

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



TESIS

“Fabricación y caracterización de electrodos nanoestructurados a base de composites de carbón activado/óxido de zinc para remoción de metales pesados en agua mediante desionización capacitiva”

Para obtener el título profesional de Ingeniero Físico

Elaborado por:

Ronald Jair Castellón Huerta
ORCID: 0000-0002-1973-291X

Asesor:

Dr. Luis Alberto Sánchez Rodas
ORCID: 0000-0002-3080-6123

LIMA - PERÚ

2025

Citar/How to cite	Castillón Huerta [1]
Referencia/Reference	[1] R. Castillón Huerta, " <i>Fabricación y caracterización de electrodos nanoestructurados a base de composites de carbón activado/óxido de zinc para remoción de metales pesados en agua mediante desionización capacitiva</i> " [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE	

Citar/How to cite	(Castillón, 2025)
Referencia/Reference	Castillón, R. (2025). <i>Fabricación y caracterización de electrodos nanoestructurados a base de composites de carbón activado/óxido de zinc para remoción de metales pesados en agua mediante desionización capacitiva</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible esta tesis. Para empezar, agradezco a mi asesor, el Dr. Luis Alberto Sánchez Rodas, por su apoyo y paciencia durante todo el trabajo de investigación. A mis compañeros de laboratorio, por haber creado un ambiente laboral agradable y estimulante. Y en especial a mi gran amigo y colega, el Ing. Jorge Martín Colán Napan quien incentivó en el grupo el espíritu de investigación, la curiosidad y amor por la ciencia; además de contar con un carácter cálido, abierto a aceptar y compartir sus conocimientos a quien sea que esté comprometido con el trabajo arduo y la investigación. Finalmente, dedico este trabajo a todas las personas que, de una u otra manera, han contribuido en mi crecimiento personal y profesional.

Esta tesis ha sido financiada mediante el proyecto de investigación titulado “Fabricación, Caracterización y Evaluación de Electrodo Nanoestructurados Basados en Materiales Carbonosos y Óxidos Semiconductores (ZnO, TiO₂) para la Degradación y Eliminación Simultánea de Contaminantes en Agua por medio de un sistema híbrido Desionización Capacitiva – Fotocatálisis Heterogénea”, con contrato PE501078335-2022 PROCIENCIA.

Resumen

El presente trabajo estudia la desionización capacitiva (CDI) para remover metales pesados, específicamente cobre y cobalto. El principio consiste en aplicar una diferencia de potencial entre electrodos porosos, haciendo que los iones disueltos migren hacia el electrodo de carga opuesta (electrosorción), mientras el agua fluye perpendicular al campo eléctrico. Los electrodos, con sustrato de grafito y una película gruesa de un composite carbón activado/ZnO como material electroactivo, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de rayos X, método Brunauer-Emmett-Teller y voltamperometría cíclica. Esto permitió analizar la estructura del electrodo, estimar el ancho de los rods de ZnO (~ 450 nm), el tamaño de poro (8 nm), la composición del composite y su capacitancia específica ($37,86 \pm 0,94$ F/g). Se ensambló una celda CDI con diez electrodos y espaciadores, evaluando su desempeño con soluciones de CuCl_2 y CoCl_2 (10 mM) a distintos caudales (35~105 mL/min) y los siguientes parámetros: capacidad de adsorción de sal (SAC), tasa de adsorción de sal (ASAR), masa de soluto removido (N_{eff}), eficiencia de remoción de sal (n_d) y consumo energético específico (SEC). Para CuCl_2 , a 95 mL/min se obtuvieron los mayores SAC ($1,526 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), ASAR ($0,00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) y N_{eff} (22,40 mg); mientras que a 35 mL/min, se alcanzaron los valores más altos de n_d (6,89 %) y SEC ($344,84 \text{ Wh/m}^3$). CoCl_2 mostró menores valores en todos los parámetros. Finalmente, se evaluó una mezcla de CuCl_2 y CoCl_2 a menor concentración (6 mM cada una) y adicionando la operación con caudales menores (15 y 25 mL/min), alcanzando un rendimiento superior: SAC de $2,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, N_{eff} de 30,56 mg, ASAR de $0,00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, n_d de 16,84 % y SEC de $347,57 \text{ Wh/m}^3$. Estos resultados sugieren que reducir la concentración y el caudal mejora notablemente la eficiencia de la celda CDI.

Abstract

This work studies capacitive deionization (CDI) for the removal of heavy metals, specifically copper and cobalt. The principle is based on applying a potential difference between porous electrodes, causing dissolved ions to migrate toward the oppositely charged electrode (electrosorption), while water flows perpendicularly to the electric field. The electrodes, composed of a graphite substrate and a thick film of a activated carbon/ZnO composite as the electroactive material, were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller method, and cyclic voltammetry. These techniques allowed the analysis of the electrode structure, estimation of ZnO rod width (~ 450 nm), pore size (8 nm), composite composition, and specific capacitance (37.86 ± 0.94 F/g). A CDI cell was assembled with ten electrodes and spacers, and its performance was evaluated using 10 mM solutions of CuCl_2 and CoCl_2 at different flow rates (35~105 mL/min) by measuring the following parameters: salt adsorption capacity (SAC), salt adsorption rate (ASAR), effective salt removal mass (N_{eff}), salt removal efficiency (n_d), and specific energy consumption (SEC). For CuCl_2 , the highest values of SAC ($1.526 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), ASAR ($0.00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), and N_{eff} (22.40 mg) were obtained at 95 mL/min, while the highest n_d (6.89 %) and SEC (344.84 Wh/m^3) were recorded at 35 mL/min. CoCl_2 showed lower values across all parameters. Finally, a mixed solution of CuCl_2 and CoCl_2 at lower concentration (6 mM each) and additionally operating at lower flow rates (15 and 25 mL/min), yielding superior performance: SAC of $2.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, N_{eff} of 30.56 mg, ASAR of $0.00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, n_d of 16.84 %, and SEC of 347.57 Wh/m^3 . These results suggest that reducing feed concentration and flow rate significantly improves the CDI cell's adsorption and removal efficiency.

Tabla de Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
I. Introducción	1
A. Generalidades	1
B. Problemática	1
C. Objetivos	3
1) Objetivo general	3
2) Objetivos específicos	3
II. Marco teórico	4
A. Carbón activado	4
B. Metales Pesados	5
1) Métodos para determinar la concentración de metales pesados	7
2) Descripción de los metales de interés	8
C. Técnicas de tratamiento para remoción de metales pesados en agua	13
1) Intercambio iónico	13
2) Osmosis inversa	15
3) Electrodialisis	17
D. Doble capa electroquímica	19
1) Modelo de Helmholtz	19
2) Modelo de Gouy-Chapman	22
3) Modelo de Stern	25
E. Óxido de zinc	27
1) Estructura cristalina	28

2) Propiedades físicas del óxido de zinc	29
3) Métodos de síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc	29
F. Desionización capacitiva	31
1) Historia	31
2) Principio de trabajo de una celda CDI	32
3) Geometrías de celdas CDI	33
4) Modos de operación de una celda CDI	34
5) Modos de circulación del fluido en serie y en <i>batch</i>	36
6) Materiales de los electrodos	38
III. Técnicas de caracterización	40
A. Difracción de rayos X (DRX)	40
B. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
C. Voltamperometría cíclica (CV)	44
D. Método de Brunauer-Emmett-Teller	46
E. Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía	50
F. Expresiones matemáticas para evaluar el rendimiento del CDI	53
1) Capacitancia específica de los electrodos (C_S)	54
2) Capacidad de adsorción de sal (SAC)	54
3) Tasa de adsorción de sal (ASAR)	55
4) Masa de soluto removido en un ciclo (N_{eff})	55
5) Eficiencia de remoción de sal (n_d)	55
6) Consumo energético específico (SEC)	56
IV. Procedimiento experimental	57
A. Fabricación de los electrodos con material electroactivo CA/ZnO	57
1) Sustrato: grafito extruido	57
2) Preparación de suspensión de carbón activado	58
3) Síntesis de óxido de zinc	59

B. Suspensión de carbón activado y óxido de zinc (CA/ZnO)	60
1) Recubrimiento sobre el sustrato de grafito	60
C. Operación de la celda CDI	61
1) Celda CDI	62
2) Configuración experimental	62
V. Discusiones y resultados	65
A. Difracción de rayos X	65
1) Grafito	65
2) Carbón activado	66
3) Óxido de zinc	66
B. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	67
1) Característica morfológica del polvo de ZnO.	67
2) Característica morfológica del material electroactivo CA/ZnO	68
3) Área específica y porosidad de CA/ZnO	71
C. Voltamperometría cíclica	72
1) Capacitancia específica	72
D. Desionización capacitiva de una solución de cloruro de cobre (II) y cloruro de cobalto (II), por separado	76
E. Desionización capacitiva de la mezcla entre soluciones de cloruro de cobre (II) y cloruro de cobalto (II)	81
Conclusiones	84
Referencias bibliográficas	87

Lista de tablas

TABLA I : Propiedades físicas del óxido de zinc [1].	30
TABLA II : Superficie específica y tamaño de poro de la muestra de CA/ZnO [2]. .	72
TABLA III : Resultados de las mediciones de la masa del material electroactivo, el cálculo del área encerrada por el voltograma y su capacitancia específica, para cuatro muestras de electrodos de carbón activado ($m_{ZnO} = 0$ g).	73
TABLA IV : Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{ZnO} = 3$ g. . .	74
TABLA V : Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{ZnO} = 6$ g. . .	74
TABLA VI : Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{ZnO} = 9$ g. . .	76
TABLA VII : Resultados de C_S y su incertidumbre, respecto a las diferentes masas de ZnO en el composite CA/ZnO.	76
TABLA VIII : Resultados adquiridos de la Figura XLVII, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución de $CuCl_2$	79
TABLA IX : Resultados adquiridos de la Figura XLVIII, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución de $CoCl_2$	79
TABLA X : Resultados de SAC, ASAR, N_{eff} , n_d y SEC, aplicado a $CuCl_2$. Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.	80
TABLA XI : Resultados de SAC, ASAR, N_{eff} , n_d y SEC, aplicado para $CoCl_2$. Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.	80
TABLA XII : Resultados adquiridos de la Figura XLIX, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución entre $CuCl_2$ y $CoCl_2$	82
TABLA XIII : Resultados de SAC, ASAR, N_{eff} , n_d y SEC, para diversos caudales aplicado para $CuCl_2$ y $CoCl_2$. Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.	83

