiladores flash multietapa.

1.1.1.2. Destilación multietapa (MED)

Es el sistema de evaporación más antiguo y está basado en los principios de evaporación y condensación. Dicho proceso consiste en un conjunto de etapas alineadas (horizontal o verticalmente) en las que participan un contenedor, un intercambiador de calor y un sistema de transporte de fluidos (Figura 1.2). Al pasar de una etapa a otra la presión disminuye, lo que permite que el agua se evapore sin añadir más calor que el suministrado en la primera etapa [4]. Las plantas MED pueden tener entre 4 y 21 etapas, y son energéticamente menos costosas y más eficientes que las plantas MSF [9,10].

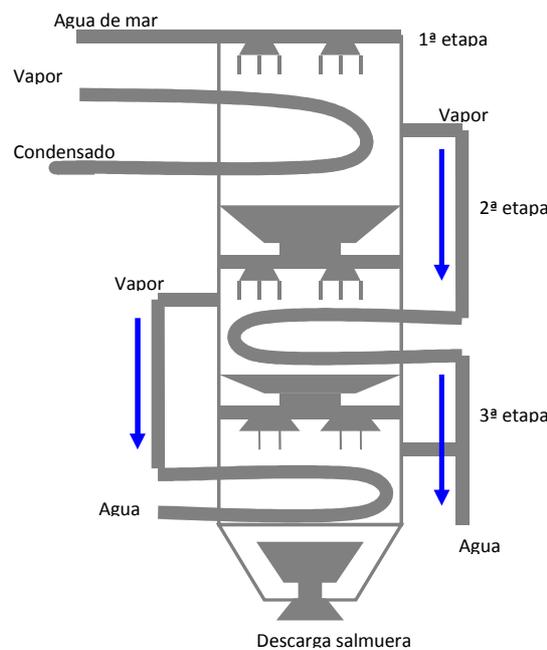


Figura 1.2.- Destilador multietapa.

1.1.1.3. Destilación de vapor comprimido (VCD)

En este proceso el vapor de la última etapa es comprimido y transportado a la primera etapa (Figura 1.3), donde cede su calor a la corriente de alimentación, produciéndose simultáneamente la evaporación de la corriente de alimentación y la condensación del destilado [4]. Para minimizar los costes derivados de la compresión

del vapor, generalmente estas plantas constan de una sola etapa y suelen ser diseñadas para trabajar a pequeña escala, en conjuntos hoteleros, industrias o en lugares donde no hay acceso a agua dulce [11].

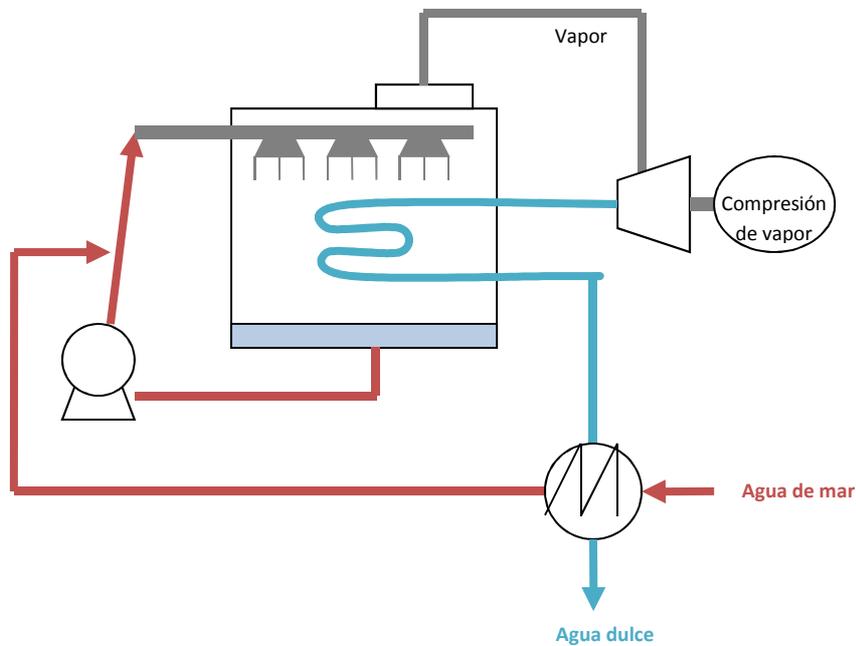


Figura 1.3.- Destilador por compresión de vapor.

1.1.2. Desalinización mediante membrana

Este tipo de procesos, ampliamente empleados en la actualidad, hacen uso de la capacidad de una membrana para separar selectivamente los iones dissociados de las sales del agua. Al igual que en el caso de las técnicas térmicas, el acoplamiento de varias etapas permite desalinizar grandes volúmenes de agua. Sin embargo, debido al elevado coste de las membranas, este tipo de instalaciones suelen ser diseñadas para tratar volúmenes de agua menores que las plantas de desalinización por vía térmica [11].

1.1.2.1. Electrodiálisis

En esta técnica los iones son transportados a través de membranas permeables de una solución a otra bajo la influencia de un gradiente de potencial (Figura 1.4). Al aplicar dicha diferencia de potencial, los iones son atraídos hacia los electrodos atravesando unas membranas selectivas [12]. Las membranas pueden ser de transferencia aniónica, que sólo permiten el paso de aniones, o de transferencia catiónica, que hacen lo propio con los cationes. A nivel industrial, la electrodiálisis se lleva a cabo en baterías formadas por varias celdas, siendo necesario incrementar la diferencia de potencial a medida que baja la concentración de la disolución tratada, lo que incrementa el coste del proceso [13]. Esta tecnología permite obtener aproximadamente 200 m³ al día de agua dulce [14].

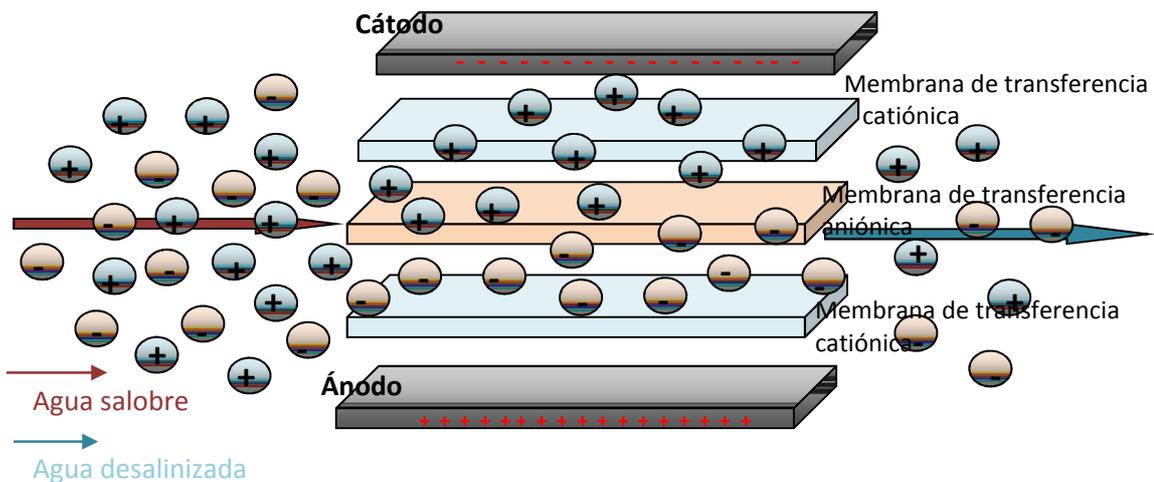


Figura 1.4.- Esquema de funcionamiento de una celda para electrodiálisis.

1.1.2.2. Ósmosis inversa

Esta tecnología se basa en el principio de ósmosis, por el cual dos soluciones de distinta concentración salina puestas en contacto a través de una membrana semipermeable (permeable al agua y no a las sales), tienden a igualar sus

concentraciones mediante el movimiento de iones desde la solución más diluida a la más concentrada [15]. Este proceso termina cuando se alcanza un desnivel entre ambos tubos, correspondiente a la presión osmótica de la disolución más concentrada. Si se invierte el proceso, aplicando presión en el tubo que contiene la solución más concentrada, el movimiento se produce desde ésta hacia la más diluida (Figura 1.5).

La ósmosis inversa tiene un menor consumo energético que las técnicas de destilación pero requiere de tratamientos físico-químicos previos y posteriores importantes, por lo que sigue siendo un proceso energéticamente costoso [16].

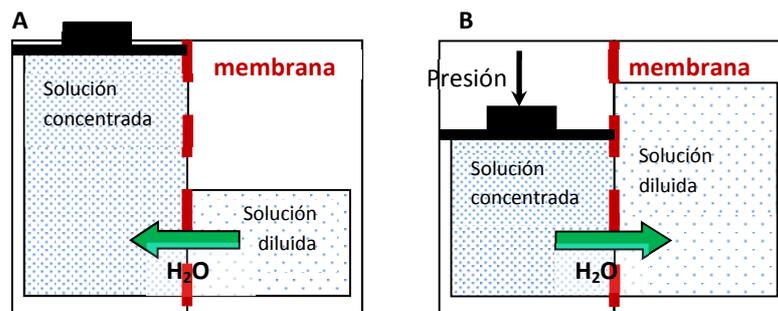


Figura 1.5.- Esquema del funcionamiento de un sistema de ósmosis operando A) en modo convencional y B) en modo inverso.

1.1.3. Procesos menores

En este subapartado se agrupan aquellas técnicas minoritarias, no englobadas en las clasificaciones anteriores, que aproximadamente representan el 10 % de la desalinización de agua al año [17]. La desionización capacitiva se incluye en esta categoría pero, ya que es la técnica empleada en este trabajo, se desarrollará de forma más detallada en el siguiente epígrafe.

1.1.3.1. Congelación

En el proceso de congelación del agua se forman cristales, quedando las sales que pudiera contener dicho agua excluidas de los mismos. Esta técnica aprovecha dicho fenómeno para separar las sales contenidas en el agua congelada mediante el lavado de los cristales formados. Aunque se han realizado algunos trabajos para optimizar este proceso [18], no ha llegado a ser empleado a escala industrial debido a que, hasta el momento, no ha sido posible obtener rendimientos aceptables del proceso, consecuencia de los problemas asociados al lavado de los cristales.

1.1.3.2. Humidificación solar

Siguiendo el ciclo natural del agua, cuando el agua de mar se calienta por acción de la radiación solar se forma una nube que posteriormente condensa y precipita. Al evaporarse solamente el agua, sin las sales, el resultado global del proceso es la desalinización de las aguas. Al igual que en el caso anterior, la humidificación solar ha sido ampliamente estudiada [19,20]. Sin embargo, las bajas eficiencias de este proceso imposibilitan, por el momento, su utilización a escala industrial [21].

1.2. *Desionización capacitiva (CDI)*

Como se ha indicado anteriormente, y al contrario que las tecnologías comúnmente empleadas, la desionización capacitiva es una técnica de desalinización sin membrana y de baja presión, lo que implica un consumo energético menor [22]. De ahí que en los últimos años se haya convertido en una tecnología de interés desde el punto de vista económico y medio ambiental.

1.2.1. Fundamento CDI

La desionización capacitiva es una técnica electroquímica de desalinización fundamentada, principalmente, en la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/electrolito al aplicar un determinado voltaje entre dos electrodos sumergidos en una disolución salina [23]. En una primera etapa, se hace circular dicha disolución entre los electrodos polarizados (etapa de polarización – Figura 1.6.A). Los iones son electroadsorbidos de manera reversible sobre la superficie electródica, migrando los aniones hacia el electrodo de carga positiva y los cationes hacia el de carga negativa. En consecuencia, la concentración de sales de la disolución disminuye. En una segunda etapa (despolarización – Figura 1.6.B), los iones previamente retenidos pasan al seno de la disolución al eliminar el voltaje aplicado entre los dos electrodos.

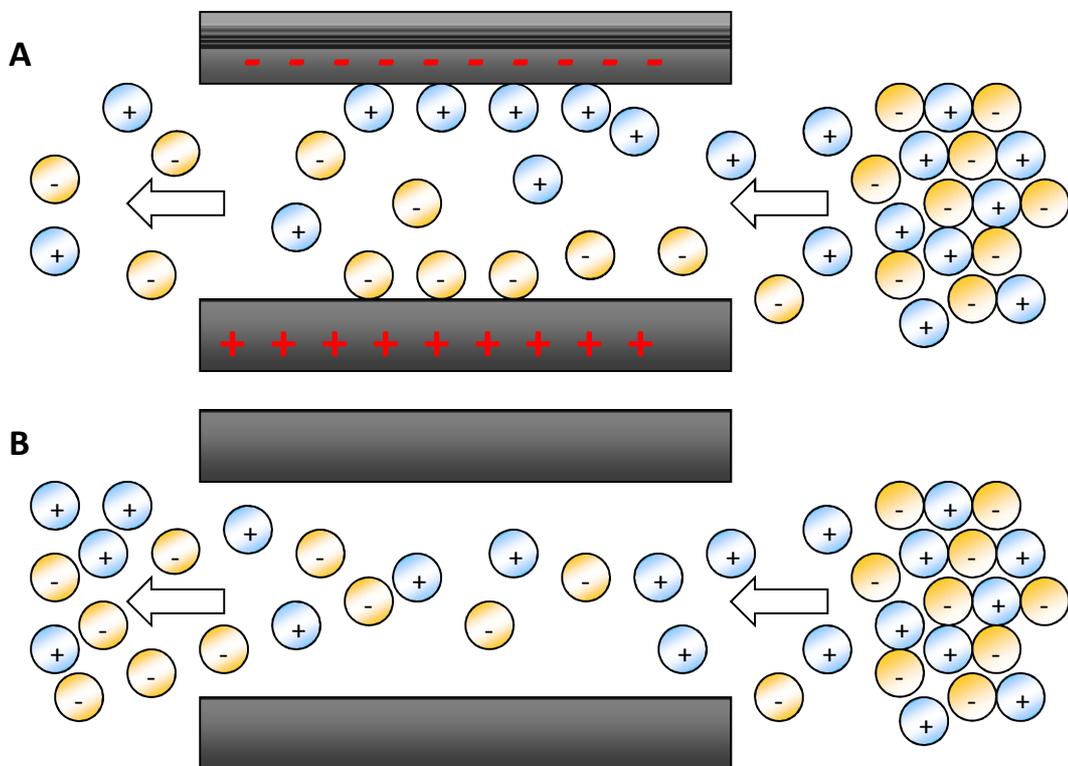


Figura 1.6.- Principio de desionización capacitiva (A) etapa de polarización y (B) etapa de despolarización.

Generalmente, la cantidad de sal retenida en una sola etapa de polarización no es suficiente para obtener agua de la calidad deseada. Por tanto, y como sucedía en otras técnicas descritas anteriormente, suelen requerirse varias etapas de electroadsorción de iones, de modo que el agua que sale del primer módulo de desalinización pasa al segundo donde continúa la eliminación de sal. Por otro lado, la energía acumulada en cada etapa de despolarización de los electrodos es aprovechada para polarizar los electrodos en la etapa siguiente, lo que supone minimizar el consumo energético del sistema.

Los primeros estudios sobre CDI fueron realizados a mediados de los años 60 por Caudle y col. [24], los cuales emplearon un carbón activado en polvo como material activo de electrodo. Más tarde, Johnson y col. [25] enfocaron sus estudios proponiendo un proceso reversible, sentando las bases teóricas del fenómeno de electroadsorción de iones empleando carbones activados como materiales de electrodo [26-28]. Desde finales de la década de los 70 hasta mediados de los 80, Oren fue el máximo defensor de esta tecnología [29], publicando numerosos estudios tanto sobre nuevos materiales de carbono como sobre los aspectos básicos relacionados con la electroquímica de la doble capa. Sin embargo, el mayor interés se desarrolló a mediados de los años 90 cuando Farmer y col. [30], trabajando con aerogeles de carbono, desarrollaron su dispositivo de CDI. El aspecto crucial que desencadenó el interés por estos materiales de electrodo fue su elevada área superficial.

Por otro lado la investigación vinculada a CDI ha profundizado en el diseño de unidades de desalinización y modos de operación con el objetivo de lograr su implantación a escala industrial. Los primeros intentos de operar en modo continuo

se deben a Oren y Soffer [31] quienes propusieron un sistema de trabajo en etapas. Las distintas etapas permitían separar el agua desalinizada aprovechando el gradiente de concentraciones establecido en una columna de desalinización compuesta por dos electrodos de carbón activado separados por una membrana electroquímicamente inerte. Posteriormente, Farmer, Tran y col. [32,33] diseñaron un sistema que combinaba varias celdas para trabajar en un sistema de flujo discontinuo. Mientras que unas celdas se encontraban polarizadas las otras se regeneraban (despolarización), alargándose la vida útil de los electrodos y minimizando el volumen de agua residual (re-concentrada) empleada en la regeneración de los mismos. Actualmente existen múltiples diseños de celdas y reactores de desalinización que permiten el trabajo en modo continuo o discontinuo, aunque todos ellos se fundamentan en el concepto de bombeo paramétrico electroquímico (*Electrochemical Parametric Pumping – ECPP*) desarrollado por Oren y Soffer.

En los últimos años, el interés de los investigadores sigue centrado en el estudio de materiales activos de electrodo, estables y resistentes [34-37].

1.2.2. Principio de formación de la doble capa eléctrica

El término doble capa eléctrica hace referencia a la acumulación y separación de cargas que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito cuando el primero se introduce en una disolución electrolítica y es sometido a un potencial (Figura 1.7) [38]. El exceso de carga sobre la superficie electródica se compensa con la acumulación de iones de carga contraria en el seno de la disolución, comportándose el sistema básicamente como un condensador.

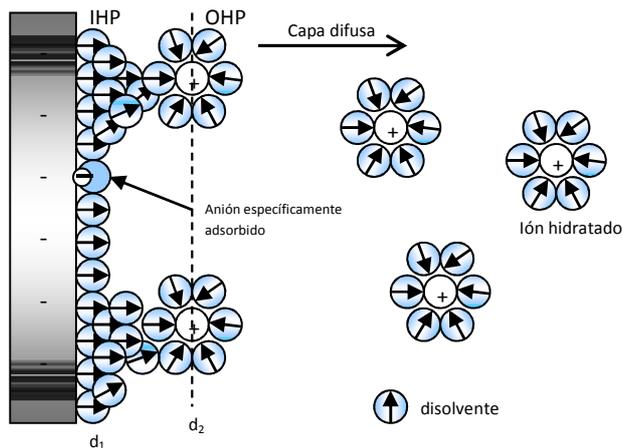


Figura 1.7.- Modelo de doble capa eléctrica.

A lo largo de los años se han propuesto varios modelos para describir la estructura de la doble capa eléctrica, estando todos ellos basados en el modelo de Helmholtz [39]. Éste describe la distribución de cargas para un condensador en base a la existencia de dos regiones diferenciadas:

- Plano interior de Helmholtz (IHP): situado en el electrolito, a una distancia d_1 definida por el centro de las moléculas de disolvente y algunos iones desolvatados adsorbidos en la interfase electrodo/electrolito (Figura 1.7).
- Plano exterior de Helmholtz (OHP): localizado también en el electrolito, pero a una distancia definida por el centro de los iones solvatados (d_2 , Figura 1.7), cuya carga es opuesta a la de los iones situados en la interfase electrodo/electrolito. Estos iones solvatados son atraídos hacia el electrodo mediante fuerzas electrostáticas.

En el caso de la desionización capacitiva, la formación de la doble capa eléctrica ocurre en los dos electrodos por lo que el sistema global se considera equivalente a dos condensadores convencionales conectados en serie. La capacidad del sistema es directamente proporcional al área de los electrodos, A , e inversamente proporcional a la distancia que los separa, d , tal como se indica en la ecuación 1.1:

$$C = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{d} \quad (1.1)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del medio y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) [40].

En este caso concreto, A sería el área del electrodo (que determina la superficie de contacto entre éste y el electrolito), y d el espesor de la doble capa eléctrica, el cual depende de la concentración del electrolito y del tamaño de los iones. Por lo tanto, para conseguir elevados valores de capacidad, y por tanto elevada eficacia del proceso de CDI, se deberían utilizar materiales de electrodo con áreas superficiales elevadas.

1.3. Materiales usados como electrodos en desionización capacitiva

Si bien algunos autores emplean como electrodos membranas cerámicas [41] o materiales inorgánicos [42], son los materiales de carbono los más ampliamente utilizados debido a excelentes propiedades como elevada área superficial específica, buena conductividad eléctrica y estabilidad química y física. Además, son materiales fáciles de procesar y de bajo coste.

Son numerosos los materiales de carbono que exhiben las propiedades antes descritas (carbones activados, aerogeles, nanotubos, fibras de carbón activadas, materiales porosos ordenados a partir de plantillas, etc.). De todos ellos, los carbones activados (ACs) representan la opción más lógica a la hora de seleccionar un material activo de electrodo debido a sus elevadas áreas superficiales (generalmente superiores a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$) y sus bajos costes de producción, siendo éstos los materiales empleados en este estudio. Esta elección se realizó no solo por los motivos antes expuestos, sino también basándose en los excelentes resultados obtenidos

previamente en la utilización de carbones activados microporosos como materiales de electrodo en supercondensadores [43-46], sistemas de almacenamiento de energía fundamentados también en la formación de la doble capa eléctrica.

Los ACs constituyen un conjunto de materiales de carbono porosos obtenidos mediante la carbonización y activación de precursores orgánicos. Están constituidos por láminas tipo grafito de pequeño tamaño y con gran cantidad de imperfecciones estructurales que crean una red tridimensional, siendo los espacios y canales entre láminas los poros del carbón activado, tal y como se representa en la Figura 1.8 [47].

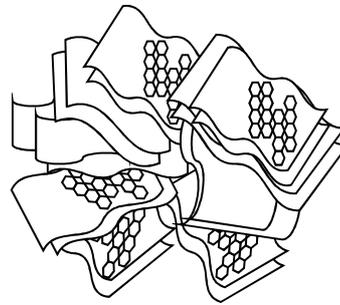


Figura 1.8.- Representación de la estructura de un carbón activado.

El aspecto más relevante en el estudio de los ACs es su textura porosa, la cual viene determinada tanto por el precursor empleado como por el tipo de activación. Esto permite la obtención de materiales cuyas propiedades se ajusten a unas determinadas necesidades. La estructura porosa del carbón activado suele tener una amplia distribución de tamaño de poros, aunque para facilitar el estudio de los mismos se clasifican en tres grupos siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [48]: microporos (ancho de poro inferior a 2 nm), mesoporos (ancho comprendido entre 2 y 50 nm) y macroporos (poros de ancho superior a 50 nm), siendo los microporos los principales responsables del proceso de electroadsorción ya que constituyen la mayor parte de la superficie interna del carbón activado.

Otro aspecto de interés es la composición química de los ACs, ya que generalmente poseen cantidades apreciables de heteroátomos (O, N) químicamente unidos a su estructura. De todos ellos, el oxígeno es el átomo más influyente, afectando a propiedades de interés como el comportamiento superficial (mojabilidad), la capacidad absorbente y la conductividad eléctrica [49]. Si bien la naturaleza exacta de estos grupos funcionales oxigenados no está totalmente establecida, la Figura 1.9 muestra los más significativos [50].

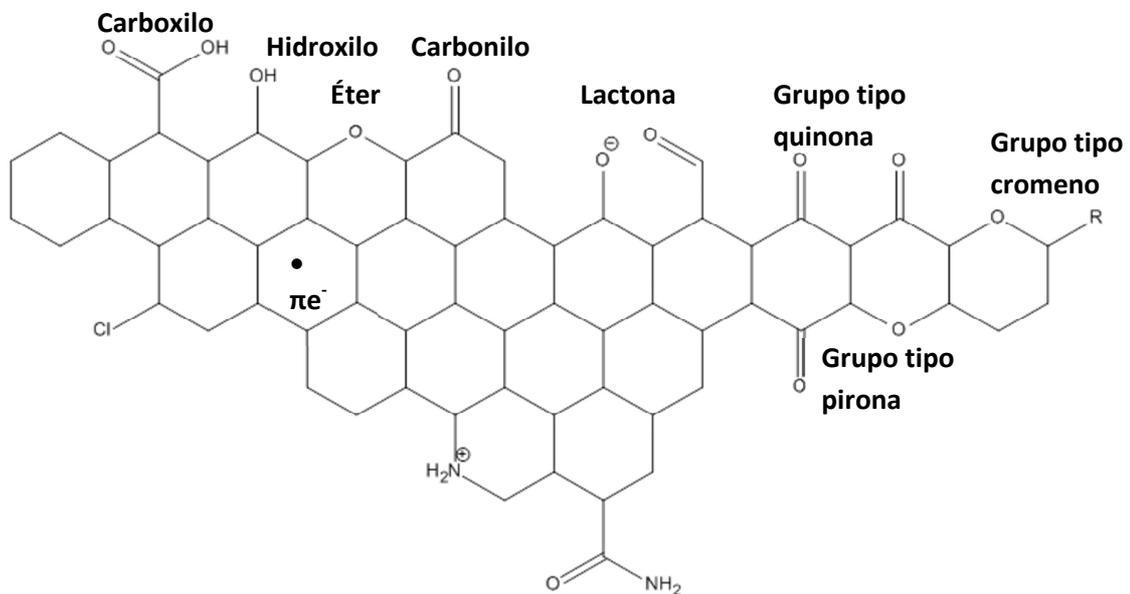


Figura 1.9.- Grupos funcionales oxigenados que pueden existir en la superficie de un AC.

La mayoría de los materiales empleados como precursores en la obtención de ACs son lignocelulósicos (madera, cáscara de coco, huesos de fruta, etc.), aunque también pueden emplearse otros materiales de partida como polímeros, residuos de petróleo o breas de mesofase cuando se requiere la obtención de un carbón activado con unas propiedades específicas.

Para obtener materiales de carbono con un elevado grado de porosidad y alta superficie interna se pueden emplear dos métodos: activación física (también denominada térmica) y activación química.

- Activación física: el material de partida es sometido a una carbonización (pirólisis de una sustancia carbonosa en ausencia de aire) donde se eliminan elementos del precursor, como hidrógeno y oxígeno, para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria [51]. Seguidamente, se gasifica de forma controlada (normalmente entre 800 y 1000 °C) con un agente oxidante, que elimina los productos volátiles residuales y algunos átomos de carbono internos, aumentando la superficie específica y el volumen de poros. Como agente oxidante se puede utilizar dióxido de carbono, vapor de agua o una mezcla de ambos. También es posible la activación con oxígeno, pero al producirse una reacción exotérmica el control del desarrollo de la porosidad es muy difícil.
- Activación química: en este caso se somete al precursor carbonoso a una impregnación con un agente químico ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , $NaOH$ o K_2CO_3 , entre otros) y seguidamente se carboniza la mezcla. Los agentes químicos reducen la formación de materia volátil y alquitranes, aumentando el rendimiento del proceso. Finalmente se requiere el lavado del carbonizado hasta la eliminación del agente químico.

En este trabajo se emplean dos ACs de diferente naturaleza: uno comercial de los denominados convencionales, es decir, preparado por activación física a partir de un precursor lignocelulósico, y uno obtenido en nuestro laboratorio mediante activación química de una brea de mesofase.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es el estudio de dos carbones activados de elevada área superficial, uno de ellos comercial y el otro activado en laboratorio, como materiales activos de electrodo en un dispositivo de desalinización de aguas mediante desionización capacitiva (CDI).

Se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Activación de precursores carbonosos para el desarrollo de materiales porosos. Caracterización textural y físico-química de materiales de carbono.
- Preparación de electrodos en forma de disco (área 1,13 cm²). Evaluación del comportamiento electroquímico de los electrodos en procesos de electroadsorción.
- Preparación de electrodos de placa (área 100 cm²). Evaluación del comportamiento electroquímico de los electrodos en procesos de electroadsorción.
- Estudio del proceso de desalinización en función del material activo de electrodo y de la concentración salina. Optimización de protocolos de medida de los parámetros de control del proceso (conductividad, pH y concentración de cloruros).

3. EXPERIMENTAL

3.1. *Materiales de carbono empleados como material activo de electrodo*

Se han empleado dos carbones activados como material activo de electrodo:

- Norit DLC SUPER 50 (N): carbón activado comercial (*Norit Nederland BV*) obtenido mediante activación física con vapor de agua sobre precursores naturales.
- AR24-5 (A): carbón activado preparado en laboratorio mediante activación química con KOH (*Scharlab S.L.*) de una brea de mesofase sintética comercializada por *Mitsubishi Gas Chemical*, denominada AR24.

Para llevar a cabo la activación el precursor carbonoso (AR24), previamente pulverizado y tamizado (tamaño de partícula inferior a 0,4 nm), se mezcló con el agente activante (KOH) en proporción (1:5) en peso en molino de bolas de ágata (350 rpm, durante 15 minutos). La mezcla se carbonizó en una navecilla de alúmina en horno horizontal (*Carbolite CTF*), trabajando en atmósfera inerte de N₂ (flujo 62 mL/min) y con una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min hasta alcanzar los 700 °C, manteniéndose esta temperatura durante una hora. Una vez fría, la muestra se calentó en HCl 1M, manteniendo reflujo con agitación durante 1 hora, para eliminar el agente activante. Por último la muestra resultante se lavó varias veces (en una placa cerámica número 4) con agua destilada caliente, hasta que el agua de lavado alcanzó un pH próximo a la neutralidad (pH ≈ 6-7).

El sólido obtenido se secó en estufa de vacío (*Heraeus vacuotherm; Thermo Scientific*) durante 24 horas y posteriormente se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 0,2 nm, denominándose a la muestra así obtenida *A*.

3.2. *Caracterización de los carbones activados*

3.2.1. *Caracterización textural: Adsorción física de gases*

Una de las técnicas más utilizadas en la caracterización textural de los carbones activados es la adsorción de gases o vapores, que permite obtener experimentalmente la correspondiente isoterma de adsorción [52]. El estudio de la forma e histéresis de las isotermas de adsorción permite obtener información sobre el tipo de porosidad y el volumen total de poros presente en la muestra. Además, a partir de dicha isoterma y aplicando métodos matemáticos como BET [53], Dubinin-Radushkevich (DR) [54] o Barret-Joyner-Halenda (BJH) [55], es posible cuantificar parámetros texturales como el área superficial específica, el volumen de microporos y el de mesoporos, respectivamente.