Lista de figuras

FIGURA I.	Microestructura electrónica de barrido de CA derivado de los residuos verdes de Aloe Vera. Imagen obtenida por los investigadores Yusef Omid Khaniabadi et al. [3].	5
FIGURA II.	Intercambio iónico de columna producido por Lalmi et al. [4]. . . .	14
FIGURA III.	Osmosis natural. El agua se desplazará hacia la dirección del agua contaminada hasta alcanzar el equilibrio de concentraciones para ambos lados de la membrana [5].	16
FIGURA IV.	Osmosis inversa. Se observa la retención de los contaminantes por la membrana al ejercer presión en la zona del agua contaminada [5].	16
FIGURA V.	Esquema del sistema que sigue la Electrodialisis. X^- y M^+ representan los iones de carga negativa y positiva, respectivamente, que pasan a través de las AEM (membrana de intercambio aniónico) y CEM (membrana de intercambio catiónico), para que se pueda lograr el equilibrio de carga en la celda [6].	18
FIGURA VI.	Modelo de Helmholtz donde se muestra la interacción de los iones solvatados en la interfaz electrodo/electrolito; también se observa la caída de potencial de forma lineal en el plano de Helmholtz. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se cambió la apariencia de los dipolos (colocados por flechas para indicar la orientación), los iones negativos por iones positivos y una adición de un gráfico representando la caída de potencial respecto a la posición en el eje x.	20
FIGURA VII.	Modelo de Gouy-Chapman, donde muestra la capa difusa de iones solvatados; por lo que, la caída de potencial ocurre gradualmente. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se añadió algunos iones negativos solvatados, además de los cambios ya mencionados en la Figura VI.	22

FIGURA VIII.	Modelo de Stern, combina los modelos de la capa rígida (Helmholtz) y la capa difusa (Gouy-Chapman), considerando adicionalmente a los iones con un tamaño finito. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se añadió algunos iones negativos solvatados, además de los cambios ya mencionados en la Figura VI.	26
FIGURA IX.	Representación de estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca (estructura cúbica), (b) blenda de zinc (estructura cúbica) y (c) wurtzita (estructura hexagonal). Las esferas grises y negras representan a los átomos de Zn y O, respectivamente [8].	28
FIGURA X.	Principio de funcionamiento de una celda CDI. En (a) se muestra la adsorción y en (b) se muestra la desorción, donde la diferencia de potencial es 0 V [9].	33
FIGURA XI.	Se muestran dos geometrías importantes de celdas CDI. En Xla se muestra la celda típica, en la que el fluido pasa entre el espacio dejado por los electrodos, por lo que el campo eléctrico efectuado por la diferencia de potencial sería perpendicular al flujo, en Xlb el fluido pasa a través de los electrodos, y el campo eléctrico sería paralelo al flujo [10].	35
FIGURA XII.	Se muestran ciclos completos de adsorción y desorción ZVD y RVD, donde se observa que la operación RVD realiza más ciclos de operación en menos tiempo, siendo más efectivo al momento de realizar la desionización capacitiva [10].	37
FIGURA XIII.	En XlIIa se muestra un gráfico conductividad vs. tiempo del modo de flujo en serie donde se observa que cuando la conductividad llegue a un punto mínimo, este irá subiendo progresivamente hasta alcanzar el valor de conductividad inicial. En XlIIb se muestra un resultado del modo de flujo en <i>batch</i> , donde el contenedor de alimentación y de salida son uno solo; por lo que, conforme disminuya la conductividad en el flujo de salida, el flujo de entrada pasará por la celda con una conductividad menor, haciendo que tienda a un valor constante [10].	38
FIGURA XIV.	Gráficos DRX de un sólido amorfo (a) y un sólido cristalino (b) [11].	41
FIGURA XV.	Dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos [12].	41
FIGURA XVI.	Componentes del microscopio electrónico de barrido [13].	42

FIGURA XVII. Resultado de la interacción del haz de electrones incidentes con la muestra [14].	43
FIGURA XVIII. Configuración experimental para la realización de la voltamperometría cíclica. Los electrodos que lo conforman son: electrodo de trabajo (potencial positivo o negativo, según la reacción que se estudie), electrodo de referencia (su potencial se considera 0 V) y electrodo auxiliar o contraelectrodo (su función consiste en cerrar el circuito, y su potencial variará dependiendo del tipo de reacción que se estudie). Los tres electrodos están conectados a un potenciostato [15].	45
FIGURA XIX. Circuito simplificado para la voltamperometría cíclica [16].	45
FIGURA XX. Variación del potencial respecto al tiempo para la voltamperometría cíclica. Se observa que se trata de una onda triangular [16].	46
FIGURA XXI. Voltagrama cíclico típico. Se observa que la ventana de potencial es desde V_1 a V_2 [16].	47
FIGURA XXII. Isotermas BET [17].	49
FIGURA XXIII. Nomenclatura de las líneas de rayos X, respecto a su origen [18].	52
FIGURA XXIV. Espectro EDS típico obtenido de un SEM [18].	52
FIGURA XXV. Curva característica de la etapa de adsorción durante el proceso de desionización.	56
FIGURA XXVI. Placa de grafito extruido con un área de $14 \times 14 \text{ cm}^2$, servirá como colector eléctrico en la celda CDI.	57
FIGURA XXVII. Suspensión de carbón activado. Para desarrollarlo se usó: 45 g de carbón activado, 9 g de alcohol de polivinilo, 15 g de ácido glutárico y 150 mL de agua destilada.	58
FIGURA XXVIII. Tras la síntesis hidrotermal se obtuvo 1,34 g de polvo de ZnO.	59
FIGURA XXIX. (a) Recubridor de Película Gruesa MSK-AFA-IIID, consta con un horno que puede alcanzar los 120°C y (b) un aplicador, el cual cuenta con una par de micrómetros y así obtener el espesor de película gruesa deseada. La superficie donde se colocan los sustratos posee pequeñas cavidades que permite la adhesión por medio de un sistema de bomba de vacío.	61
FIGURA XXX. Electrodo con composite (material electroactivo) de CA/ZnO.	61

FIGURA XXXI. Distribución de los materiales que conforman la celda CDI. Si se busca añadir más electrodos, tendrán una organización similar dentro de la celda.	62
FIGURA XXXII. Ensamblaje terminado de la celda CDI con electrodos de grafito y CA/ZnO. (a) y (b) muestran perspectivas distintas de la celda. . .	63
FIGURA XXXIII. Modo de flujo en serie. El depósito donde se almacene el agua de salida será agitado de forma leve con la intención de homogenizar el agua de alimentación [19].	63
FIGURA XXXIV. Configuración experimental de todo el sistema de desionización. Las partes que lo conforman están enumeradas de la siguiente manera: (1) Multímetro, (2) Agua de alimentación, (3) Fuente de voltaje, (4) Celda CDI, (5) Bomba Peristáltica, (6) Hanna Multiparameter HI5522, (7) Agitador magnético, (8) Recipiente donde se almacena el agua de salida y (9) Conductímetro HI76312.	64
FIGURA XXXV. Espectro DRX del grafito.	65
FIGURA XXXVI. Espectro DRX del carbón activado sobre un sustrato de cuarzo. .	66
FIGURA XXXVII. Espectro DRX de ZnO en la fase wurtzita.	67
FIGURA XXXVIII. Análisis SEM del polvo de ZnO.	68
FIGURA XXXIX. Conteo del ancho de varillas de la Figura XXXVIIIb.	68
FIGURA XL. Análisis SEM del material electroactivo CA/ZnO en el electrodo con una magnificación del 10000 X.	69
FIGURA XLI. Caracterización morfológica (a y c) y composición elemental de la superficie (b y d) del material compuesto de CA/ZnO. Se puede observar la composición elemental mediante colores: oxígeno (celeste), zinc (verde) y carbono (rojo).	70
FIGURA XLII. Espectros EDS del composite CA/ZnO. Las imágenes (a) y (b) muestran la composición elemental en diferentes regiones de la muestra. A partir de las tablas ubicadas en las esquinas superiores, se confirma que el carbono es el elemento mayoritario, mientras que el zinc y el oxígeno presentan variaciones en su concentración entre ambas áreas analizadas.	71
FIGURA XLIII. Resultados de CV de cuatro electrodos de carbón activado ($m_{ZnO} = 0$ g).	73

FIGURA XLIV. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g}$	74
FIGURA XLV. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 6 \text{ g}$	75
FIGURA XLVI. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 9 \text{ g}$	75
FIGURA XLVII. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 y 105 mL/min) y a una misma concentración (10 mM) de CuCl_2	77
FIGURA XLVIII. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 y 105 mL/min) y a una misma concentración (10 mM) de CoCl_2	78
FIGURA XLIX. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 y 95 mL/min) y a una misma concentración (6 mM) de CuCl_2 y CoCl_2	81

Lista de acrónimos

ASAR	:	Tasa promedio de adsorción de sal (del término en inglés <i>Average Salt Adsorption Rate</i>).
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller.
CDI	:	Desionización Capacitiva (del término en inglés <i>Capacitive Deionization</i>).
CA	:	Carbón activado.
CV	:	Voltamperometría Cíclica (del término en inglés <i>Cyclic Voltammetry</i>).
DRX	:	Difracción de rayos X.
EDL	:	Teoría de la doble capa eléctrica (del término en inglés <i>Electric Double Layer</i>).
EDS	:	Espectroscopía de dispersión de energía (del término en inglés <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>).
RVD	:	Desorción de voltaje inverso (del término términos en inglés <i>Reverse Voltage Desorption</i>).
RO	:	Ósmosis inversa (del término de inglés <i>Reverse Osmosis</i>).
SAC	:	Capacidad de adsorción de sal (del término en inglés <i>Salt Adsorption Capacitive</i>).
SAR	:	Tasa de eliminación de sal (del término en inglés <i>Salt Removal Rate</i>).
SEC	:	Consumo energético específico (del término en inglés <i>Specific Energy Consumption</i>).
SEM	:	Microscopía electrónica de barrido (del término en inglés <i>Scanning Electron Microscopy</i>).
TEM	:	Microscopía electrónica de transmisión (del término en inglés <i>Transmission Electron Microscopy</i>).
ZVD	:	Desorción de cero voltios (del término en inglés <i>Zero Volts Desorption</i>).
ZnO	:	Óxido de Zinc.