En este trabajo se empleó un sistema *Micromeritics ASAP 2020* para obtener las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, mediante un método volumétrico. Este tipo de métodos permiten determinar el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio por diferencia entre el volumen de gas introducido en el sistema y el gas necesario para llenar el espacio muerto a un determinado valor de presión [48].

La muestra (aproximadamente 100 mg) fue sometida previamente a un proceso de evacuación y desgasificación con el fin de eliminar la humedad y/o las especies que pudiesen estar adsorbidas sobre el material en estudio.

3.2.2. *Análisis elemental*

El análisis elemental de la muestra permite conocer la composición de la misma, expresada como porcentaje sobre la materia seca (% ms).

Para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se llevó a cabo la combustión de 1 mg del material en estudio a 1050 °C, empleando un

microanalizador *LECO CHN-932*. En estas condiciones carbono, hidrógeno y azufre forman CO₂, H₂O y SO₂ respectivamente, los cuales son cuantificados por absorción en infrarrojo. En el caso del nitrógeno, éste forma distintos óxidos (NO_x) que son reducidos de nuevo a N₂ con cobre y posteriormente se lleva a cabo la cuantificación con un detector de conductividad térmica (TCD).

El oxígeno fue determinado directamente mediante microanálisis en un horno de grafito *LECO VTF-900* acoplado al equipo anterior. La pirólisis de la muestra se realizó a 1350 °C bajo flujo de He, empleando CuO como oxidante. El CO₂ resultante de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso (3.1.a y 3.1.b) se analizó por absorción de infrarrojo.



3.2.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La morfología de los carbones activados empleados en el estudio se evaluó a través de las micrografías obtenidas con un microscopio de barrido electrónico FEI modelo Quanta FEG 650 trabajando a 20 kV.

3.2.4. Conductividad eléctrica (σ)

Estas medidas se realizaron aplicando una modificación del método de *Van der Pauw* de cuatro puntos [56]. Aproximadamente 50 mg de la muestra en polvo se colocaron en un cilindro de teflón en contacto con dos pistones metálicos, los cuales presionan directamente sobre la muestra y están conectados en serie con un amperímetro (*Fluke 45 Dual display multimeter*). Mediante una fuente de alimentación externa (*Greco Modelo GDL 3020*) se estableció una corriente

constante de 0,5 A y se aplicaron presiones crecientes sobre el sistema, empleando una prensa hidráulica (*LARZEP Hydraulic ECM01113*). Simultáneamente se registraron los datos de la presión aplicada y la caída de potencial entre 2 puntos de la muestra.

La conductividad se calculó como el inverso de la resistividad eléctrica, determinada a partir de la siguiente expresión (3.2):

$$\rho = \frac{V \cdot \pi \cdot R^2}{I \cdot e} \quad (3.2)$$

Siendo,

ρ : Resistividad eléctrica ($\Omega \text{ cm}$)

V : Diferencia de potencial (V)

πR^2 : Área de la sección transversal (cm^2)

I : Intensidad de corriente (A)

e : Distancia entre los puntos de medida de la diferencia de potencial (cm)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

Donde,

σ : conductividad eléctrica (S cm^{-1})

ρ : Resistividad eléctrica ($\Omega \text{ cm}$)

3.3. *Fabricación de electrodos y montaje de celdas electroquímicas*

En este estudio, y con fines comparativos, se prepararon dos tipos diferentes de electrodo:

- Electrodos en forma de disco (área $1,13 \text{ cm}^2$): empleados en celdas electroquímicas tipo *Swagelok*[®] (configuración de dos electrodos) para caracterizar los materiales activos de electrodo y obtener datos teóricos de capacidad de retención de iones. Este tipo de montajes experimentales son los

empleados habitualmente en el desarrollo, a escala laboratorio, de condensadores como sistemas de almacenamiento de energía.

- Electrodos de placa (área 100 cm²): al igual que en el caso anterior, estos electrodos se emplearon para evaluar el comportamiento electroquímico de los materiales activos. Además, fueron los usados en los ensayos de desalinización ya que su configuración posibilita el escalado industrial del dispositivo y la medida directa de la cantidad de sal retenida durante el ensayo.

3.3.1. Electrodos en forma de disco

Estos electrodos se prepararon a partir de los ACs en polvo mediante conformado, siendo necesaria la adición de un polímero ligante (fluoruro de polivinilideno, PVDF) a las partículas de material activo. La función de este polímero es conseguir que el electrodo sea una pieza compacta y manejable, que no se disgregue cuando entre en contacto con el electrolito.

En primer lugar, y empleando un mortero de ágata, se mezcló el PVDF con el carbón activado (*N* o *A*) en proporción (1:9). Dicho carbón había sido previamente secado a 110 °C durante 24 horas en estufa de vacío. Para elaborar cada disco, se tomaron 30 mg de la mezcla preparada anteriormente y se prensaron en un molde de acero inoxidable de 12 mm de diámetro ejerciendo una presión de 425 kg con ayuda de una prensa hidráulica (*LARZEP modelo ECM01113*). Antes de ser utilizados, los electrodos se secaron en estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas.

Como se ha dicho anteriormente, estos electrodos se emplearon para llevar a cabo las medidas electroquímicas empleando celdas tipo *Swagelok*[®] en configuración de dos electrodos. Cada celda se montó con dos discos de carbono (actuando como

ánodo/cátodo, respectivamente), un disco de papel separador de fibra de vidrio *Whatman* y dos colectores de corriente de grafito tal y como se esquematiza en la Figura 3.1. El montaje requiere, en primer lugar, la impregnación de uno de los electrodos durante unos 10 minutos con el electrolito de trabajo (NaCl 0,3 M o 0,6 M). A continuación se coloca el disco de papel separador y se procede al mojado del segundo electrodo, tras lo cual se cierra la celda.

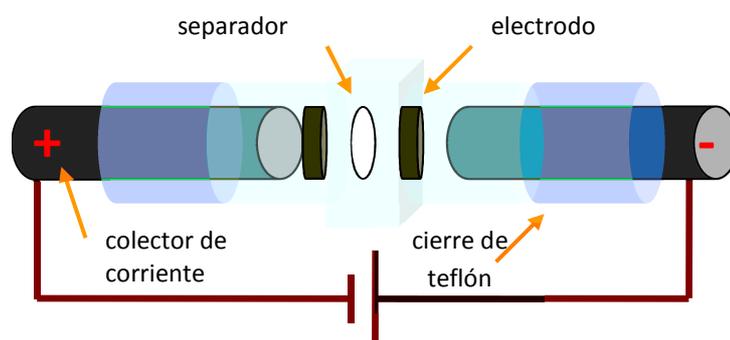


Figura 3.1.- Esquema de una celda electroquímica tipo *Swagelok*® en configuración de dos electrodos.

3.3.2. Electrodos de placa

En este caso, los electrodos se prepararon mediante el depósito de una fina película de pasta de material activo sobre una de las caras de las placas de grafito (10 x 10 x 3,5 cm; *Schunk Ibérica*) que actúan como colectores de corriente. Este depósito se realizó mediante la técnica conocida como *tape-casting*. Para ello se utilizó un equipo *Elcometer 4340* (Figura 3.2) que permite la dispensación automática de finas películas de material de recubrimiento (en nuestro caso de la pasta de material activo de electrodo).



Figura 3.2.- Imagen del equipo *Elcometer 4340* empleado para realizar *tape-casting*.

Este proceso requiere la preparación de una pasta con la fluidez adecuada para ser dispensada, y que muestre una buena adherencia sobre el grafito. Con este objetivo, en primer lugar se mezcló la cantidad adecuada de carbón activado (*N* o *A*), tamizado por debajo de 200 μm de tamaño de partícula y secado previamente a 110 $^{\circ}\text{C}$ en estufa de vacío, con un 10% en peso de polímero ligante (PVDF). Una vez homogeneizada la mezcla, se adicionó disolvente orgánico (dimetilacetamida, DMAC) hasta que la pasta adquirió una fluidez similar a la de una tinta de serigrafía. La cantidad de disolvente añadida fue muy distinta en función del carbón empleado: mientras que para la pasta preparada a partir del carbón *N* fue suficiente adicionar unos 4 mL de DMAC por gramo de pasta a preparar, en el caso del carbón *A* la cantidad añadida fue mucho mayor (aproximadamente el doble). Además, las texturas de las pastas obtenidas también resultaron distintas, mostrando una mayor viscosidad la pasta preparada a partir del carbón *A*, a pesar del mayor contenido en disolvente.

Los electrodos así preparados se secaron en estufa de vacío (*Heraeus Instrument*) a una temperatura de 40 °C durante al menos 24 horas para garantizar la eliminación del disolvente empleado (DMAC).

La cantidad de material activo de electrodo depositado se determinó por diferencia de pesada empleando una balanza de precisión (*Mettler Toledo New Classic MF – Modelo MS204S/01*).

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas con estos electrodos se diseñó el dispositivo mostrado en la Figura 3.3., consistente en una cubeta de teflón en la que se insertaron dos electrodos, manteniendo una separación entre los mismos de aproximadamente 1 mm.

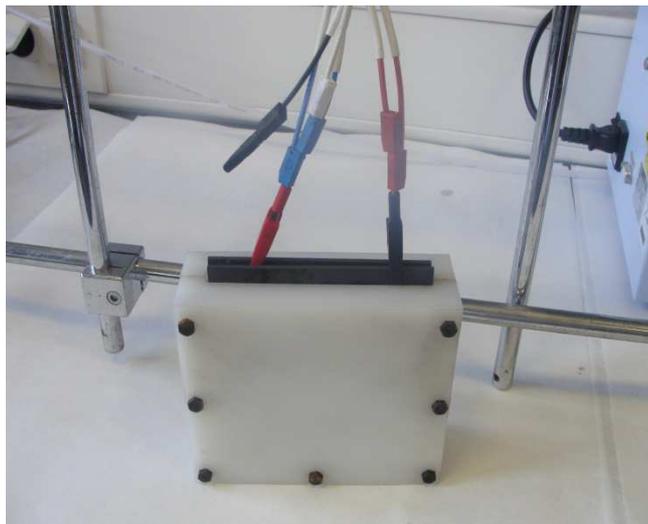


Figura 3.3.- Imagen de uno de los dispositivos empleados con los electrodos de placa.

Al igual que en el caso anterior, antes de proceder al montaje de la celda electroquímica es necesario garantizar la impregnación de los electrodos en el electrolito de trabajo, lo cual se logró mediante la inmersión de los mismos en las disoluciones salinas durante al menos 8 horas.

3.4. Caracterización de los materiales empleados en la fabricación de electrodos

Los procedimientos seguidos durante la preparación de los distintos tipos de electrodo no modifican la composición química de los ACs de partida. Sin embargo, las características texturales, la conductividad eléctrica y la morfología de dichos materiales sí se ven alterados. Por estos motivos las mezclas, en forma de polvo, empleadas en la fabricación de ambos tipos de electrodo fueron caracterizadas tal como se describe a continuación.

3.4.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La morfología de los materiales empleados en la fabricación de electrodos, y la distribución del polímero ligante (PVDF) se estudió mediante Microscopía SEM del modo descrito anteriormente para los carbones activados (epígrafe 3.2.3).

3.4.2. Caracterización textural: Adsorción física de gases

La metodología empleada para la preparación de los electrodos supone una reducción del área superficial específica del carbón activado de partida debido a la presencia del ligante, tal como se muestra en la Figura 3.4.

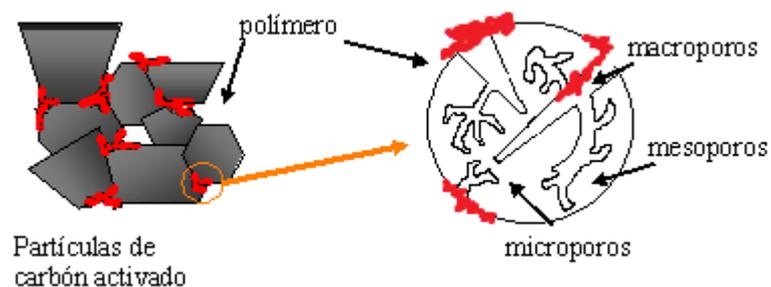


Figura 3.4.- Representación de la disminución del área superficial específica del carbón activado al adicionar polímero ligante.

Este fenómeno ha sido estudiado con anterioridad en el caso de los electrodos de disco, estimándose una pérdida aproximada del 20% de la porosidad del material de partida [57]. Teniendo en cuenta esta corrección, es posible extrapolar los parámetros texturales obtenidos para los carbones de forma aislada, a la interpretación de los resultados correspondientes a los materiales empleados en el conformado de este tipo de electrodos, sin que se produzcan errores significativos.

En el caso de los electrodos de placa, la adición del disolvente (DMAC) provoca una diferente distribución del polímero ligante, por lo que no puede realizarse una extrapolación como en el caso anterior, siendo necesario llevar a cabo la caracterización textural de la pasta de material activo empleada en la preparación del electrodo según lo descrito anteriormente (epígrafe 3.2.1).

3.4.3. Conductividad eléctrica (σ)

Las medidas de conductividad eléctrica para las mezclas empleadas en la fabricación de electrodos se realizaron aplicando la modificación del método de *Van der Pauw* de cuatro puntos descrita en el epígrafe 3.2.4.

3.5. ***Estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos***

El comportamiento electroquímico de los materiales activos, en su configuración final de electrodo (de disco o de placa), se evaluó mediante Voltamperometría Cíclica (CV) y Cronopotenciometría Galvanostática (GCPL). Estas medidas se realizaron con ayuda de un potenciostato/galvanostato *VMP3 BioLogic (Science Instruments)*, acoplado a un software de control y medición (*EC-Lab v10.19*).

3.5.1. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica potenciostática que permite obtener, de forma sencilla, información sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de procesos redox, reacciones de transferencia electrónica heterogénea y procesos de adsorción, permitiendo localizar rápidamente el potencial redox de las especies electroactivas [58]. Está basada en la medida de la intensidad de corriente en función de la variación del potencial entre unos límites determinados por el sistema. La representación gráfica de la corriente (I) frente al potencial aplicado (V) se denomina voltamperograma cíclico (Figura 3.5).