I. Introducción

A. Generalidades

El impacto negativo que causa la contaminación en el agua a la naturaleza ha llamado mucho la atención; por lo que, actualmente se usan diversas tecnologías para remover tales contaminantes, como: osmosis inversa [20], electrodiálisis [21], intercambio iónico [22], etc. No obstante, en busca hacer más eficiente el proceso (en ámbitos energéticos) es que desarrolla la tecnología CDI (*Capacitive Deionization*), la cual, a lo largo de los años ha ido mejorando sus propiedades de adsorción y sus métodos de operación. Esta tecnología ha tomado relevancia en los últimos tiempos para el tratamiento de agua salobre [23]. Asimismo, debido al conocimiento que se tiene de su funcionamiento y la característica del tipo de electrodos que se emplean, también se ha considerado usarse para remoción de metales pesados [24]. Comúnmente los electrodos del tipo carbonosos son usados en estas celdas CDI (por su característica porosa), y en esta ocasión no será la excepción. Se añade también óxido de zinc (ZnO) a la sección porosa del electrodo con la intención de incrementar el valor de su área superficial específica, lo que significa mejorar su capacidad de adsorción.

B. Problemática

Los problemas de contaminación ambiental en los últimos años se ha convertido en un problema grave que de no tomar las medidas necesarias en los siguientes años podríamos convertir a este planeta en un lugar no apto para vivir, extinguiendo miles de especies [25]. El aumento de la población del mundo y la creciente tecnología ha llevado a la sociedad a ser cada vez más consumista, este comportamiento ha causado grandes impactos ambientales, agravando la contaminación en todos los espacios donde alberga la

vida (aire, suelo y agua).

La contaminación en el agua es uno de los problemas más importantes en el mundo debido a que este es vital para la salud y desarrollo de los humanos [26]. Los residuos agrícolas, domésticos, industriales y radioactivos son los contaminantes más importantes [27]. El compuesto que se desecha con mayor frecuencia son los de tipo carbónico, que incluye los detergentes, materiales de limpieza y desechos industriales orgánicos [28]. La contaminación por metales pesados en el agua ha fijado gran atención en los últimos años debido a que su consumo afecta a los seres vivos y también a los ecosistemas con los que tiene contacto. Los metales pesados se introducen en el ambiente por medios naturales [29] (erosión eólica del suelo, incendios forestales, erupciones volcánicas, etc.) y antropogénicos [30] (operaciones mineras, utilización de herbicidas y pesticidas, aguas residuales no tratadas y efluentes industriales) siendo esta última la principal causa del aumento de toxicidad en el ambiente [31]. El problema de la inclusión de estos metales pesados en el ecosistema es debido a su toxicidad, no biodegradabilidad, acumulación biológica y la naturaleza cancerígena de los metales pesados [32]. Esto significa que, a diferencias de contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables, lo que significa que su consumo prolongado, tenderán a acumularse en los organismos vivos (humanos, animales y plantas), y obviamente, afectando negativamente en su salud [31], [33], [34], [35]. En Perú afrontar la descontaminación de metales pesados también es importante, debido a que, en nuestro país, las actividades mineras se llevan a cabo en los andes y el altiplano, donde se desarrolla la agricultura y ganadería, afectándoles de manera significativa [36]. En una comunidad cerca del complejo metalúrgico de la Oroya, se realizó por espectrofotometría de adsorción atómica, un análisis de la sangre y leche de veinte vacas, que se alimentaban por plantas contaminadas con plomo y cadmio. Los resultados mostraron que la concentración de plomo en la leche es 54 % mayor que en la sangre; y en caso del cadmio, se registró que en la leche su acumulación es 28 % mayor que en la sangre [37].

C. Objetivos

1) Objetivo general

Desarrollar y caracterizar electrodos porosos a base de un composite de CA/ZnO, con una estructura de meso-micro porosidad, para su integración en una celda (CDI). Estos electrodos serán evaluados en la remoción de iones de cobre y cobalto presentes en soluciones acuosas sintéticas, a fin de optimizar su desempeño en procesos de tratamiento de agua.

2) Objetivos específicos

- Formular una suspensión de CA/ZnO para su aplicación sobre un sustrato de grafito, asegurando que el electrodo resultante presente una estructura porosa adecuada para su desempeño electroquímico.
- Caracterizar estructuralmente los componentes principales del electrodo mediante DRX, con el propósito de confirmar la composición y fase cristalina del material.
- Analizar la morfología y composición química del óxido de zinc sintetizado y del composite CA/ZnO mediante SEM y EDS.
- Determinar las propiedades texturales del composite CA/ZnO, incluyendo el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro, empleando el método BET.
- Evaluar la respuesta electroquímica del electrodo CA/ZnO mediante voltamperometría cíclica, analizando la influencia de la proporción de ZnO en la capacitancia específica.
- Investigar el desempeño de la celda CDI mediante pruebas de adsorción de iones metálicos en solución, considerando distintos valores de caudal y cuantificando la eficiencia del proceso.

II. Marco teórico

A. Carbón activado

El carbón activado (CA) es un absorbente utilizado, comúnmente, en el tratamiento de aguas residuales, debido a sus altos valores de área superficial ($500 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$). El material se encuentra disponible en tres formas principales: polvo, granulado y pellet (los más utilizados son los granulados y en polvo) [38], [39], [40]. La Figura I muestra la micrografía electrónica de barrido de CA. Varios estudios han reportado que residuos agrícolas han sido utilizados para la producción de CA, como: madera tropical [41], cáscara de coco [42], mazorca de maíz [43], cáscara de plátano [44], sandía [45], cáscara de nuez [46], etc. Incluso productos no agrícolas también se han usado para este propósito, por ejemplo: los neumáticos de automóviles de desecho (fuente barata de CA) [47]. La capacidad de adsorción de CA depende principalmente de la estructura de las materias primas y de su proceso de preparación [48].

La preparación del carbón activado conforma dos pasos básicos: la carbonización y la activación. La carbonización es un proceso usado muchas veces antes de la activación, en el cual la biomasa (material orgánico de proveniente de origen animal o vegetal) [49] tratada es sometida a un tratamiento térmico para favorecer el contenido de carbono en el precursor [50], [51]. En este proceso es donde se elimina la humedad y los volátiles de bajo peso molecular, posteriormente, se eliminan los aromáticos ligeros y finalmente el gas hidrógeno [52], obteniéndose así el esqueleto carbonáceo [53]. La temperatura a la que se realiza el tratamiento (superior a $400 \text{ }^\circ\text{C}$) [54] es el parámetro más importante, sin embargo, existen otros que deben ser considerados (por su influencia en la calidad del material resultante, como su porosidad), como: velocidad de calentamiento, presencia

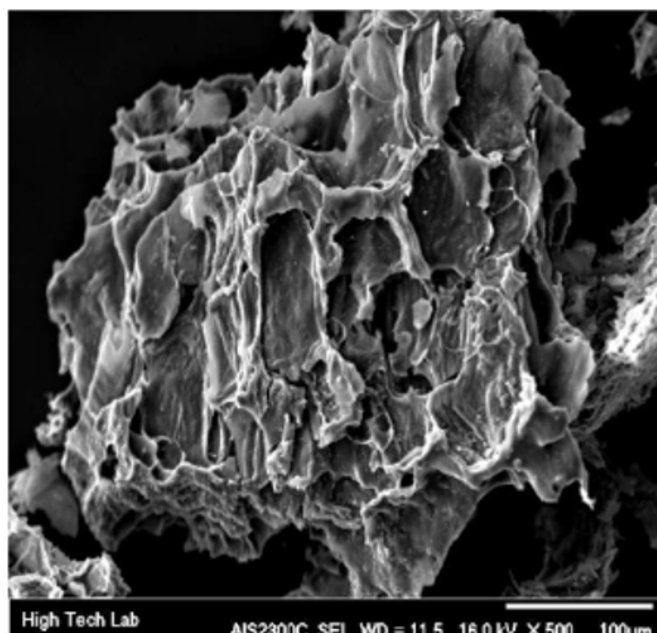


FIGURA I. Micrografía electrónica de barrido de CA derivado de los residuos verdes de Aloe Vera. Imagen obtenida por los investigadores Yusef Omid Khaniabadi et al. [3].

(o ausencia) de una atmosfera inerte y el tiempo de residencia [54]. La activación química requiere agentes oxidantes y deshidratantes, es recomendable, en algunos casos, realizarlo simultáneamente con el proceso de carbonización a una menor temperatura, dando como resultado estructuras CA más porosas. Los productos químicos más usados como agentes activadores son: hidróxido de potasio (KOH), carbonato de potasio (K_2CO_3), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y ácido fosfórico (H_3PO_4) [44].

B. Metales Pesados

Los metales pesados son elementos químicos metálicos que tengan una densidad relativamente alta ($\sim 6 \text{ g/cm}^3$) y sea tóxico a “bajas” concentraciones (en el rango de ppb o menos de 10 ppm) [55], [56]. Estos metales se encuentran de forma natural en el medio ambiente, el problema surge cuando son consumidos de manera continua por seres vivos de forma incontrolada; ya que estos elementos tienden a bioacumularse, esto significa, que aumenta su concentración en el organismo a lo largo del tiempo. Esto sucede porque se absorben y almacenan más rápido que su descomposición o excreción [57].

Autores clásicos cuya especialidad eran los temas toxicológicos, describieron intoxicaciones crónicas por los metales más tóxicos, los cuales son: plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd) y el semimetal arsénico (As). Este último, ha sido uno de los tóxicos más empleados con fines homicidas o suicidas [58], [59].

Los oligoelementos, aquellos que son imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo, en su mayoría son metálicos, como: hierro (Fe), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn), cobalto (Co), molibdeno (Mo), selenio (Se), cromo (Cr), estaño (Sn), vanadio (Va), silicio (Si) y níquel (Ni). Algunos de los alcalinos y alcalinostérreos, como: sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) son cationes de gran importancia para el correcto funcionamiento de la células y se encuentran en “alta concentración”. Entre las principales funciones de los oligoelementos metálicos, se tiene la participación en formar parte de las metaloenzimas en las que intervienen como coenzimas. Por ejemplo, en el caso del zinc (Zn), estabiliza estados intermedios; y en otros casos, como el hierro (Fe) o el cobre (Cu), actúan en reacciones redox como intercambiadores de electrones en la citocromo c oxidasa [60], [59].