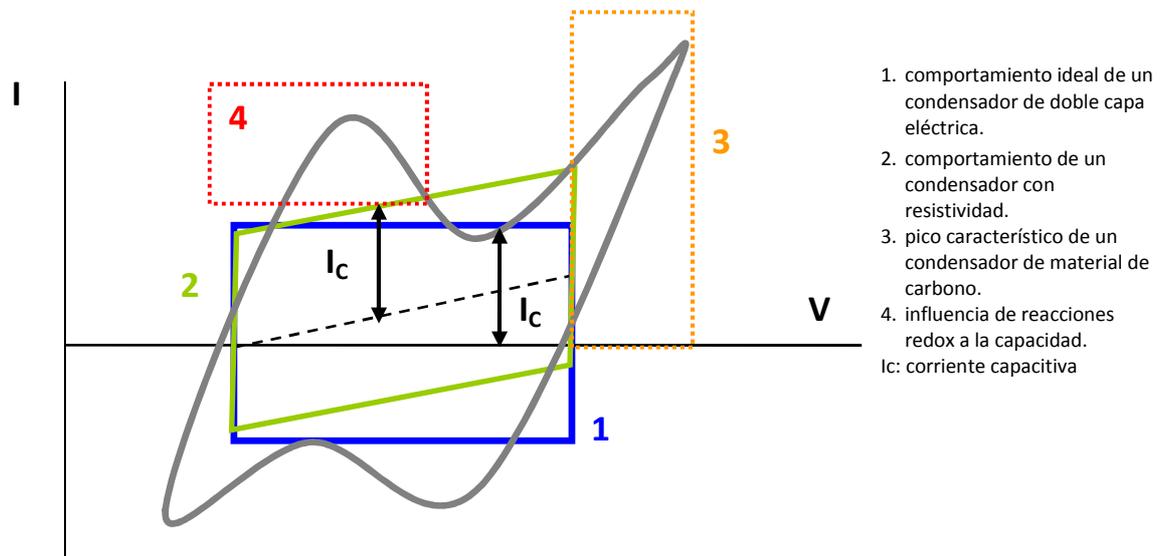


Figura 3.5.- Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sistemas de dos electrodos como los descritos en este trabajo.

Los datos obtenidos a partir del análisis de un voltamperograma permiten obtener información sobre posibles reacciones faradaicas, la resistividad del material de electrodo y la capacidad de la doble capa eléctrica. Este último parámetro puede calcularse empleando la siguiente ecuación (3.3):

$$C (F) = \frac{I}{s} \tag{3.3}$$

donde I es el valor de la intensidad de corriente en la meseta del voltamperograma, expresado en amperios (A), y s el valor de la velocidad de variación de potencial (v_{scan}) en voltios/segundo (V/s).

Un sistema electroquímico como el empleado en este trabajo, (configuración de dos electrodos) equivale al circuito eléctrico de dos supercondensadores conectados en serie, donde uno de los electrodos trabaja como ánodo y el otro como cátodo. Así, la capacidad global del sistema se expresa mediante la ecuación (3.4):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \quad (3.4)$$

Donde C_a y C_c se corresponden con la capacidad del ánodo y la del cátodo, respectivamente.

Asumiendo que tanto las masas de los dos electrodos como sus respectivos comportamientos electroquímicos son iguales, la capacidad del ánodo será igual a la del cátodo. Por lo tanto, la capacidad del sistema es equivalente a la mitad de la capacidad de cada electrodo, C_e .

$$C (F) = \frac{C_e}{2} \quad (3.5)$$

A lo largo de este trabajo, los datos de capacidad estarán referidos a la capacidad específica gravimétrica (C_g):

$$C_g (F/g) = \frac{C_e}{m_{ma}} \quad (3.6)$$

Donde m_{ma} corresponde a la masa de material activo del electrodo, es decir, la cantidad de AC empleada en la fabricación del electrodo, sin tener en cuenta la adición de polímero ligante o disolvente, ya que éstos no proporcionan capacidad alguna.

En este trabajo, los voltamperogramas cíclicos fueron registrados, en las distintas celdas, en un rango de v_{scan} comprendido entre 1 y 20 mV/s, y un intervalo de potenciales entre 0,0 y 1,0 V. Con objeto de evaluar la capacidad de la doble capa eléctrica, dichos voltamperogramas se expresaron en función de la capacidad específica gravimétrica, C_e (F/g), calculada empleando las ecuaciones anteriores.

3.5.2. Cronopotenciometría Galvanostática (ciclos de carga/descarga)

La cronopotenciometría galvanostática (GCPL) es una técnica electroquímica dinámica basada en la medición de la variación del potencial de un sistema (voltaje), en función del tiempo, durante la aplicación de una intensidad de corriente constante. El proceso de carga-descarga del sistema muestra la forma triangular clásica de un condensador de doble capa eléctrica, tal y como se presenta en la Figura 3.6 [59]. Posibles desviaciones de la linealidad pueden ser atribuidas a pérdidas óhmicas, a una distribución no uniforme del potencial a lo largo de los electrodo porosos [60], o a la presencia de reacciones faradaicas de oxidación/reducción [61].

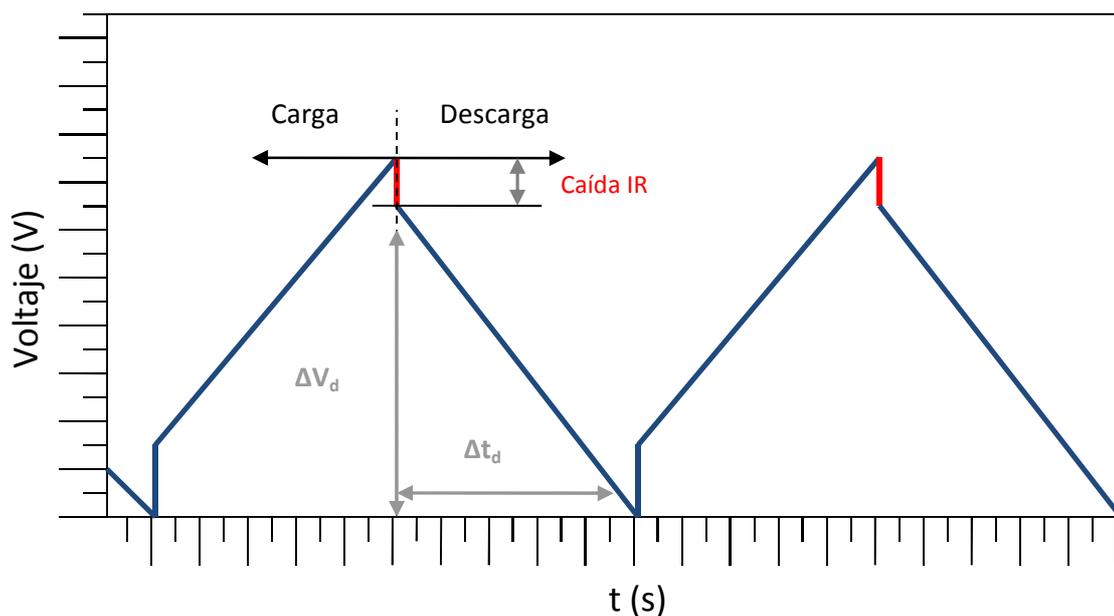


Figura 3.6.- Ciclos de carga y descarga obtenidos mediante GCPL.

Al aplicar una intensidad de corriente constante, el voltaje de la celda cambia de manera lineal con el tiempo, por lo que la capacidad de la doble capa eléctrica del sistema puede ser calculada a partir de la descarga del ciclo, según la siguiente ecuación (3.7):

$$C (F) = \frac{I \cdot \Delta t_d}{\Delta V_d} \quad (3.7)$$

Donde:

C : capacidad del sistema (F)

I : intensidad de corriente aplicada (A)

Δt_d : tiempo que tarda la descarga (s)

ΔV_d : ventana de voltaje de la descarga (V)

Al igual que en los estudios de CV los datos de capacidad estarán referidos a la capacidad específica gravimétrica.

A partir de los valores de C_ε , calculados a partir de los perfiles de carga/descarga y empleando la expresión 3.8, puede calcularse los valores de retención teórica de sal (R_t), es decir, la cantidad de iones salinos electroadsorbidos en función de la cantidad de AC empleado en la preparación de los electrodos.

$$R_t = \frac{C_\varepsilon \times M_w}{N_A \times q_e} \times 1000 \quad (3.8)$$

Siendo,

R_t : Retención teórica de sal (mg sal/g AC).

C_ε : Capacidad específica gravimétrica (F/g).

M_w : Peso molecular del NaCl = 58,489 g/mol.

N_A : Número de Avogadro $\equiv 6,026 \cdot 10^{23}$

q_e : Carga del electrón $\equiv 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Otro parámetro que se estudia a partir de los ciclos de carga-descarga es la caída óhmica o caída IR, que corresponde al salto de potencial observado al inicio de ciclo

(Figura 3.6). Empleando dicho valor es posible obtener la resistencia en serie equivalente (ESR) del sistema [ecuación 3.9], suma de las contribuciones iónica y electrónica. La resistencia intrínseca del material activo participa mayoritariamente en la ESR, junto con la resistencia iónica del electrolito (en el interior del separador y del electrodo poroso) y la resistencia de la interfase entre el electrodo y el colector de corriente. Minimizar cada término conduce a mejorar el sistema como consecuencia de la reducción del consumo energético del mismo.

$$ESR (\Omega) = \frac{IR (V)}{I (A)} \quad (3.9)$$

También se evaluó la eficiencia del sistema a partir de la relación de tiempos destinados a la carga y descarga, tal y como se muestra en la siguiente expresión:

$$\epsilon (\%) = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \quad (3.10)$$

Los estudios recogidos en este trabajo fueron llevados a cabo realizando variaciones de la intensidad de corriente aplicada entre 1 y 400 mA, siendo la ventana de voltaje de trabajo de 0,0 V a 1,0 V.

3.6 Experimentos de desalinización

Los experimentos de desalinización se llevaron a cabo empleando los electrodos de placa ya que las correspondientes celdas, debido a su mayor tamaño, permiten su llenado y vaciado con el electrolito de trabajo (aproximadamente, 15 ml de NaCl 0,3 M ó 0,6 M) durante los procesos de polarización y despolarización de los electrodos, respectivamente.

En este caso la técnica electroquímica empleada fue la Potenciometría Modular (MP), que permite combinar técnicas potenciodinámicas (trabajo con una velocidad de variación de potencial constante) y potencioestáticas (trabajo a voltaje constante), posibilitando la elaboración de protocolos de medida que faciliten el trabajo experimental. El programa diseñado consta de las siguientes etapas (Figura 3.7):

1. Equilibración: El sistema se dejó en circuito abierto (OCV) durante aproximadamente 3 segundos.
2. Potenciometría dinámica: Se procedió a cargar la celda desde el voltaje de circuito abierto hasta 1,0 V empleando una velocidad de 10 mV/s.
3. Potenciometría estática: El sistema se mantuvo a voltaje constante (1,0 V) durante 20 minutos.
4. Potenciometría dinámica: El sistema se despolarizó aplicando una rampa de variación de potencial inverso de 10 mV/s desde 1,0 V a 0,0 V.
5. Potenciometría dinámica: Se mantuvo el sistema a 0,0 V durante 20 minutos.

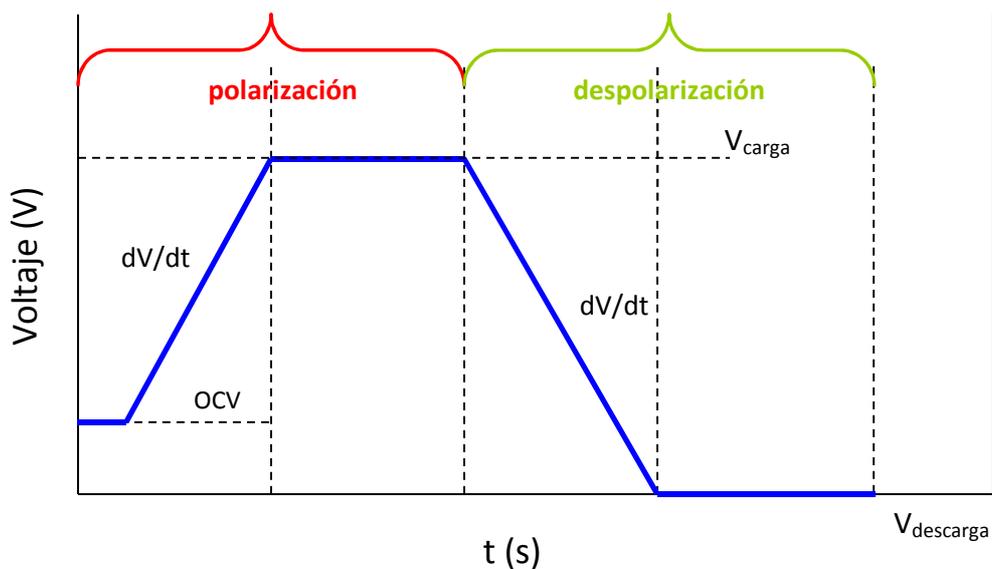


Figura 3.7.- Secuencia de trabajo empleada en los ensayos de desalinización.

Transcurridos 20 minutos de la primera etapa potencioestática (voltaje constante de 1,0 V, etapa de polarización de los electrodos) se extrajo el electrolito de trabajo de la celda con objeto de evaluar la eficacia del proceso de desalinización. Para ello se midieron la conductividad, el pH y la concentración de iones cloruro de la disolución salina anteriormente tratada.

3.6.1. Determinación de la conductividad iónica (K)

La conductividad iónica de las disoluciones salinas bajo estudio (en S/cm) también fue determinada de forma directa empleando un equipo multianálisis (*Seven Multi – Mettler Toledo*) provisto de un módulo de conductividad y un electrodo apropiado (sensor de conductividad *Mettler-Toledo InLab 730*).

3.6.2. Determinación del pH

El pH de las disoluciones salinas empleadas en los ensayos (tanto las de partida como las recogidas tras la etapa de polarización de los electrodos) fue medido de forma directa empleando un pHmetro *Mettler-Toledo, modelo Seven Easy*.

3.6.3. Determinación de la concentración de cloruros: Método incremental

Debido a la elevada fuerza iónica de las muestras en estudio no fue posible determinar de forma directa el contenido de cloruros de las mismas, mediante la inmersión de un electrodo selectivo (procedimiento habitual). Por ello se hizo necesario desarrollar y optimizar un método específico de determinación de los citados aniones.

El protocolo seguido fue el conocido como “adición de muestra – método incremental”:

- a) Sobre un volumen de 10 mL de una disolución estándar de cloruros (0,01 M) se adicionaron 0,2 mL de una disolución comercial de ajuste de fuerza iónica para garantizar que el electrodo responde a la concentración de iones Cl^- en muestra (directamente proporcional a la actividad de los mismos). Una vez homogeneizada la disolución, se registró el potencial de la misma (E_1) con el electrodo selectivo de cloruros.
- b) Una vez obtenido E_1 se adicionó 1mL de nuestra disolución de trabajo (en el mismo recipiente de medida) y se registró el potencial de esta nueva disolución (E_2).
- c) La concentración de cloruros en muestra se calculó empleando la siguiente expresión:

$$C_{muestra} = C_{estandar} \times \left\{ \frac{V_{muestra} + V_{estandar}}{V_{muestra}} \times 10^{\Delta E/S} \right\} - \frac{V_{estandar}}{V_{muestra}} \quad (3.11)$$

Siendo S la pendiente del electrodo selectivo y ΔE la diferencia entre los valores de potencial medidos (E_1 y E_2).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los carbones activados

4.1.1. Caracterización textural: Adsorción física de gases

Como se indicó en el apartado Experimental 3.2.1, la técnica más utilizada a la hora de llevar a cabo la caracterización textural de un carbón activado es la adsorción física de gases, concretamente la adsorción de N_2 a 77 K, ya que proporciona información muy útil, de un modo relativamente sencillo, sin modificar las propiedades del material.