Si los metales mencionados se consumen de manera recurrente en altas concentraciones, el organismo puede sufrir intoxicaciones que lo pueden llevar a tener problemas de salud, como: cáncer, insuficiencia renal, enfermedad de Alzheimer (trastorno cerebral), enfermedad de Parkinson (enfermedad degenerativa del cerebro), esclerosis múltiple (una enfermedad del sistema nervioso que afecta el cerebro y la médula espinal), distrofia muscular (debilidad progresiva del músculo esquelético), osteoporosis, problemas cardiovasculares, toxicidad gastrointestinal, etc [61], [62].

1) Métodos para determinar la concentración de metales pesados

Algunos de los métodos más usados para determinar la presencia y concentración de los metales pesados, son:

1.1) Espectroscopía de absorción atómica.

La espectroscopía de adsorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) es reconocido como método estándar para el análisis de elementos metálicos y no metálicos. Esta aceptación del método se debe a su técnica selectiva de elementos, proporcionando sensibilidades analíticas en el nivel de partes por millón (o unidades menores). Algunas áreas de aplicación donde utilicen AAS de manera rutinaria de análisis de metales abarcan formas de fabricación industrial, geológica, medicina y agricultura [63].

1.2) Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para determinar la concentración de elementos en niveles traza en fluidos biológicos. La ventaja más significativa de ICP-MS es su capacidad de hacer análisis a múltiples elementos de manera simultánea. Esta característica contrasta con los de absorción atómica de llama y horno de grafito, que solo pueden medir uno, o pocos, elementos a la vez. Añadiendo la cualidad de un tiempo de análisis corto y una sencilla preparación de muestras, ICP-MS ofrece un rendimiento muy alto en el laboratorio. Una desventaja importante de los instrumentos ICP-MS es su alto precio, por lo que puede ser prohibitivo para laboratorios de baja capacidad. Las partes fundamentales de un ICP-MS de cuadrupolo (filtro de masas que separa los iones en función de su relación: masa de un ion / carga eléctrica: m/z) único, son: sistema de introducción de muestras, el plasma acoplado inductivamente (ICP), la interfaz, la óptica iónica, el analizador de masas

y el detector [64].

1.3) Voltametría

Anteriormente, se comentaron brevemente dos métodos para detección de metales pesados, y pesar de ser muy efectivas en sus funciones, pueden llegar a ser muy costosos para ser adquiridos. Los métodos electroquímicos tienen la ventaja de bajo costo, simplicidad, facilidad de operación, análisis rápido y portabilidad [65]. La voltametría es el único método electroquímico que tiene como característica una alta sensibilidad, y esta cualidad se aplica para la identificación y detección *in situ* de metales pesados. Entre los tipos de voltametría usado para detección de metales pesados en nivel traza, son: voltametría cíclica (CV), voltametría de onda cuadrada (SWV), voltametría de barrido lineal (LSV) y voltametría de pulso diferencial (DPV); cabe resaltar que DPV y SWV tienen mejor sensibilidad de detección [66], [67]. El sistema electroquímico para llevar a cabo la voltametría suele estar compuesto por tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo; dependiendo que tipo de iones metálicos deseamos detectar, se hacen modificaciones al electrodo de trabajo [68]. Los materiales inorgánicos son candidatos oportunos debido a su bajo costo, compatibilidad y fuerte adsorción a los iones de metales pesados [69], [70].

2) Descripción de los metales de interés

En esta tesis se trabajó con los metales pesados: cobre y cobalto; por lo que a continuación se hace una breve descripción de estos metales.

2.1) Cobre

El cobre (Cu) es un metal de transición de color marrón rojizo que tiene un número atómico de 29, una masa atómica de 63,54 uma y una densidad de 8,96 g/cm³. Su configuración electrónica es [Ar] 3d¹⁰ 4s¹ [71]. El cobre es el tercer metal más utilizado en el

mundo y ocupa el puesto veinticinco en ser el componente más abundante de la corteza terrestre [72]. Hay tres estados de oxidación importantes del cobre, que son: Cu (metal), Cu^{1+} (ion cuproso), Cu^{2+} (ion cobre). De los anteriores, el más tóxico es el ion Cu^{2+} ; éste se utiliza ampliamente en galvanoplastia, pinturas, fertilizantes, metalurgia y minería, explosivos, pesticidas e industria siderúrgicas. Por tal motivo, se considera como uno de los metales pesados más importantes en estos efluentes industriales [73].

Los siguientes minerales sirven como menas para la extracción del cobre: 78 % en Digenita (Cu_9S_5), 66 % en Covelita (CuS), 63 % en Bornita ($2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{CuS}\cdot\text{FeS}$), 58 % en Malaquita ($\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), 55 % en Azurita ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), 52 % en Tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), 32-45 % en Tetraedrita ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + x(\text{Fe}, \text{Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$), 38 % en Crisocola ($\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 34 % en Calcopirita (CuFeS_2) [74], [75], [76], [77].

El cobre forma parte de los ocho micronutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas [78], asociándose con numerosos procesos fisiológicos y bioquímicos [79]. El cobre es un componente estructural de múltiples proteínas reguladoras y desempeña funciones importantes al participar en la respiración mitocondrial, el transporte fotosintético de electrones, las respuestas al estrés oxidativo, el metabolismo de la pared celular, la síntesis de proteínas y la señalización hormonal [78], [80]. También, el Cu, juega un rol importante en el buen funcionamiento de importantes enzimas (lacasa, citocromo c oxidasa, polifenol oxidasa, superóxido dismutasa de Cu/Zn, amino oxidasa y plastocianina). Parte de estas enzimas, tienen Cu como cofactor y realizan la antioxidación en condiciones de estrés [78], [80].

En el aspecto de la salud humana, el cobre es un elemento de gran importancia para mantener en funcionamiento las actividades vitales y la salud física del cuerpo humano (es el tercer oligoelemento más abundante después del zinc y el hierro) [71], como: las funciones fisiológicas de la sangre y el sistema inmunológico, el hígado, el corazón y los ojos. La poca

presencia de cobre en nuestro organismo puede provocar anemia y defectos en el tejido conectivo; pero, un exceso de cobre puede provocar síntomas gastrointestinales agudos, inactivación de los sistemas enzimáticos en el hígado e incluso trastornos motores [81], [82], [83]. El síndrome de Menkes (dificultad de distribuir el cobre por todo el organismo, por lo que este se acumula en el intestino delgado y los riñones) y la enfermedad de Wilson se deben a la grave deficiencia de cobre y al exceso de cobre en el organismo, respectivamente [81], [83], [71].

La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA, por sus siglas en inglés) establece que la concentración máxima permitida de Cu^{2+} en agua potable es de 1,3 mg/L, mientras que la Organización Mundial de la Salud (OMS) sitúa tal concentración máxima permitida en 3 mg/L [84]. En China, los Estándares de calidad ambiental de las aguas subterráneas y los estándares de calidad ambiental de las aguas superficiales, estipulan que la concentración del ion cobre debe ser menor o igual que 1,5 mg/L y 1,0 mg/L, respectivamente (GB 3838-2002; GB 14848-2017) [85]. En Perú, los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para agua (aprobado mediante el Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM), establece que la concentración máxima permitida de cobre para la Categoría 1 - A (aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable) es de 2 mg/L.

2.2) Cobalto

El cobalto (Co) es un elemento metálico duro, gris plateado y dúctil, sus propiedades químicas son similares a las del hierro y el níquel [86], [87]. Tiene un número atómico de 27, una masa atómica de 58,93 uma y una densidad 8,90 g/cm³. Su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ [88]. Co está presente en numerosos complejos inorgánicos con diversos estados de oxidación, sin embargo, los estados más comunes son: Co^{2+} y Co^{3+} [89].

El cobalto cumple una función significativa en las actividades de diversas enzimas y

coenzimas como la vitamina B12 (cianocobalamina), el cual es esencial para la síntesis del ADN, formación de glóbulos rojos, oxidación de ácidos grasos y el correcto funcionamiento del sistema nervioso [90], [91], [92].

La alta concentración de Co provoca disfunciones en el sistema vegetal, como: producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), generación de radicales hidroxilo (*OH), radicales de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), aumento de malondialdehído (MDA), alteración de las actividades de las enzimas antioxidantes, caída de hojas, inhibición del enverdecimiento, cierre prematuro de hojas [93], [94], [95]. Entre los efectos perjudiciales sobre el crecimiento de plantas y funciones metabólicas se tiene: la necrosis foliar y la clorosis intervenal, inhibición de la mitosis celular y el daño cromosómico, inhibición de la mitosis celular, inhibición de la germinación de semillas, elongación de raíces y del hipocótilo, inhibe la absorción de elementos esenciales como hierro y calcio [96], [97], [98], [99]. La concentración normal de Co en las plantas es de 0,05 a 5 mg/kg de peso seco, sin embargo, las plantas cultivadas en zonas mineras poseen una concentración de Co de 111 a 245 mg/kg [100]. Los iones metálicos no se biodegradan, por lo que, la eliminación de los excesos de estos son de vital importancia para producir alimentos salubres [101].

En el aspecto de la industria se ha descubierto que las que están relacionadas con el tratamiento de residuos electrónicos, liberan Co por encima de los límites legales permitidos [102], [103]. También se conoce que cerca del 15 % del total de Co producido, alrededor del mundo, se utiliza para la manipulación y fabricación de metales de alta densidad [104]. La absorción de cobalto en la industria de metales duros se debe a su inhalación de polvo de los metales, incluso se ha comprobado que su absorción también puede darse por la piel [105]. Sin embargo, al conocer sus efectos negativos, los niveles de cobalto (y otros metales pesados) se ha ido reduciendo en los lugares de trabajo a lo largo de los años, esto debido a mejoras de medida de higiene y protección [106].

La exposición al cobalto también está presente en la industria de la construcción, predominantemente a través del contacto de la piel con el cemento; el riesgo más común de esto, para los trabajadores de esa área, es la dermatitis de contacto ya alérgica [107]. Artículos de cuero también pueden contener cobalto y posteriormente, causar alergias al Co [108], [109].

En la época de los cincuenta y sesenta, se usaron varios compuestos de cobalto, como cloruro de cobalto (CoCl_2), para el tratamiento de la anemia. Esto debido a su capacidad estimulante sobre la hemoglobina y la producción de glóbulos rojos. Dado las altas concentraciones de cobalto que se consumían (25 a 300 mg/día y por varios meses) se desarrollaban efectos perjudiciales para la salud, por lo que tal terapia ya no se aplica actualmente [110], [111], [112].

La población con implantes de cadera de metal sobre metal, sufre la exposición más importante al cobalto de fuentes no dietéticas ni ocupacionales [113]. Se calcula que desde 1996 se han aplicado cerca de un millón de articulaciones metal sobre metal en todo el mundo [114], [115]. Tales prótesis están compuestas predominantemente de cobalto (64 %) y cromo (28 %), pero podrían contener pequeñas cantidades (0,2 a 7 %) de otros metales (molibdeno, aluminio, níquel, manganeso, hierro o lantano) [116]. El problema radica en la emisión de nanopartículas de cobalto de estos implantes debido a un mal posicionamiento de los implantes, causando una elevada tasa volumétrica de desgaste. Varias de estas nanopartículas pasan a ser iones Co^{2+} (altamente solubles), y estas se unen a las proteínas del líquido sinovial y al tejido cercano [117], [118].

El cobalto es siderófilo, calcófilo y litófilo [119]. En la naturaleza se encuentra junto al hierro, níquel, plata, plomo, manganeso, cobre y también existe como carbonatos. Existe en forma de minerales, como: cobaltita (CoAsS), escuterudita ($(\text{Co, Ni, Fe})\text{As}_{2-3}$), eritrina ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), esferocobaltita (CoCO_3) y heterogenita ($\text{Co}^{3+}\text{O}(\text{OH})$). Tiene gran

presencia en rocas sedimentarias y rocas ígneas. Su abundancia promedio en la corteza terrestre es de 25 – 30 mg/kg [120], [121], [122].

El constante aumento de la concentración de Co en el medio ambiente ha provocado que diversos países en el mundo establezcan límites; por ejemplo, el agua de riego tiene un límite de 50 µg/L (EE. UU.), el agua dulce tiene un límite de 1 µg/L (Canadá), límite para aguas subterráneas 4µg/L (Wisconsin, estado de EE. UU.) [123]. Respecto al agua potable, en EE. UU. se estableció un valor límite de 100 µg/L [124]. Aún continúan los estudios del impacto agudo o crónico de la toxicidad de Co, para que la OMS (Organización Mundial de Salud) y la UE (Unión Europea) puedan establecer un límite de concentración general a nivel mundial [116], [125].

C. Técnicas de tratamiento para remoción de metales pesados en agua

Se tiene conocimiento de una cantidad considerable de técnicas para remoción de metales pesados de las aguas para condiciones de altas o bajas concentraciones, aquí se presenta algunos de los más populares: intercambio iónico, osmosis inversa y electrodiálisis. De la desionización capacitiva (CDI) se hablará posteriormente con más detalle.

1) Intercambio iónico

El intercambio iónico es un método rentable fácil de operar que ha demostrado ser eficaz para eliminar metales pesados de soluciones acuosas, principalmente para aquellas que tienen baja concentración [126], [127]. El método consiste en una reacción reversible en la que se produce el intercambio de iones del agua contaminada con los agentes sólidos encargados del intercambio iónico, tales agentes pueden ser zeolitas inorgánicas naturales o resinas sintéticas de intercambio iónico orgánico [128]. Las resinas sintéticas son las que comúnmente se utilizan, ya que pueden ser fabricadas para propósitos específicos. Estas resinas son sólidos insolubles en agua y absorbe iones positivos o negativos de la solución

tratada, luego libera una cantidad equivalente de otros iones de la misma carga a la solución mencionada [129].

Como era de esperarse, el método de intercambio iónico es aplicado por las industrias para eliminación de metales pesados de sus efluentes; sin embargo, por lo sensible que es la matriz, el método no puede ser empleado para eliminación de iones metálicos en aguas contaminadas de alta concentración de tales iones [130]. En la Figura II se observa su configuración para realizar el método de intercambio iónico de columna.

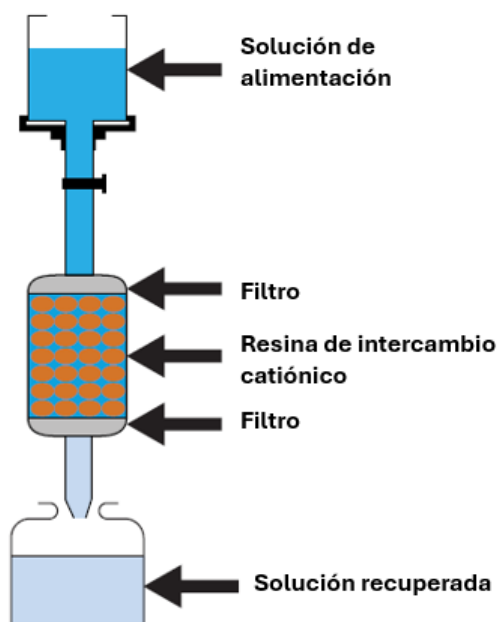


FIGURA II. Intercambio iónico de columna producido por Lalmi et al. [4].

Para eliminar diversos tipos de metales se han empleado varios tipos de resinas, entre las cuales se tienen:

- La resina Purolite C100 para la eliminación de iones de plomo, utilizado por Badawy et al. [131].
- La resina de alta densidad INDION 225H para la eliminación de iones de cobre en aguas residuales, utilizado por Thakare y Jana [132].

- La resina de intercambio iónico fuertemente acida en un lecho fijo, para la eliminación de níquel (97 %), utilizado por Shaidan et al. [133].
- La resina AMBERJET 1200 Na con un lecho con pico, para la eliminación de plomo (99 %) y níquel (98 %), utilizado por Zewail y Yousef [134].

2) Osmosis inversa

La osmosis inversa (RO), técnica utilizada desde 1950, desarrollada para suministrar agua dulce par aplicaciones médicas, industriales y domésticas; utiliza membranas permeables y alta presión para filtrar impurezas del agua [135]. El uso de la mayoría de las técnicas para tratamientos de aguas contaminadas con metales pesados son útiles cuando se trata de aguas residuales concentradas (alta concentración de iones de metales pesados); sin embargo, si se trata de aguas residuales de baja concentración (<100 ppm) lo más eficaz sería utilizar el método de la osmosis inversa (RO), ya que puede trabajar en un amplio rango de concentración [5].

Para tener un buen entendimiento de la osmosis inversa es necesario comprender la osmosis natural. La osmosis (Figura III) consiste en la difusión de las moléculas de agua a través de una membrana semipermeable en la dirección de una baja concentración de soluto a una alta concentración de soluto, el flujo del agua se detendrá hasta que las concentraciones de ambos lados de la membrana sean casi iguales (sistema en equilibrio).

Por otro lado, en la osmosis inversa (Figura IV), se ejerce una presión sobre el agua con contaminantes con la intención de que la membrana solo permita el paso de las moléculas de agua mas no de los contaminantes; cabe recordar que cuanto mayor sea la diferencia de concentración de las aguas que se encuentran en ambos lados de la membrana, mayor será la presión requerida para el paso del agua de la sección más concentrada a la menos concentrada [136].

Osmosis

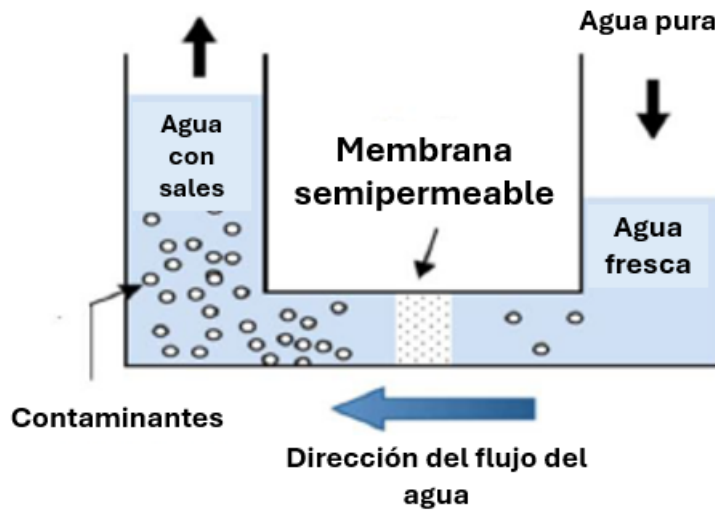


FIGURA III. Osmosis natural. El agua se desplazará hacia la dirección del agua contaminada hasta alcanzar el equilibrio de concentraciones para ambos lados de la membrana [5].

Osmosis inversa

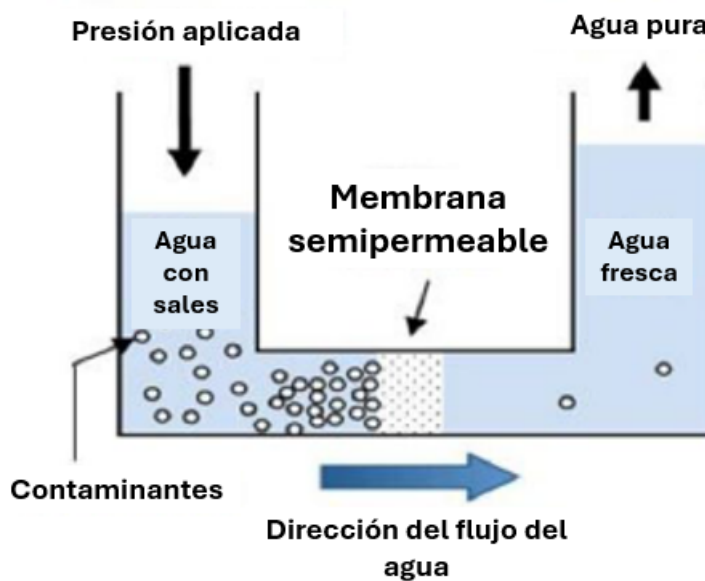


FIGURA IV. Osmosis inversa. Se observa la retención de los contaminantes por la membrana al ejercer presión en la zona del agua contaminada [5].