Las isothermas obtenidas (Figura 4.1) permiten identificar el tipo de porosidad presente en el material, atendiendo a la clasificación establecida por la IUPAC [48]. En el caso del carbón *N* la isoterma es de tipo I, típica de materiales microporosos. La adsorción de gas es elevada a presiones relativas bajas, alcanzándose posteriormente una meseta que se corresponde con el volumen de poros del material. Por su parte, en la isoterma obtenida para el carbón *A* el volumen de gas adsorbido es mayor, lo que se corresponde con una mayor porosidad del material. Aunque también es de tipo I, presenta una rodilla más abierta, lo que indica una distribución de poros más ancha. Además, se observa un pequeño bucle de histéresis en la rama de desorción, que puede ser clasificado como tipo H4, característico de materiales microporosos que poseen mesoporos en forma de rendija [48].

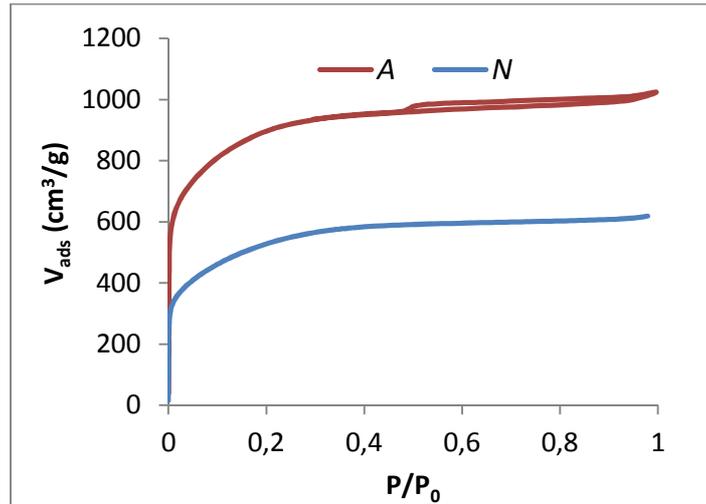


Figura 4.1.- Isothermas de adsorción de N₂ para los carbonos activados *N* y *A*.

Los parámetros texturales calculados a partir de estas isothermas (Tabla 4.1), corroboran las afirmaciones realizadas. En ambos casos, la porosidad del material se debe principalmente a la presencia de microporos. Así, para el carbón activado *A*, que posee un mayor volumen de poros (1,51 cm³/g), la contribución de los microporos es del 68 %, siendo ligeramente inferior (66 %) en el caso del carbón comercial *N*, cuyo volumen de poros es también menor (0,95 cm³/g). Por otro lado *A* también presenta un mayor tamaño medio de poro (1,51 nm frente a 1,29 nm en el caso del carbón *N*) lo cual se debe a una mayor proporción de mesoporos, responsables de la aparición del bucle de histéresis en la isoterma correspondiente.

Estas diferencias también se reflejan en las áreas superficiales estimadas, siendo de nuevo el carbón *A* el que presenta mayor área (3091 m²/g frente a los 1873 m²/g del carbón *N*). En este punto cabe recordar que, en la determinación del área superficial específica BET de un material microporoso se está sobrevalorando la superficie. Esto es consecuencia de que el llenado de los microporos tiene lugar de forma simultánea a la formación de la monocapa de adsorción, por lo que es más correcto hablar de área superficial aparente que de superficie específica [48]. Por este

motivo en este trabajo, para evitar confusiones, se empleará el término área superficial aparente BET.

Tabla 4.1.- Características texturales de los ACs obtenidas de las isotermas de adsorción de N₂.

Muestra	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	L ₀ (nm)	S _{micro} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	%micro
<i>N</i>	0,95	0,63	1,29	969	1873	0,32	66
<i>A</i>	1,51	1,02	1,51	1171	3091	0,49	68

V_t: Volumen total de poros.

V_{micro}: Volumen total de microporos.

L₀: Tamaño medio de poro.

S_{micro}: Superficie microporosa

S_{BET}: Área superficial aparente BET

V_{meso}: Volumen de mesoporos, V_t – V_{micro}

%micro.: (V_{micro}/V_t) * 100

En el caso del carbón *A* también se empleó el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para realizar los cálculos de porosidad del material (Tabla 4.2), ya que éste es más adecuado para materiales mesoporosos [55]. Las características texturales calculadas a partir uno y otro modelo matemático son muy similares, debido a que, a pesar de tener un alto volumen de mesoporos, sigue siendo un material esencialmente microporoso.

Tabla 4.2.- Propiedades texturales del carbón activado *A* utilizando el modelo BJH.

V _{meso} (cm ³ /g)	S _{meso} (cm ³ /g)
0,46	694

Teniendo en cuenta lo expuesto en la Introducción, el carbón activado *A* presentaría un mejor comportamiento como material activo de electrodo en CDI, como consecuencia de su mayor área superficial aparente (3091 m²/g) y su mayor grado de microporosidad (68 %).

4.1.2. *Análisis elemental*

En la Tabla 4.3 se recogen los datos obtenidos a partir del análisis elemental de los carbones activados empleados en este estudio. La muestra *A* presenta un mayor contenido en oxígeno (4,47 %), debido al proceso de activación química [62], indicativo de la existencia de un mayor número de grupos funcionales oxigenados superficiales. Dichos grupos son mayoritariamente de carácter ácido (ácidos carboxílicos, anhídridos o lactonas) e hidrófilo [50], lo que contribuiría a mejorar la mojabilidad del material con el electrolito, en nuestro caso NaCl. Por ello, de nuevo, este carbón se perfila como mejor material activo de electrodo.

Por su parte, la muestra *N* presenta un mayor contenido en nitrógeno (0,11 %) que le confiere cierto carácter básico [63].

Tabla 4.3.- Análisis elemental de los carbones activados empleados (% ms).

Muestra	C	H	N	S	O
<i>N</i>	96,45	0,56	0,11	0,05	2,83
<i>A</i>	94,84	0,57	0,06	0,06	4,47

4.1.3. *Microscopía de barrido electrónico (SEM)*

La Figura 4.2 muestra imágenes obtenidas mediante SEM para cada uno de los carbones activados en estudio. A pesar de que ambos se tamizaron empleando mallas de igual tamaño, se aprecia que el tamaño de partícula del carbón *N* es más pequeño y homogéneo que en el caso del carbón *A*, donde se observa mayor heterogeneidad en el tamaño de partículas, llegando algunas a superar los 50 µm. Estas diferencias en la granulometría, que repercuten en el contacto entre partículas de ambos carbones activados, pueden influir de manera significativa en otras propiedades de los ACs como la conductividad eléctrica.

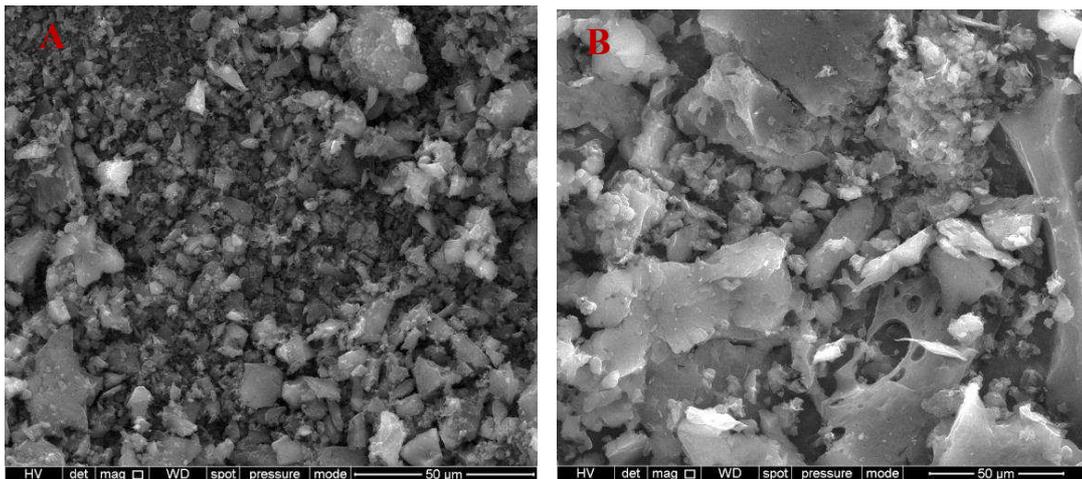


Figura 4.2.- Imágenes SEM obtenidas para A) el carbón activado *N* y B) el carbón activado *A*.

4.1.4. Conductividad eléctrica (σ)

El estudio de la conductividad eléctrica de los ACs empleados en este trabajo es de gran importancia ya que determina su resistencia al paso de la corriente eléctrica, influyendo drásticamente tanto en la capacidad de formación de la doble capa, responsable del proceso de electroadsorción, como en el balance energético global del proceso de CDI. En la Figura 4.3 se recogen los valores de conductividad eléctrica medida para los dos carbones activados en estudio. Estos datos reflejan que el carbón preparado en nuestro laboratorio (*A*), con mayor porosidad es entre un 40-50 % menos conductor que el carbón comercial (*N*). Esto podría explicarse no sólo atendiendo a las diferencias observadas anteriormente en sus texturas porosas [64], sino también a las distintas granulometrías observadas en las imágenes SEM.

Atendiendo a esta propiedad, el carbón comercial (*N*), mostraría un mejor comportamiento como electrodo en CDI.

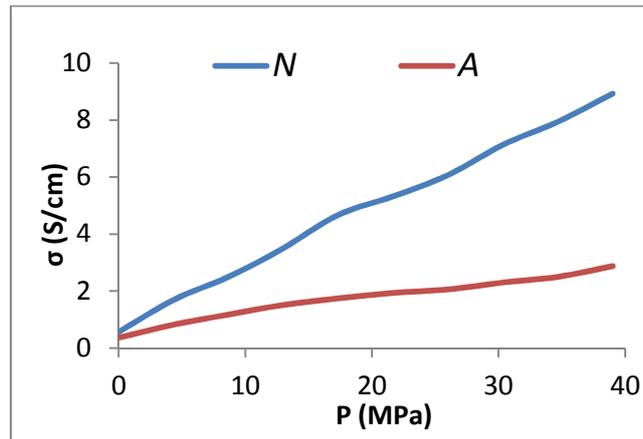


Figura 4.3.- Conductividad eléctrica medida para los ACs.

4.2. Caracterización de los materiales empleados en la fabricación de electrodos

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en la caracterización de las mezclas empleadas en el conformado de electrodos de disco (N_ED si el material activo es el carbón comercial *N* y A_ED si es el carbón preparado en laboratorio *A*) y las pastas usadas en la preparación de electrodos de placa (N_EP y A_EP), de acuerdo con lo expuesto en el apartado Experimental.

4.2.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran imágenes SEM de las mezclas empleadas en la fabricación tanto de los electrodos de disco como de los de placa, que nos permiten obtener información acerca de las distintas morfologías y de la distribución del polímero, aspectos que, como se ha mencionado anteriormente, influyen sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos en CDI.

En el caso de las mezclas empleadas en la preparación de los electrodos de disco (Figura 4.4), nuevamente se observa que el tamaño de partícula es menor y más uniforme cuando el material de partida es el carbón *N*, distinguiéndose partículas de tamaño más heterogéneo en el caso de la mezcla preparada a partir del carbón *A*. En

ambos casos, es posible distinguir el polímero ligante (PVDF) en forma de aglomerados sobre las partículas de carbón (ver zonas marcadas en Figura 4.4.A). No obstante, es más evidente en el caso del carbón *A*, donde los aglomerados de PVDF confieren un aspecto más redondeado y un mayor relieve a las partículas de carbón sobre las que están situados (Figura 4.4.B).

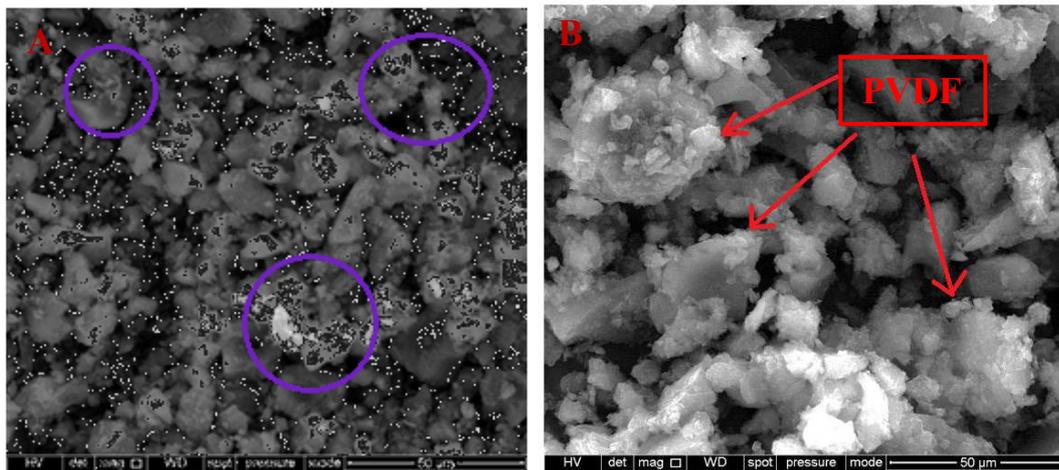


Figura 4.4.- Imágenes SEM obtenidas para las mezclas empleadas en el conformado de electrodos de disco A) N_ED y B) A_ED

En el caso de los materiales empleados en la preparación de los electrodos de placa no es posible distinguir la presencia del polímero (Figura 4.5). Ello se debe a que la adición del disolvente orgánico (DMAC), durante la preparación de las pastas empleadas, disuelve el PVDF y hace que éste se distribuya de forma más uniforme sobre las partículas de carbón, formando una fina película que aumenta el contacto entre partículas. Así, en el caso de la pasta preparada a partir del carbón comercial de nuevo se observa una morfología con poco relieve, con partículas de tamaño pequeño y uniforme (Figura 4.5.A), mientras que la preparada a partir del carbón *A* mantiene partículas de aspecto anguloso de diferentes tamaños (Figura 4.5.B).

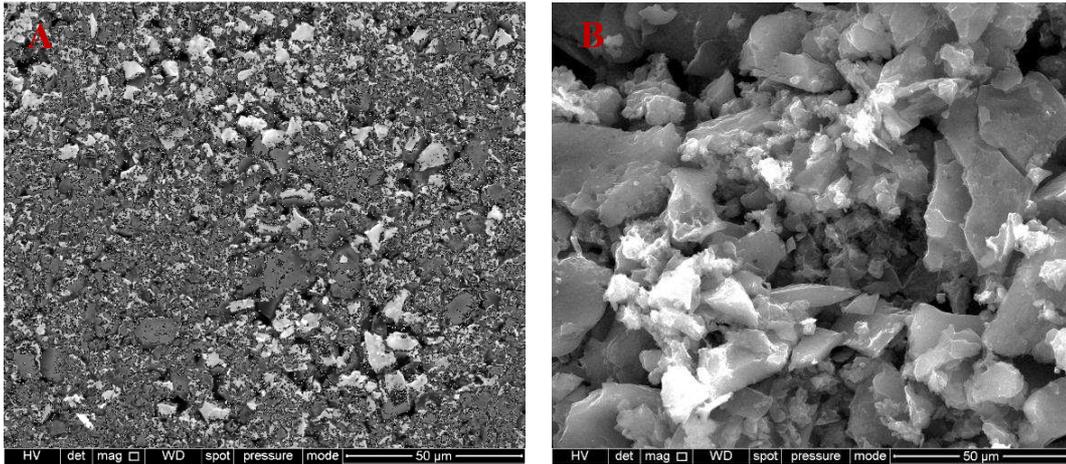


Figura 4.5.- Imágenes SEM obtenidas para las mezclas empleadas en la preparación de electrodos de placa A) N_EP y B) A_EP.