Entre las ventajas de la remoción de metales pesados por este método, se tienen: costos operativos medios, ablandamiento de agua dura, elimina sales y otros iones en un gran porcentaje, sin adición de químicos, poca variación de pH, no hay cambio de fase

y eficaz en altas y bajas concentraciones. Entre sus desventajas, se puede decir que por el tamaño extremadamente pequeño de los poros, al pasar el tiempo, la membrana semipermeable puede verse afectada por la obstrucción de sólidos, contaminación por microorganismos y materia orgánica; por lo que necesita limpieza frecuente para un funcionamiento continuo, además de hacer ajustes de presión y velocidad de flujo para aumentar su tiempo de vida [135].

3) Electrodialisis

El principio de funcionamiento de la electrodialisis consiste en el desplazamiento de aniones y cationes a través de membranas de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente, gracias a la existencia de un campo eléctrico aplicado. Tales membranas poseen carga negativa (membrana de intercambio catiónico) para atraer cationes metálicos y carga positiva (membrana de intercambio aniónico) para atraer aniones. La función del campo eléctrico es ser una fuerza impulsora para el desplazamiento de los iones y promueve o reduce su migración, eliminación o recuperación [137], [138].

La migración de los iones a través de las membranas (cargadas positiva o negativamente) permite su concentración selectiva, tal cualidad ofrece grandes ventajas respecto a otras tecnologías selectivas convencionales, como: alta eficiencia de separación de iones, adición de membranas funcionalizadas para eliminación selectividad, reducción de la formación de lodo, baja presión operativa debido al poco movimiento de líquidos entre las membranas no es necesario agregar productos químicos [139], [140]. La Figura V muestra un esquema de su funcionamiento.

Con los nuevos avances tecnológicos en membranas se ha podido realizar configuraciones a la celda de electrodialisis, que son las membranas bipolares [141]. Una membrana bipolar, esta compuesta por una capa de intercambio aniónico y una capa de intercambio

D. Doble capa electroquímica

La doble capa electroquímica ocurre con la interacción de un electrolito y la interfaz de un electrodo, habiendo aplicado una diferencia de potencial entre estos. Como idea general de este fenómeno se tiene la formación la capa Helmholtz (tendencia a ser uniforme y ordenada) y la capa difusa. Conocer estos conceptos son de vital importancia para esta investigación ya que se puede conocer el comportamiento iónico entre cada par de electrodos de la celda CDI.

1) Modelo de Helmholtz

Helmholtz fue el primero en desarrollar un modelo de doble capa electroquímica [144]; consideró el concepto de la separación de carga en la interfaz entre un electrodo metálico y una solución electrolítica en el cual se crea una carga neta σ_m en el electrodo creando una contracapa de iones en la solución con una cantidad en valor absoluto igual pero opuestamente cargada, las cargas positivas de cationes en la solución y las cargas negativas en el electrodo metálico separados por una distancia d (planos rígidos) que depende del radio iónico. El Plano Interior de Helmholtz (IHP) es ocupado por la posición de los dipolos del agua (cuya orientación depende de la carga del electrodo más próximo), mientras que el Plano Exterior de Helmholtz (OHP) está conformado, principalmente por los iones del electrolito (en la Figura VI por iones positivos solvatados).

En una región donde la densidad de carga (ρ) es nula, la ecuación de Poisson establece que:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial x} = cte \quad (2.1)$$

donde: φ es el potencial eléctrico (V), ρ es la densidad de carga volumétrica ($C \cdot m^{-3}$) y ε

es la permitividad eléctrica del medio ($C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$).

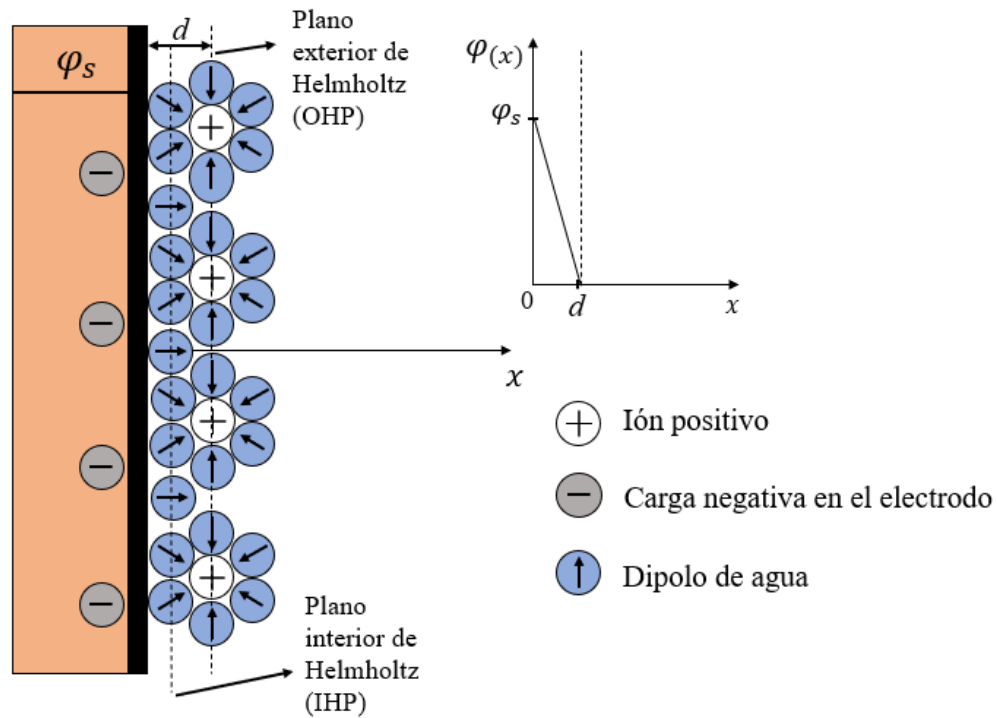


FIGURA VI. Modelo de Helmholtz donde se muestra la interacción de los iones solvatados en la interfaz electrodo/electrolito; también se observa la caída de potencial de forma lineal en el plano de Helmholtz. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se cambió la apariencia de los dipolos (colocados por flechas para indicar la orientación), los iones negativos por iones positivos y una adición de un gráfico representando la caída de potencial respecto a la posición en el eje x .

Como no existe cargas entre el electrodo y el plano de Helmholtz, el potencial eléctrico debe variar linealmente entre estas regiones (Ecuación 2.1), y sabiendo que en la superficie del electrodo ($x = 0$) el potencial eléctrico es máximo (φ_s) y en el plano de Helmholtz ($x = d$) es nulo, el potencial eléctrico puede ser expresado de la siguiente manera (Ecuación 2.2):

$$\varphi(x) = \varphi_e \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (2.2)$$

Teniendo la función del potencial, es posible calcular la densidad de carga superficial (σ) del electrodo con el Teorema de Gauss para una superficie plana.

$$\sigma = -\varepsilon \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} \Rightarrow \sigma = \frac{\varepsilon}{d} \varphi_s \quad (2.3)$$

Utilizando la ecuación (2.3) en la ecuación (2.2), obtenemos la densidad superficial de la carga en $x = 0$. Por lo que se introduce esta relación en la ecuación de Lippman (ecuación 2.4) [145]:

$$\int d\gamma = - \int \sigma d\varphi_s \Rightarrow \varphi = -\frac{\varepsilon}{2d} \varphi_s^2 + cte \quad (2.4)$$

donde: γ representa la tensión interfacial ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$). Para hallar la constante de integración, se toma la condición de que cuando el potencial sea nulo, la carga superficial debe ser nula. De esta manera, se obtiene el máximo de la curva electrocapilar (γ_{max}):

$$\gamma = \gamma_{max} - \frac{\varepsilon}{2d} \varepsilon_e^2 \quad (2.5)$$

Con la ecuación 2.5, se puede calcular la densidad de carga superficial y la capacitancia de la interfase, a una temperatura (T) y concentración del electrolito (μ) constantes:

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{T,\mu} = - \frac{d\gamma}{d\varphi_s} = \frac{\varepsilon}{d} \varphi_s \quad (2.6)$$

$$C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \right)_{T,\mu} = - \frac{d^2 \gamma}{d\varphi_s^2} = \frac{\varepsilon}{d}$$

De estos resultados podemos concluir, que en el modelo de Helmholtz-Perrin, la curva electrocapilar es cuadrática, la densidad de carga varía linealmente con el potencial y la capacitancia es constante, dependiendo de la separación entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz (d).

2) Modelo de Gouy-Chapman

El modelo de Gouy-Chapman, conocido como la de doble capa difusa, el cual no solo considera las fuerzas atractivas de los iones del electrolito y las cargas del electrodo, sino también se toman en cuenta la interacción entre los iones y la agitación térmica; por lo que ya se obtendría una estructura difusa (y no planos rígidos), donde la carga iónica se distribuye gradualmente desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución (Figura VII) [146], [147].

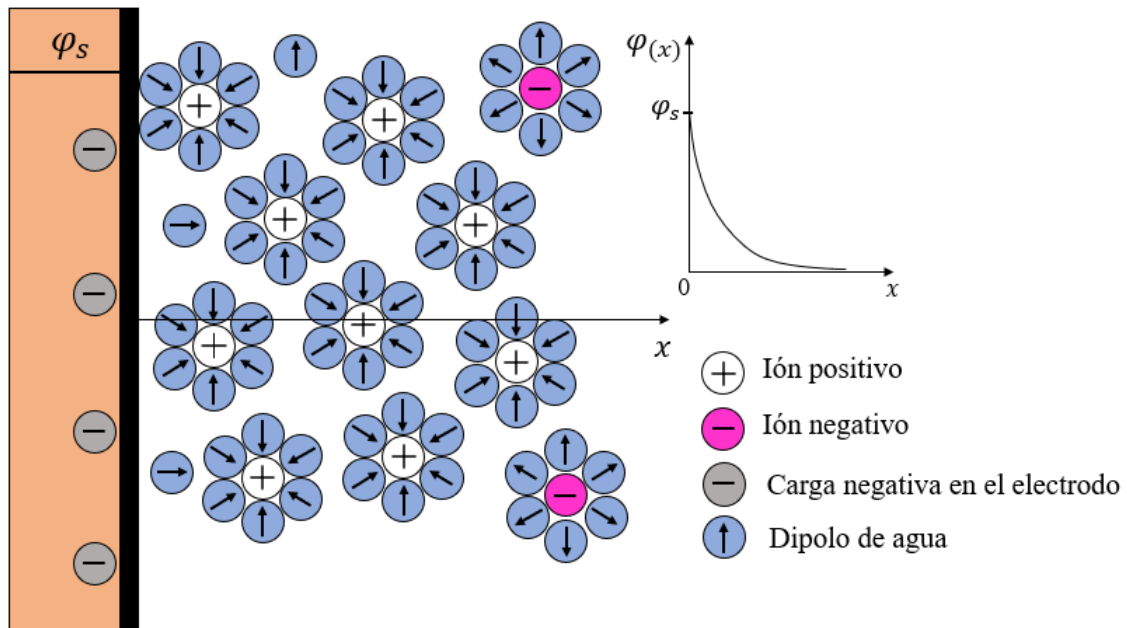


FIGURA VII. Modelo de Gouy-Chapman, donde muestra la capa difusa de iones solvatados; por lo que, la caída de potencial ocurre gradualmente. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se añadió algunos iones negativos solvatados, además de lo cambios ya mencionados en la Figura VI.

Al igual que en el modelo anterior, se requiere conocer la función del potencial eléctrico respecto a la distancia x ; por lo que se aplica la ecuación de Poisson, con la diferencia que la densidad de carga $\rho(x)$ ya no es nula, sino se distribuye gradualmente a lo largo del eje x :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon} , \quad \rho(x) = \sum_i n_i(x) z_i q_e \quad (2.7)$$

donde: z_i representa el número de valencia de la especie iónica i , q_e es la carga del electrón

y $n_i(x)$ es la concentración de la disolución. Como se muestra en la ecuación 2.7, la densidad de carga depende los factores mencionados; en el caso de la concentración de la disolución se conoce que disminuye su valor conforme se acerque al seno de la solución.

Para describir el sistema, cuando este llegue al equilibrio, se utilizará la distribución de Boltzmann, el cual relaciona la concentración respecto a la distancia ($n_i(x)$) y la concentración en el seno de la disolución (n_i^0) [148]:

$$\frac{n_i(x)}{n_i^0} = \exp\left(-\frac{E_i(x) - E_i(x \rightarrow \infty)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{z_i q_e \varphi(x) - z_i q_e \varphi(x \rightarrow \infty)}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

$$= \exp\left(-\frac{z_i q_e \varphi(x)}{k_B T}\right)$$

donde: $E_i(x)$ representa la energía potencial electrostática de la especie i en la posición x , k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Reemplazando la ecuación 2.7 en la ecuación 2.8, se tiene:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q_e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q_e \varphi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

donde: n_i^0 representa la concentración de la especie i en el seno de la disolución. Para resolver esta ecuación diferencial de segundo orden, se optó por la manera más sencilla, que es utilizando las series de Taylor para una función exponencial, por lo que se considera que $z_i q_e \varphi \ll k_B T$:

$$\exp\left(-\frac{z_i q_e \varphi}{k_B T}\right) = \left(1 - \frac{z_i q_e \varphi}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i q_e \varphi}{k_B T}\right)^2 - \dots\right) \approx 1 - \frac{z_i q_e \varphi}{k_B T} \quad (2.10)$$

Con esta aproximación la ecuación 2.9, se expresa:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q_e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_i^0 \left(1 - \frac{z_i q_e \varphi(x)}{k_B T}\right) = -\frac{q_e}{\varepsilon} \left[\sum_i z_i n_i^0 - \sum_i \frac{z_i^2 n_i^0 q_e \varphi(x)}{k_B T}\right] \quad (2.11)$$

Si se considera que en el seno de la disolución, la ecuación 2.11 debe ser igual a cero, entonces se tiene:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{q_e^2 \varphi(x)}{\varepsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_i^0 \quad (2.12)$$

Introduciendo la definición de fuerza iónica, $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 n_i^0$ y reemplazando los factores que acompañan al potencial eléctrico por X_D^2 :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{2I q_e^2 \varphi(x)}{\varepsilon k_B T} = \frac{\varphi(x)}{X_D^2}, \quad X_D = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2q_e I} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Como se observa, X_D depende de la concentración del electrolito, la temperatura y la constante dieléctrica del medio; ya que tiene dimensiones de longitud, se puede interpretar como el espesor efectivo de la capa iónica que se forma alrededor del electrodo. La solución de la ecuación 2.13 es una exponencial, donde para hallar la constante C , nos basta saber que en la superficie del electrodo ($x = 0$), el potencial eléctrico es φ_s :

$$\varphi(x) = C \exp\left(-\frac{x}{X_D}\right) \Rightarrow \varphi(x) = \varphi_s \exp\left(-\frac{x}{X_D}\right) \quad (2.14)$$

Con la función del potencial obtenida, se procede a determinar la densidad de carga superficial (ecuación 2.15, usando el Teorema de Gauss), integrar la ecuación de Lippmann, con la intención de obtener la tensión superficial en función del potencial (ecuación 2.16) y derivar la densidad de carga respecto al potencial para obtener la capacitancia (ecuación 2.17).

$$\sigma = -\varepsilon \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\varepsilon}{X_D} \varphi_s \quad (2.15)$$

$$\int d\gamma = - \int \sigma d\varphi_s \Rightarrow \varphi = -\frac{\varepsilon}{2X_D} \varphi_s^2 + cte \Rightarrow \gamma = \gamma_{max} - \frac{\varepsilon}{2X_D} \varphi_s^2 \quad (2.16)$$

$$C = \frac{d\sigma}{d\varphi_s} = \frac{\varepsilon}{X_D} \quad (2.17)$$

Comparando estos resultados con el modelo Helmholtz-Perrin, observamos que conduce a resultados similares (comportamiento de un condensador plano-paralelo, respecto a X_D , el cual depende de la naturaleza y concentración del electrolito); esto es debido a que se usó una aproximación de campo débil para hallar su solución. Para obtener un resultado acorde al modelo de Gouy-Chapman, se resuelve analíticamente considerando que en la disolución existe un único electrolito, en el que la carga del anión y catión son iguales ($|z_+| = |z_-| = z$), por lo que se tiene:

$$\sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q_e \varphi}{k_B T}\right) = z n^0 \left[\exp\left(-\frac{z q_e \varphi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{z q_e \varphi}{k_B T}\right) \right] = 2 z n^0 \sinh\left(\frac{z q_e \varphi}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Siguiendo los pasos pertinentes, se obtiene para la capacitancia:

$$C = \frac{\varepsilon}{X_D} \cosh\left(\frac{z q_e \varphi_s}{2 k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Cabe señalar que en el límite de campo bajo ($z q_e \varphi_s \ll k_B T$), la ecuación 2.19 coincide con la ecuación 2.17 ya que $\cosh(x) \approx 1$, si $x \ll 1$.

3) Modelo de Stern

En 1924 Stern, describió la teoría de la doble capa combinando los dos modelos anteriores, adaptando la capa rígida propuesta por Helmholtz, junto a la capa difusa de Gouy-Chapman; sin embargo, consideró a los iones con un tamaño finito [149] (Figura VIII). El potencial eléctrico caerá linealmente desde el valor del potencial del electrodo (φ_s en $x = 0$) hasta cierto valor en el plano de Helmholtz (φ_d en $x = d$), luego continuará cayendo hasta que el potencial sea cero ($x = \infty$), por lo que la descripción del potencial eléctrico

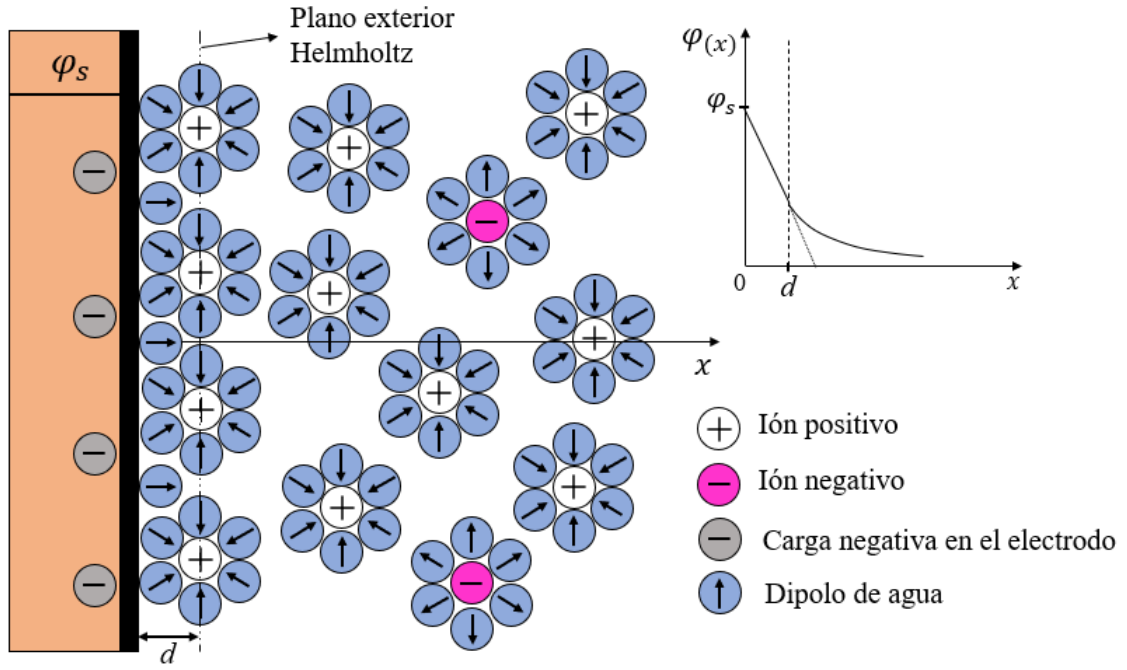


FIGURA VIII. Modelo de Stern, combina los modelos de la capa rígida (Helmholtz) y la capa difusa (Gouy-Chapman), considerando adicionalmente a los iones con un tamaño finito. Autor de la figura original: Dourado, André [7]. Se añadió algunos iones negativos solvatados, además de los cambios ya mencionados en la Figura VI.

vendría dada por:

$$\varphi(x) = \varphi_s + (\varphi_d - \varphi_s) \frac{x}{d}, \quad x < d \quad (2.20)$$

$$\varphi(x) = \varphi_s \exp\left(-\frac{x-d}{X_D}\right), \quad x \geq d$$

La capacitancia de la interfase de acuerdo al modelo de Stern (C_S) equivale a dos condensadores conectados en serie, la del modelo de Helmholtz-Perrin (C_{HP}) y el de Gouy-Chapman (C_{GC}).