4.2.2. Caracterización textural: Adsorción física de gases

Como ya se comentó en el apartado 3.4.2, la adición de PVDF durante la preparación de los distintos tipos de electrodo modifica las características texturales del AC de partida. Los datos recogidos en la Tabla 4.4 corresponden a las características texturales determinadas para las mezclas empleadas en la preparación de los distintos tipos de electrodo. Independientemente del AC empleado y del tipo de electrodo a preparar, el área superficial aparente del material de partida disminuye a consecuencia de la presencia del ligante [57]. En el caso de las mezclas empleadas para la fabricación de los electrodos de disco, la disminución es del 20%, siendo estos descensos más acusados en el caso de las pastas empleadas en la preparación de los electrodos de placa. Esto se debe a que, como se señaló anteriormente, la adición de DMAC facilita que el PVDF se extienda sobre las partículas de carbón taponando la porosidad en mayor medida. Así, para el carbón *N*, la adición del disolvente supone un descenso del 27 % del valor del área superficial aparente (de 1873 m²/g a 1357 m²/g), debido principalmente a la disminución de la microporosidad del material. Sin embargo, para el carbón sintetizado en laboratorio *A*, dicho descenso es

mucho más notorio (casi del 50 %, pasando de 3091 m²/g a 1551 m²/g) ya que la película de polímero taponar tanto microporos, donde tiene lugar el proceso de electroadsorción, como mesoporos.

Independientemente del diseño final de electrodo, aquellos preparados a partir del carbón *A* presentan mejores características texturales para ser empleados como electrodos en dispositivos de CDI.

Tabla 4.4.- Características texturales de los materiales empleados en la preparación de electrodos.

Muestra	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	%micro
<i>N</i>	0,95	0,63	969	1873	0,32	66
<i>A</i>	1,51	1,02	1171	3091	0,49	68
<i>N_ED</i>	0,76	0,50	775	1498	0,26	66
<i>A_ED</i>	1,21	0,82	937	2473	0,39	68
<i>N_EP</i>	0,71	0,43	676	1357	0,28	60
<i>A_EP</i>	0,72	0,54	846	1551	0,18	67

V_t: Volumen total de poros.

V_{micro}: Volumen total de microporos.

V_{meso}: Volumen de mesoporos, V_t – V_{micro}

S_{micro}: Superficie microporosa

S_{BET}: Área superficial aparente BET

%micro.: (V_{micro}/V_t) * 100

4.2.3. Conductividad eléctrica (σ)

Al igual que ocurre con las características texturales, la conductividad eléctrica de los ACs se ve alterada debido a la adición del polímero ligante y/o el disolvente orgánico durante la preparación de los distintos tipos de electrodo (Tabla 4.5). En el caso de las mezclas empleadas en el conformado de electrodos de disco, la adición de PVDF (polímero de carácter aislante) al carbón de partida supone un descenso de la conductividad eléctrica de este último (del 20 % para *A_ED* y del 50 % para *N_ED*) debido al aumento de la resistencia de contacto entre sus partículas.

Por el contrario, la conductividad de las pastas preparadas para realizar el *tape-casting* de los electrodos de placa, a pesar de la presencia de PVDF, aumenta respecto al material de partida. Este aumento, de aproximadamente 7 veces en el caso de las pastas preparadas a partir del carbón activado en laboratorio (A_EP) y de unas 4 veces para las pastas preparadas a partir del AC comercial (N_EP), se atribuye a la adición de disolvente orgánico. Como se ha indicado anteriormente (epígrafe 4.2.1), en presencia de DMAC, el polímero ligante adquiere una textura plástica, formando películas que se extienden de forma homogénea sobre el material, lo que facilita el contacto entre las partículas de carbón.

Tabla 4.5.- Conductividades eléctricas medidas a 30 MPa.

Muestra	σ (S/cm)
N	7,1
N_ED	5,6
N_EP	26,0
A	2,3
A_ED	1,1
A_EP	15,4

4.3. Estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos

4.3.1. Electrodos en forma de disco

La Figura 4.7 muestra los voltamperogramas cíclicos (CVs) obtenidos sobre los electrodos de disco, para los dos ACs en estudio, en disoluciones de NaCl 0,3 M y 0,6 M a 1 mV/s. En ambos casos, los CVs obtenidos son simétricos respecto al eje de ordenadas, lo que es característico de procesos capacitivos reversibles [58]. Esta reversibilidad en la electroadsorción de iones es una de las principales ventajas de la desalinización mediante CDI frente a otras técnicas, como la electrodiálisis, que requieren de tratamientos complejos para la recuperación de los materiales

empleados en el proceso [65]. Además, todos los voltamperogramas muestran forma rectangular lo que implica que los sistemas se comportan como condensadores de doble capa eléctrica, no distinguiéndose desviaciones que pudiesen indicar la existencia de reacciones de tipo faradaico. Estas reacciones no son deseables ya que implican una peor eficiencia energética del proceso, debido a que parte de la energía suministrada sería consumida en dichas reacciones y no en el proceso de electroadsorción [66].

De acuerdo con los voltamperogramas, los valores de capacidad calculados para los electrodos preparados a partir del carbón activado en laboratorio (A_ED) son superiores a los obtenidos a partir del carbón comercial. Esto se debe tanto al mayor área superficial aparente que presenta el material ($2473 \text{ m}^2/\text{g}$ para A_ED frente a $1498 \text{ m}^2/\text{g}$ para N_ED) como a la mejor mojabilidad del electrodo (epígrafe 4.1.2) que posibilita una mayor penetración del electrolito en la porosidad del material [67].

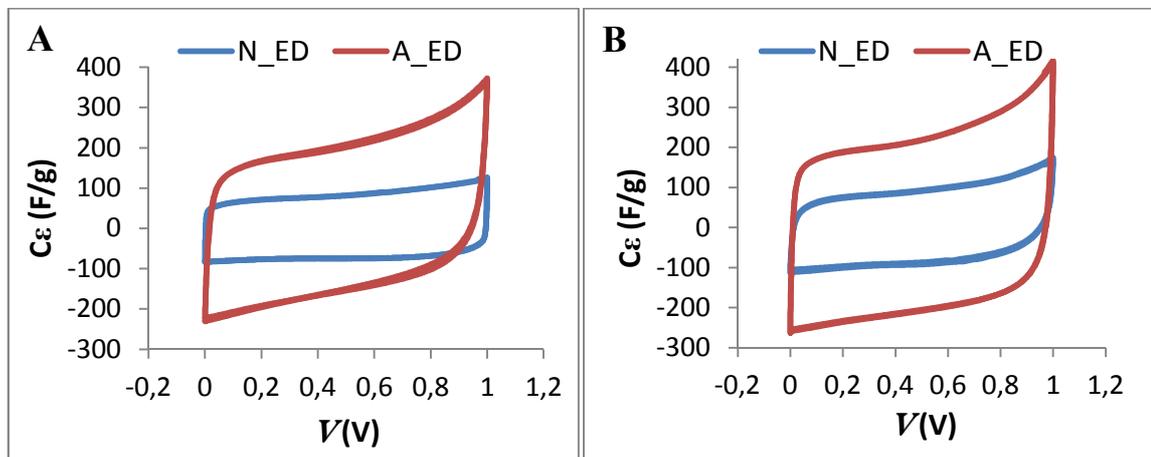


Figura 4.7.- CVs registrados sobre los electrodos de disco a 1 mV/s en A) $\text{NaCl } 0,3 \text{ M}$ y B) $\text{NaCl } 0,6 \text{ M}$.

La Figura 4.8 recoge los perfiles de carga/descarga obtenidos para los electrodos N_ED y A_ED en función de la concentración de sal del medio. Los ciclos obtenidos empleando electrodos N_ED y disoluciones de $\text{NaCl } 0,3 \text{ M}$, muestran el típico perfil triangular y simétrico, asociado al comportamiento de un condensador de doble capa

eléctrica ideal [59]. Por otro lado, en los electrodos A_ED los perfiles se desvían de dicho comportamiento a consecuencia de una mayor caída óhmica, resultado de la menor conductividad eléctrica del material activo. Al aumentar la concentración de sal, y aunque los ciclos siguen teniendo forma triangular, la pérdida de simetría es más acusada como consecuencia no sólo de las diferencias existentes en las conductividades eléctricas de los materiales activos, sino también de la mayor resistencia iónica del medio. Sin embargo, los tiempos empleados en la carga/descarga de los electrodos N_ED son significativamente inferiores, lo que está relacionado con valores de capacidad más bajos.

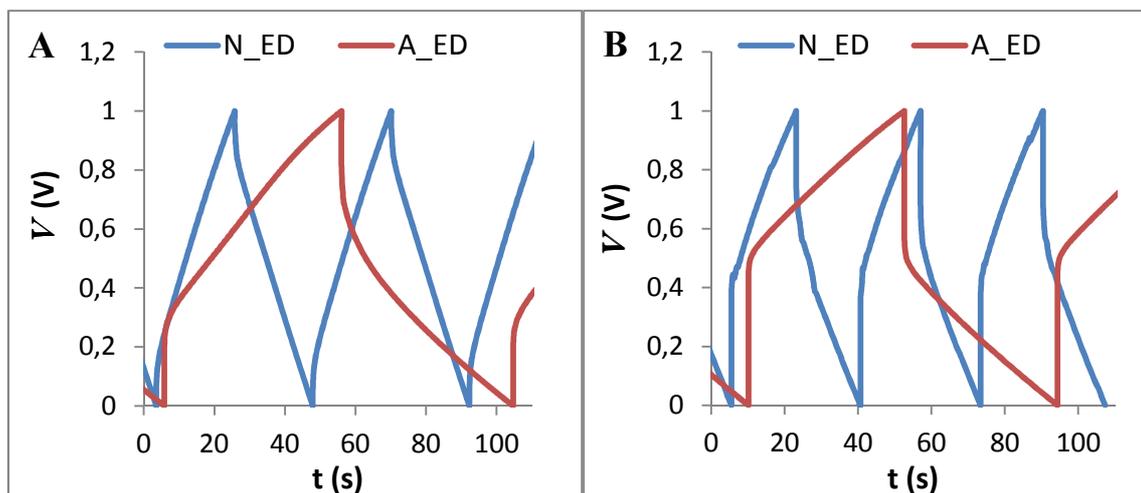


Figura 4.8.- Perfiles de carga y descarga registrados a 22 mA/cm^2 sobre electrodos N_ED y A_ED en medio A) NaCl 0,3M y B) NaCl 0,6M.

La Tabla 4.6 recoge los parámetros electroquímicos calculados para los electrodos a partir de los ciclos anteriores. Los valores de capacidad específica (C_e) corroboran las observaciones realizadas anteriormente, siendo menores para los electrodos N_ED (50-60 F/g) que para los A_ED (superiores a 100 F/g) como consecuencia del mayor área superficial de estos últimos. En el caso de los electrodos preparados a partir del carbón N, que los valores de capacidad no aumenten con la concentración de sal parece indicar que dichos electrodos ya se

saturan con la concentración de sal más baja. El ligero descenso de la capacidad, que se observa en este caso al aumentar la concentración de sal, podría deberse al incremento de la resistencia iónica del medio. En el caso de los electrodos A_ED, los valores de C_e aumentan con la concentración de sal. Este comportamiento se debe al mayor área superficial que presenta el material, lo que permite que el electrodo no se sature al trabajar en NaCl 0,3 M, como ocurría en el caso anterior. Esto supone que al aumentar la concentración de sal la cantidad de iones que pueden formar la doble capa eléctrica es mayor, y por tanto los valores de capacidad también lo son. En este punto cabe destacar que los valores de capacidad obtenidos para el material A son superiores a los encontrados en bibliografía para electrodos fabricados a partir de carbones activados y empleando la misma metodología [65].

Por otro lado, es importante remarcar que la eficiencia del proceso de carga y descarga de los electrodos es, en todos los casos, superior al 97 %, lo que corrobora la reversibilidad existente en la electroadsorción de iones, como se indicó anteriormente. Además los valores de ESR calculados concuerdan con lo expuesto anteriormente a partir del análisis de los CVs y de los perfiles de GCPL.

Tabla 4.6. – Parámetros electroquímicos calculados a partir de los perfiles de carga y descarga registrados a 22 mA/cm².

Electrolito	N_ED		A_ED	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
C_e (F/g)	57	52	120	160
ESR (Ω)	2	11	8	17
ϵ (%)	99	99	97	98

4.3.2. *Electrodos de placa*

Siguiendo con los estudios anteriores, y con fines comparativos, la Figura 4.9 muestra los CVs registrados empleando las celdas que utilizan electrodos de placa,

en disoluciones de NaCl 0,3 M y 0,6 M, a una velocidad de variación de potencial de 2 mV/s. Al igual que sucedía con los electrodos de disco, su forma rectangular se atribuye a condensadores en los que únicamente la formación de la doble capa eléctrica contribuye al valor final de capacidad específica.

De nuevo, los electrodos preparados a partir del carbón activado en laboratorio (A_EP) son los que poseen mayores valores de capacidad específica. Sin embargo, ahora estos valores son significativamente inferiores respecto a los obtenidos con los electrodos de disco, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta el marcado descenso del área superficial aparente del material activo, consecuencia de la preparación de las pastas empleadas en la fabricación de los electrodos (en el caso del carbón *A* se pasa de los 2473 m²/g del electrodo de disco a 1551 m²/g para el de placa). Por otro lado, en los voltamperogramas se observa una menor resistencia, consecuencia de la mejora de la conductividad eléctrica experimentada por las pastas (epígrafe 4.2.3). Esta mejora en la conductividad eléctrica también explica que el aumento de la resistencia iónica del medio, consecuencia del incremento de la concentración de sal, no sea tan notable en la forma de los ciclos como en el caso de los electrodos de disco.

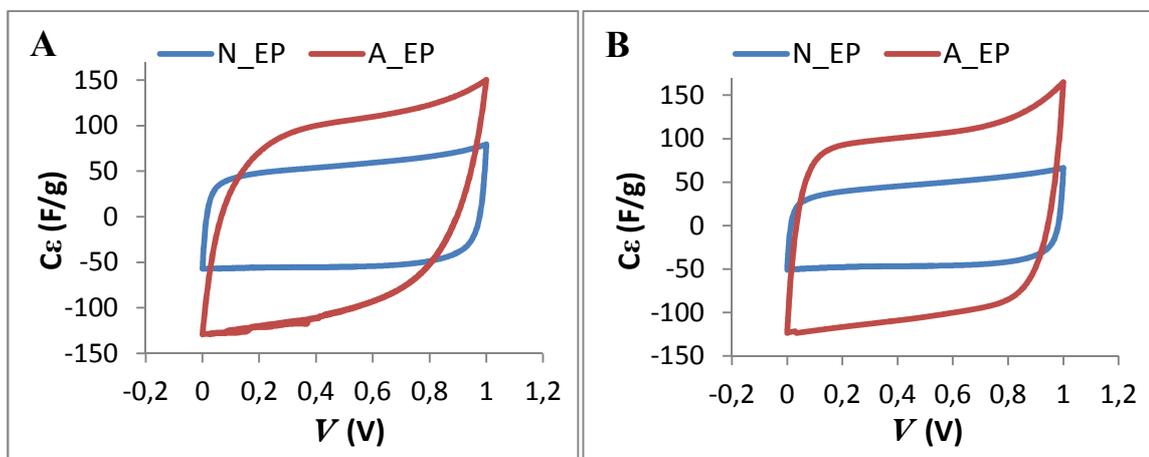


Figura 4.9.- CVs registrados sobre los distintos electrodos de placa a 2 mV/s en A) NaCl 0,3 M y B) NaCl 0,6 M.

En lo que respecta a los correspondientes perfiles de carga/descarga (Figura 4.10), es significativo el hecho de que ahora son más simétricos, independientemente del material activo de electrodo y de la concentración de sal del medio, indicando una mayor reversibilidad del proceso, y por tanto una mayor eficiencia del mismo. Esta mejora en la simetría es consecuencia del notable descenso observado para los valores de caída IR, lo que implica una menor resistencia en serie equivalente (ESR). Como se señaló anteriormente, esto se debe principalmente a la mejora de la conductividad eléctrica de las pastas empleadas en la preparación de los electrodos. Sin embargo, al igual que ocurría en el caso de los electrodos de disco, el incremento en la concentración del sal provoca el aumento del valor de ESR, aunque de un modo más sutil.

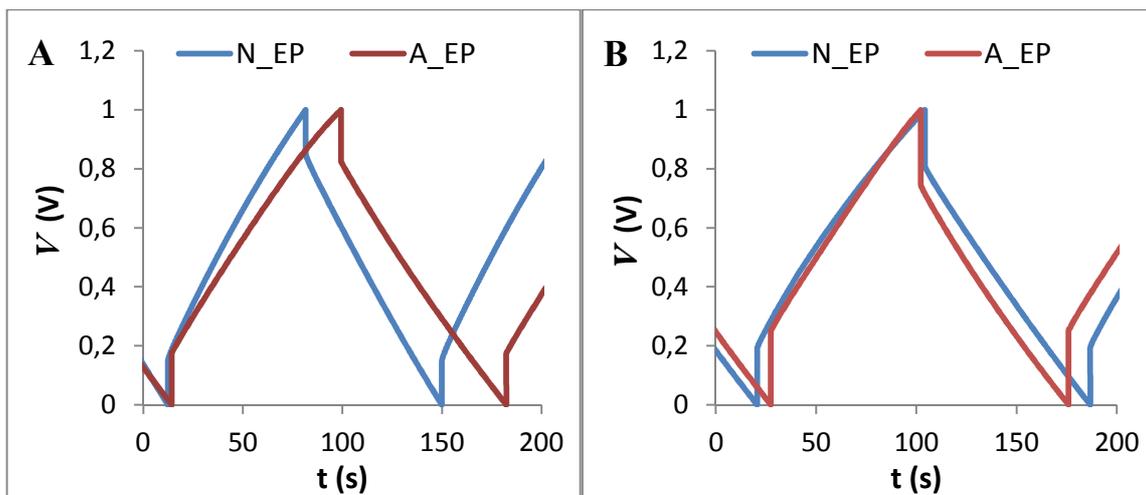


Figura 4.10.- Perfiles de carga/descarga registrados a $1,0 \text{ mA/cm}^2$ sobre electrodos de placa N_EP y A_EP en medio A) NaCl 0,3 M y B) NaCl 0,6 M.

Los parámetros electroquímicos calculados a partir de los ciclos de carga/descarga anteriores se recogen en la Tabla 4.7. Tal como se señalaba anteriormente, el descenso del área superficial aparente del material activo al preparar las pastas empleadas en la fabricación de electrodos de placa, implica una notable disminución del valor de C_e respecto a los electrodos de disco. De nuevo, los

valores de capacidad son mayores cuando se emplean electrodos A_EP (~ 90 F/g) en lugar de N_EP (~ 40 F/g).

Al mismo tiempo, este diseño de electrodo mejora la resistencia en serie equivalente del sistema, debido a la mejor conductividad eléctrica de las pastas empleadas y al mejor contacto eléctrico de éstas con la placa de grafito que actúa como colector de corriente, contribuyendo de forma positiva al balance energético global del proceso. Esta configuración de celda también mejora la eficiencia de carga/descarga del electrodo.

Tabla 4.7. – Parámetros electroquímicos calculados a partir de los perfiles de carga y descarga registrados a 1,0 mA/cm².

Electrolito	N_EP		A_EP	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
$C\varepsilon$ (F/g)	42	39	87	98
ESR (Ω)	1	2	2	2
ϵ (%)	99	99	98	100

4.4. Experimentos de desalinización

De acuerdo con el protocolo descrito en el apartado Experimental, se llevaron a cabo una serie de experimentos de desalinización para comprobar la capacidad real de retención de sal de los dispositivos de desalinización mediante desionización capacitiva.

En este punto cabe destacar que las concentraciones de sal empleadas en este trabajo son muy superiores a las que de manera habitual se encuentran en bibliografía, donde se emplean aguas de naturaleza salobre, cuya concentración de sal es igual o inferior a 0,01M [35,65,66,68]. Si bien se han encontrado algunos estudios que emplean concentraciones de sal similares, o incluso superiores, a las empleadas en este trabajo [36,69-71], éstos no llegan a realizar la puesta a punto de

los dispositivos de desalinización con aguas de esta naturaleza. En nuestro caso se han elegido aguas de salinidad elevada para realizar los experimentos de desalinización con el objeto de evaluar la posible aplicación de esta metodología de trabajo a la desalinización de aguas marinas.

La Figura 4.11 representa la variación de la densidad de corriente (i) registrada durante las etapas de polarización/despolarización empleando electrodos N_EP y A_EP en el proceso de desalinización. Como puede observarse, al comienzo de la etapa de polarización del sistema (voltaje de 1,0 V) se produce un rápido ascenso de la densidad de corriente que fluye por los electrodos, consecuencia de la formación de la doble capa eléctrica y consiguiente retención de iones salinos procedentes del seno de la disolución. Seguidamente, esta densidad de corriente decae indicando el cese del flujo de iones hacia la interfase electrodo/electrolito. Durante la despolarización (voltaje de 0 V) se observa una pauta similar, aunque ahora las densidades de corriente son de signo contrario.

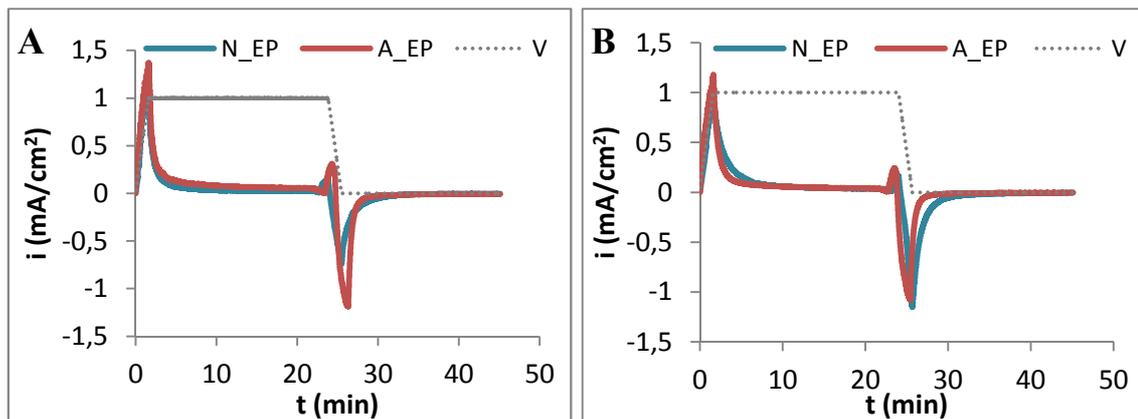


Figura 4.11.- Variación de la densidad de corriente registrada durante los experimentos de desalinización con A) NaCl 0,3M y B) NaCl 0,6M.

A pesar de que en las figuras anteriores se aprecian diferencias que podríamos intentar explicar atendiendo a las características de los materiales de electrodo, las variaciones observadas son demasiado pequeñas, por lo que no sería correcto emitir

juicios a partir de las mismas. Sin embargo, si observamos cómo varía la densidad de carga durante el experimento, estas diferencias sí son notables (Figura 4.12), observándose que tanto el tipo de electrodo empleado como la concentración salina del agua tratada influyen en los valores máximos y mínimos de los perfiles de densidad de carga. De este modo, y de acuerdo con lo expuesto en el epígrafe 4.3.2, los máximos valores de carga se obtienen cuando se emplean electrodos A_EP, debido a sus mayores valores de capacidad específica.

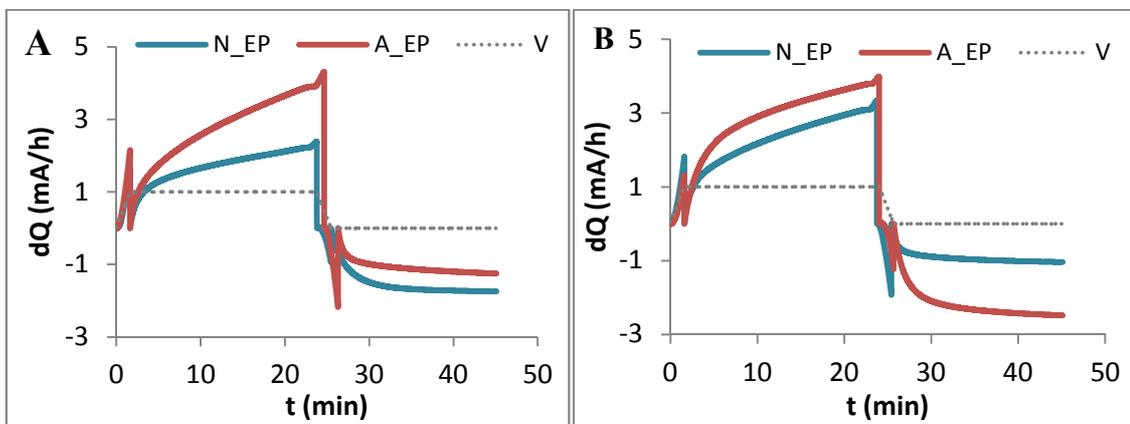


Figura 4.12.- Variación de la carga registrada durante los experimentos de desalinización realizados en A) NaCl 0,3 M y B) NaCl 0,6 M.

La tabla 4.8 recoge los valores teóricos de retención de sal calculados mediante la expresión 3.8 (epígrafe 3.5.2), empleando los valores de $C\varepsilon$ determinados a partir de los perfiles de carga/descarga obtenidos para una densidad de corriente aplicada de $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Como cabría esperar, estos valores son mayores en el caso de los electrodos preparados a partir del carbón A a consecuencia de sus mayores valores de capacidad.

Tabla 4.8.- Valores teóricos de retención de sal calculados empleando los valores de capacidad de doble capa eléctrica.

Electrolito	N_EP		A_EP	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
$C\varepsilon$ (F/g)	42	39	87	98
R_t (mg/g)	25	24	53	59

Como cabría esperar, y considerando todo lo dicho hasta el momento a cerca de su capacidad, la cantidad de sal retenida es mayor cuando los electrodos empleados son los A_EP.

4.4.1. Determinación de la conductividad iónica (K)

La mayoría de los trabajos publicados sobre desalinización mediante CDI fundamentan el análisis de la eficacia del proceso, en cuanto a eliminación de sales, en la medida de la variación de la conductividad iónica del medio [35,36,68,69,72]. En dichos trabajos se emplean expresiones como la que se recoge a continuación (4.1), que establecen una relación lineal entre dicha conductividad y la concentración de sal del agua [72].

$$[\text{NaCl}] = 0,00002 K^2 + 0,0095 K - 0,0036 \quad (4.1)$$

Donde $[\text{NaCl}]$ es la concentración de NaCl expresada en mol/L, y K la conductividad iónica del medio expresada en mS/cm.

De acuerdo con lo anterior, en la Tabla 4.9 se recogen las variaciones de conductividad iónica registradas durante la realización de los experimentos de desalinización llevados a cabo con los diferentes tipos de electrodos empleados en este trabajo en disoluciones 0,3 y 0,6 M de NaCl. Las variaciones de conductividad medidas en todos los casos son muy pequeñas, siendo por tanto los valores de retención calculados también muy bajos. Esto nos haría pensar que, a pesar de los excelentes resultados presentados en el epígrafe 4.3.2, no sería posible llevar a cabo la desalinización de aguas mediante CDI empleando este tipo de materiales de electrodo.

Tabla 4.9.- Cantidades de sal retenida en función de la variación de la conductividad iónica del agua tratada.

Muestra	N_EP		A_EP	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
ΔK (mS/cm)	0	1,4	0,5	0,5
$\Delta[NaCl]$ (mol/L)	0	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$R_{\text{experimental}}$ (mg/g)	0	8,5	2,6	2,6

Sin embargo, es razonable pensar que, tanto en la etapa de polarización como en la de despolarización de los electrodos, los ACs pueden experimentar cambios en su química superficial, con lo que los valores de conductividad iónica del medio no sólo se verían afectados por los iones salinos, sino también por los grupos funcionales ácidos y/o básicos de dichos materiales activos. Parece, por tanto evidente, que la medida de este parámetro no es adecuada para evaluar la eficacia del proceso global de desalinización.

4.4.2. Determinación del pH

De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior, y para comprobar la influencia de la química superficial de los ACs en las medidas de conductividad iónica, se midieron los pHs tanto del agua a tratar como del agua desalinizada (la obtenida tras la etapa de polarización de los electrodos). Independientemente de la concentración de sal del agua a tratar en los diferentes dispositivos de CDI, se detectaron cambios significativos en el valor del pH del efluente: en el caso del dispositivo que trabajaba con electrodos N_EP los valores de pH aumentaban, en ocasiones en más de 2 unidades, alcanzando valores básicos mientras que en el caso de los electrodos A_EP disminuían (Tabla 4.10).

Tabla 4.10.- Variaciones de pH registradas durante los experimentos de desalinización.

Muestra	N_EP		A_EP	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
$pH_{\text{agua alimentación}}$	5,65	5,60	5,72	6,02
$pH_{\text{agua desalinizada}}$	6,25	6,70	3,48	3,86

Estos resultados están de acuerdo con los datos del análisis elemental de ambos ACs (epígrafe 4.1.2). El carbón activado *A* posee grupos oxigenados ácidos en su superficie, que en las condiciones de trabajo del electrodo durante la etapa de polarización, podrían dar lugar a equilibrios de tipo ácido/base que justificarían la acidificación de las aguas. Por otra parte, algunos autores señalan que estos cambios de pH pueden deberse a reacciones que tienen lugar sobre los electrodos, las cuales dependen fuertemente de la naturaleza de los grupos funcionales que puedan estar presentes en la superficie de los mismos [73]. Así valores de pH básicos, como los observados en el caso de los electrodos N_EP, podrían deberse a la reducción del oxígeno disuelto en el agua, mientras que pHs ácidos, como los que poseen las aguas tratadas empleando los electrodos A_EP, pueden ser consecuencia de la oxidación de los cloruros presentes en el medio o a la propia oxidación del electrodo.

Por lo tanto, tal como se señalaba en el epígrafe anterior la conductividad iónica no es un parámetro de control adecuado para evaluar la eficacia del proceso de desalinización de aguas mediante CDI.

4.3.3. Determinación de la concentración de cloruros: Método incremental

A consecuencia de lo expuesto en el apartado anterior, y como aspecto novedoso respecto a la bibliografía consultada, en el presente trabajo la capacidad de retención de sal se evaluó a través de la determinación de los iones cloruro presentes en disolución tras la etapa de polarización de los electrodos. Para ello, y como se recoge

en el apartado Experimental, se empleó un método incremental optimizado para este trabajo.

En la Tabla 4.11 se recogen los valores de cantidad de sal retenida calculados a partir de la variación de la concentración de cloruros, registrada entre el agua de alimentación (m_0) y el agua recogida tras la polarización de los electrodos (m_1), en disoluciones 0,6 M de NaCl y los distintos electrodos en estudio. Éstos confirman que, como se apuntaba anteriormente y en iguales condiciones de trabajo, la cantidad de sal retenida con los electrodos A_EP es mayor que la retenida con los N_EP.

Tabla 4.11.- Eficacia de retención de sal calculada a partir de los valores de concentración de cloruros.

	N_EP		A_EP	
Muestra	m_0	m_1	m_0	m_1
ΔE (mV)	46,9	45,9	46,8	46,0
$[Cl^-]$ (mol/L)	0,599	0,572	0,610	0,587
$R_{\text{experimental}}$ (mg/g)	22		61	

Estos resultados, al contrario que los obtenidos mediante la medida directa de conductividad iónica, concuerdan con los valores teóricos calculados a partir de los valores de capacidad de formación de doble capa eléctrica (Tabla 4.8), confirmándose así el hecho de que la formación de dicha doble capa en la interfase electrodo/electrolito se debe al fenómeno de electroadsorción de iones de sal.

Una vez comprobada la viabilidad de este protocolo como parámetro de control de la cantidad de iones retenidos, se evaluó el efecto de la concentración de sal presente en el medio sobre el proceso de desalinización. Para ello se emplearon disoluciones 0,3M y 0,6M de NaCl, recogiendo en la Tabla 4.12 los valores de retención de sal calculados. En todos los casos se observa concordancia entre los

valores de retención teóricos y experimentales, confirmándose de nuevo que los electrodos A_EP permiten retener una mayor cantidad de sal.

Tabla 4.12.- Eficacias teóricas y experimentales de retención de sal (calculadas a partir de la concentración de cloruros) para los electrodos en estudio.

Electrolito	N_EP		A_EP	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
R _{experimental} (mg/g)	24	22	44	61
R _t (mg/g)	25	24	53	59

Teniendo en cuenta los datos mostrados en la tabla anterior, en una sola etapa de desalinización, empleando un dispositivo constituido por 2 electrodos A_EP con 0,2 g de material activo de electrodo, como los empleados en estos ensayos y trabajando con un volumen de 15 mL de NaCl 0,6 M podríamos lograr un descenso del 4,5 % de la concentración de sal del medio, siendo estos rendimientos superiores si la concentración de sal del agua a tratar es menor: para una concentración de 0,01 M (la habitual empleada en bibliografía) podríamos lograr retener la totalidad de la sal contenida en el agua en una sola etapa.

5. CONCLUSIONES

Los carbones activados de elevada área superficial, como los empleados en este trabajo, son susceptibles de ser empleados como materiales activos de electrodo en desalinización de aguas mediante desionización capacitiva (CDI), mostrando un comportamiento electroquímico acorde con sus propiedades texturales y físico-químicas.

- El carbón activado *A*, preparado en laboratorio por activación química de una brea de mesofase, muestra un mejor comportamiento como electrodo en CDI. Ello se debe principalmente a sus características texturales, en concreto al mayor grado de microporosidad desarrollado por el carbón, siendo esta característica la que tiene mayor influencia en la formación de la doble capa eléctrica y, por tanto, en la capacidad de electroadsorción de iones del material.
- La preparación de electrodos mediante la técnica de *tape-casting* posibilita el escalado de los dispositivos de desalinización. Sin embargo, el proceso de obtención de las pastas de material activo de electrodo implica la reducción de la microporosidad de dicho material, lo que conlleva una pérdida importante en la capacidad de electroadsorción del electrodo.
- Los valores teóricos de retención de sal, calculados a partir de la capacidad de formación de doble capa eléctrica para cada tipo de material, concuerdan con las cantidades de sal retenidas durante los experimentos de desalinización. Puede afirmarse, por tanto, que la formación de la doble capa eléctrica durante el proceso de CDI se debe a la electroadsorción de iones de sal por parte de los electrodos.

- La conductividad iónica (K) no es un parámetro de control válido a la hora de evaluar la eficacia del proceso de desalinización mediante CDI. Las fluctuaciones de pH durante dicho proceso implican alteraciones de la conductividad del medio que producen errores de medida. La determinación de la concentración de cloruros, mediante el método incremental optimizado para este trabajo, permite realizar, de forma adecuada, el seguimiento de forma adecuada del proceso de desalinización.
- El uso de un dispositivo de desalinización, como el desarrollado en este trabajo, compuesto por dos electrodos de placa preparados mediante *tape-casting*, a partir de 0,2 g del carbón activado *A*, permitiría llevar a cabo la desalinización de aguas salobres en una sola etapa. En el caso de aguas de mayor salinidad, como las aguas marinas, sería necesario acoplar varias etapas para lograr la desalinización completa del agua tratada.

6. PERSPECTIVAS DE FUTURO

Como continuidad a este trabajo se establece la siguiente programación de tareas:

- Optimización del proceso de preparación de electrodos mediante *tape-casting*, con objeto de minimizar la reducción de la porosidad del material de partida.
- Estudio de la capacidad de regeneración de los electrodos. Evaluación de la reversibilidad del proceso de CDI.
- Evaluación de la eficacia del proceso empleando aguas de diferentes rangos de salinidad.
- Puesta a punto de dispositivos de desalinización en modo dinámico (con recirculación del agua a tratar).
- Acoplamiento de varias etapas de desalinización. Evaluación de la eficiencia energética del proceso global.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gleick, P.H., Ed. *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*; Oxford University Press, New York, **1993**.
- [2] Simon, P., Ed. *Tapped out: The Coming World's Crisis in Water we Can Do About It*, Welcome Rain, New York, **1998**.
- [3] Khawaji, A.K.; Kutubkhanah, I.K.; Wie, J-M., *Desalination* **2008**, 221, 47–69.
- [4] Spiegler, K.S.; El-Sayed, Y.M., *Desalination* **2001**, 134, 109-128.
- [5] The 12 MIGD Multistage Flash Desalination Units, *Mod. Power Syst.*, **1995**, 15 (7) 11-14.
- [6] Sommariva, C., *Desal. Water Reuse*, **1996**, 6 (1) 30-36.
- [7] Khawaji, A.D.; Wie, J.M.; Khan, T., *Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Reuse*, Vol. II, Madrid, Spain, October 6-9, **1997**, 3-19.
- [8] Khawaji, A.D.; Wie, J.M., *Desalination*, **1994**, 98, 135-146.
- [9] Michels, T., *Desalination* **1993**, 93, 111-118.
- [10] Drawish, M.A., *Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Sciences*, Abu Dhabi, United Arab Emirates, Vol. I, November 18-24, **1995**, 149-173.
- [11] Buros, O.K., *The Desalting ABC*, International Desalination Association, Topsfield, MA, USA, **1990**.
- [12] Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T., *Desalination*, **2008**, 221, 440-447.
- [13] Kalogirou, S.A., *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, 31, 242-281.
- [14] Almadani, H.M.N.; *Renewable Energy* **2003**, 28, 1915-1924.
- [15] Fariñas, M., Ed. *Ósmosis inversa. Fundamentos, tecnología y aplicaciones*, Madrid, Mc Graw Hill, **1999**.

- [16] Greenlee, L.F.; Lawler, D.F.; Freeman, B.D.; Marrot, B., Moulin, P., *Water Research*, **2009**, 43, 2317-2348.
- [17] *IDA Desalination Inventory Report*, No. 17, International Desalination Association, Topsfield, MA, USA.
- [18] Johnson, W.E., *Desal. Water Reuse*, **1993**, 3 (4), 20-27.
- [19] Delayannis, E.; Belessiotis, V., *Desal. Water Reuse*, **1995**, 4 (4) 9-14.
- [20] Hamed, O.A.; Eisa, E.I.; Abdalla, W.E., *Desalination*, **1993**, 93, 563-579.
- [21] El-Nashar, A.M., *Desalination*, **1993**, 93, 597-614.
- [22] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W.; Poco, J.F.; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 159-169.
- [23] Zou, L., Morris, G., Qi, D., *Desalination*, **2008**, 225, 329–340.
- [24] Caudle, D.D.; Tucker, J.H.; Cooper, J.L.; Arnold, B.B.; Papastamataki, A., *Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes*, Research Report, Oklahoma University Research Institute, **1966**.
- [25] Johnson, A.M.; Venolia, A.W.; Newman, J.; Wilbourne, R.G.; Wong, C.M.; Gillam, W.S.; Johnson, S.; Horowitz, R.H., *Electrosorb process for desalting water*, Office of Saline Water Research and Development, Progress Report No 516, US Interior Department, Publication 200 056, **1970**.
- [26] Johnson, A.M.; Venolia, A.W.; Wilbourne, R.G.; Newman, J., *The electrosorb Process for Desalting Water*, Marquardt, Van Nuys, CA, **1970**.
- [27] Johnson, A.M.; Newman, J., *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118 (3), 510-517.
- [28] Johnson, A.M., *US Patent*, 3 755 135, **1973**.
- [29] Oren, Y.; Soffer, A., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 206, 101-114.
- [30] Farmer, J.; Fix, D.; Mack, G.; Pekala, R.; Poco, J., *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, 1007-1018.

- [31] Oren, Y.; Soffer, A., *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125 (6) 869-875.
- [32] Farmer, J.C., *US Patent 5 425 858*, **1995**
- [33] Tran, T.D.; Farmer, J.C.; Murguia, L., *US Patent 6 309 532 B1*, **2001**.
- [34] Baoping, J.; Zou, L., *Carbon* **2012**, 50, 2315-2321.
- [35] Porada, S.; Weinstein, L.; Dash, R.; van der Wal, A.; Bryjak, M.; Gogotsi, Y.; Biesheuvel, P.M., *Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 1194-1199.
- [36] Yan, C.; Zou, L.; Short, R., *Desalination*, **2012**, 290, 125-129.
- [37] Porada, S.; Sales, B.B.; Hamelers, H.V.M.; Biesheuvel, M., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1613-1618.
- [38] Delahay, P., Ed. *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, Wiley, New York, **1966**.
- [39] Helmholtz, J., *J. Franklin Inst.*, **1883**, 115, 310-316
- [40] Barnaal, D., Ed. *Analog Electronics for Scientific Application*, Waveland Press Inc., **1989**
- [41] Bladergroen, B.J.; Linkov, V.M., *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 25, 347-354.
- [42] Leonard, K.C.; Genthe, J.R.; Sanfilippo, J.L.; Zeltner, W.A.; Anderson, M.A., *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 5286-5291.
- [43] Mora, E.; Ruiz, V.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Juárez-Galán, J.M., *J. Power Sources*, **2006**, 156, 719-724.
- [44] Alonso, A.; Ruiz, V.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Menéndez, R.; de Jager, S.G.E., *Carbon*, **2006**, 44, 441-446.
- [45] Ruiz, V.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; Raymundo-Piñero, E.; Kohmenko, V.; Béguin, F., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 4969-4973.

- [46] Roldán, S.; Villar, I.; Ruíz, V.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R., *Energy Fuels*, **2010**, 24, 3422-3428.
- [47] Stoeckli, H.F., *Carbon*, **1990**, 28, 1-6.
- [48] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Koopal, L.K.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Pure & Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603-619.
- [49] Bansal, C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, H.F., Ed. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [50] León y León, C.A.; Radovic, L.R.; Trower, P.A., Ed. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [51] Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; *Carbon* **1992**, 30 (7) 1111-1118.
- [52] Sing, K. S. W.; Patrick, J. W., Ed. *Porosity in Carbons*; Ch.2, Edward Arnold, London, **1995**
- [53] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [54] Dubinin, M. M.; Cadenhead, D. A., Ed. *Progress in Surface and Membrane Science*; Vol. 9, Academic Press, London, **1975**.
- [55] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.
- [56] Van der Pauw, L. J., *Philips Technical Review*, **1958**, 20, 220-224.
- [57] Ruiz, V.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R., *J. Appl. Electrochem.*, **2007**, 37, 717-721.
- [58] Bard, A.J.; Faulkner, L.R., Ed. *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*, 2ed., Wiley, **2001**.
- [59] Shiraishi, S.; Kurihara, H.; Oya, A., *Carbon Science*, **2001**, 1 (3&4), 133-137.
- [60] Volkovich, Y. M.; Serdyuk, T. M., *Russ. J. Electrochem.*, **2002**, 38, 935-958.

- [61] Conway, B. E., Ed. *Electrochemical Capacitors: scientific fundamental and technological applications*; Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [62] Otawa, T.; Nojima, Y.; Miyazaki, T., *Carbon* **1997**, 35 (5) 1315-1319.
- [63] Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix Gurterl, C.; Béguin, F., *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 2209-2214.
- [64] Biniak, S.; Swiatkowski, A.; Pakula, M.; Radovic, L.R., Ed. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, Ins. New York and Basel, 125, **2001**.
- [65] Anderson, M.A.; Cudero, A.L.; Palma, J., *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3845-3856.
- [66] Choi, J-H., *Sep. Purif. Techn.* **2010**, 70, 362-366.
- [67] Bleda-Martínez, M.J.; Maciá-Agulló, J.A.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., *Carbon* **2003**, 43, 2677-2684.
- [68] Li, L.; Zou, L.; Song, H.; Morris, G., *Carbon* **2009**, 47, 775-781
- [69] Nadakatti, S.; Tendulkar, M.; Kadam, M., *Desalination* **2011**, 268, 182-188.
- [70] Yang, J.; Zou, L.; Song, H.; Hao, Z., *Desalination* **2011**, 276, 199-206.
- [71] Rasines, G.; Lavela, P.; Macías, C.; Haro, M.; Ania, C.O.; Tirado, J.L., *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92-98.
- [72] Bouhadana, Y.; Ben-Tzion, M.; Soffer, A.; Aurbach, D., *Desalination* **2011**, 268, 253-261.
- [73] Lee, J-H.; Bae, W-S.; Choi, J-H., *Desalination* **2010**, 258, 159-163.