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_{HP}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.21)$$

E. Óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico semiconductor tipo n del grupo II-VI, su naturaleza iónica de una amplia banda de energía 3,37 eV y energía de excitón de 60 meV, exhibe una absorción UV en el rango 200 – 350 nm y emisión en rango cercano al UV y en el rango visible 500 a 600 nm, su alta estabilidad térmica y mecánica a temperatura ambiente la hacen útil para su uso en electrónica, optoelectrónica y tecnología láser [150], [151]. Sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas hacen que se pueda utilizar como sensor, generador de energía y fotocatalizador en la producción de hidrógeno [152], [153]. La dureza, rigidez y cohesión piezoeléctrica que lo caracteriza, lo hacen importante en la industria cerámica y por su baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad lo convierten en un material de interés para la biomedicina y sistemas proecológicos [8], [154], [155], [156]. En la naturaleza se encuentra como el mineral llamado zincita, el cual suele tener un color de amarillo a rojo, esto es debido a que contiene cierta cantidad de manganeso o hierro (entre otros elementos); ya que, el ZnO puro es transparente e incoloro, debido a su gran banda prohibida [157].

El óxido de zinc posee una las mayores diversidades de estructuras de partículas entre todos los materiales conocidos; por lo que, es posible encontrarlo en nuevos materiales con aplicaciones potenciales en muchos campos de la nanotecnología [156]. Sus nanoestructuras se clasifican en tres categorías: unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Las nanoestructuras 1D son los que conforman la mayoría, que son los nanorods [158], agujas [159], hélices, resortes y anillos [160], cintas [161], tubos [162], cinturones [163], alambres [164] y peines [165], [156]. De las nanoestructuras 2D se obtiene: nanoplacas/nanoláminas y nanopellets [166], [167]. Los ejemplos de nanoestructuras 3D son: flores, diente de león, copo de nieve, erizos, etc [168], [169].

1) Estructura cristalina

Las estructuras cristalinas conocidas son sal de roca (estructura cúbica), blenda de zinc (estructura cúbica) y wurtzita (estructura hexagonal). A condiciones ambientales la estructura termodinámicamente más estable es la wurtzita, que pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ con los parámetros de red: $a = b = 0,32495 \text{ nm}$ y $c = 0,52069 \text{ nm}$ [170]. La relación $c/a = 1,602$ es cercana al valor ideal de $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ [157]. La estructura cúbica de blenda de zinc puede llegar a mantenerse estable llevando a cabo el crecimiento epitaxial de ZnO en sustratos cúbicos, mientras que la estructura sal de roca se estabiliza cuando se encuentra bajo presión [171]. En la Figura IX se observa cada una de las estructuras cristalinas mencionadas.

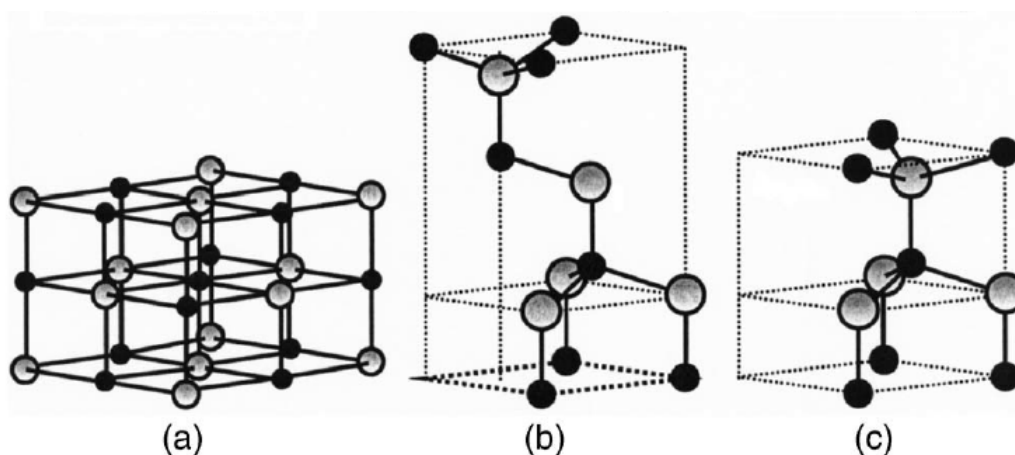


FIGURA IX. Representación de estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca (estructura cúbica), (b) blenda de zinc (estructura cúbica) y (c) wurtzita (estructura hexagonal). Las esferas grises y negras representan a los átomos de Zn y O, respectivamente [8].

La estructura hexagonal está formada por cationes Zn^{2+} rodeados por un tetraedro de cuatro aniones O^{2-} y viceversa; esta coordinación tetraédrica en ZnO presenta una estructura simétrica no central, lo que da como resultado propiedades como: piezoelectricidad y piroelectricidad [170]. La coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente sp^3 , pero estos materiales también poseen un carácter iónico sustancial que tiende a aumentar la

brecha de banda más allá de la esperada del enlace covalente [172]. La estructura wurtzita se crea a partir de dos subredes hexagonales entrelazadas (hcp) de catión y anión, cada una de las cuales consta de un tipo de átomo (Zn u O) desplazado uno con respecto al otro a lo largo del triple eje c [173], [174]. Las caras más comunes del cristal donde se observa el hábito de crecimiento, y asimismo, la forma de las nanopartículas del óxido de zinc son: $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$, $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ y $[0\ 0\ 0\ 1]$. Donde $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$ son las superficies más estables y $[0\ 0\ 0\ 1]$ son las que muestran la energía superficial más alta de los planos de índice bajo [155].

2) Propiedades físicas del óxido de zinc

En la Tabla I muestra una serie de parámetros físicos de ZnO; sin embargo, algunos de estos valores presentan cierta incertidumbre [175], [1]. Por ejemplo, no se tiene suficiente información de la movilidad de los huecos y la masa efectiva para ZnO tipo p. De igual manera, se muestra cierta dispersión en los valores de conductividad térmica debido a la influencia de defectos, como las dislocaciones [1].

3) Métodos de síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc

La obtención de ZnO depende del uso que se le quiera dar, por lo que se conoce dos tipos de crecimiento con diferentes métodos de síntesis, que son: el crecimiento en volumen (bulk) y el crecimiento epitaxial (capas finas) [176]. El crecimiento en volumen presenta monocristales de gran calidad y área específica, las técnicas de síntesis para llevarlo a cabo son: crecimiento por tratamiento hidrotermal, crecimiento en fase vapor y crecimiento por fusión [8]. El crecimiento epitaxial requiere de un sustrato (el diamante, el zafiro u óxidos conductores como: ITO y FTO), con la intención de que las capas finas policristalinas formadas conserven la orientación de este; las técnicas de síntesis son: deposición por láser pulsado (PLD), magnetron sputtering por radio frecuencia, técnica sol-gel, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), deposición química de vapor (CVD), deposición de vapor meta-

TABLA I
Propiedades físicas del óxido de zinc [1].

Propiedad	Valor
Parámetros de red (300 K)	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
a_0/c_0	1,602 (1,633 considerando una estructura hexagonal ideal)
u	0,345
Densidad	5,606 g/cm ³
Fase estable (300 K)	Wurtzita
Temperatura de fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0,6; 1,0 – 1,2
Coeficiente lineal de expansión (/ ^o C)	$\alpha_0 = 6,5 \times 10^{-6}$ $C_0 = 3,0 \times 10^{-6}$
Constante dieléctrica estática	8,656
Índice de refracción	2,008; 2,029
Ancho de banda prohibida	3,37 eV directa
Concentración intrínseca de portadores de carga	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energía de enlace de excitones	60 meV
Masa efectiva de electrón	0,24
Movilidad de Hall de electrones (300 K) para baja conductividad tipo n	200 cm ² /V s
Masa efectiva de huecos	0,59
Movilidad de Hall de huecos (300 K) para baja conductividad tipo p	5 – 50 cm ² /V s

lorgánica (MOCVD), deposición por baño químico (CBD), electrodeposición [8], [177], [178].

De todas las anteriores, se usó principalmente la síntesis hidrotermal para la obtención de nanorods de ZnO en forma de erizos.

La síntesis hidrotermal consiste en llevar a cabo una reacción heterogénea en un medio acuoso (si se realiza en otros medios líquidos como: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., adoptaría el nombre más general de síntesis solvotermal) y en un recipiente cerrado, por encima de su punto de ebullición [179]. Estas condiciones son necesarias para provocar la reacción de componentes poco solubles a condiciones

normales; sin embargo, para potenciar la disolución se pueden agregar mineralizadores básicos (carbonatos, hidróxidos), ácidos (nitríco, clorhídrico o sales amónicas), complejantes, etc [180], [181].

F. Desionización capacitiva

La desionización capacitiva es una tecnología dedicada a la desalinización y purificación de agua basada en la electrosorción (adsorción electrostática) de iones en la superficie de electrodos porosos. Esta tecnología llama poderosamente la atención debido a que opera con menos recursos energéticos, a comparación de otras tecnologías de purificación como la osmosis inversa o la destilación. En esta sección se presentan los fundamentos y aplicaciones de la CDI, empezando por su evolución histórica.

1) Historia

En la década de 1960, se dieron los orígenes de la desionización capacitiva, los grupos de investigación de Blair, Murphy et al. usaron carbonos porosos como electrodos para realizar el proceso de electrosorción de iones actuando en un electrolito. Estos trabajos, en su tiempo, recibieron el nombre de “desmineralización electroquímica” o “procesos de electroadsorción para desalinización del agua” [182].

Entre los años 1970 y 1990, Johnson et al. elaboró una visión moderna acerca de los procesos de desionización, que establece que la teoría de la “adsorción de iones modulada potencial”, similar a la teoría de la doble capa eléctrica (EDL), es la principal responsable de la eliminación de iones en el medio donde se trabaja [183], [184].

Johnson y Newman [185] también realizaron un modelo de electrodo poroso para analizar la adsorción de iones en los carbonos porosos y la dependencia del voltaje de carga, lo que dio a entender que la capacidad iónica del electrodo depende de la capacidad

eléctrica de la doble capa, el voltaje aplicado en la celda y el área de la superficie disponible.

Oren y Soffer plantearon la idea de “ciclos de bombeo paramétrico electroquímico de cuatro acciones” con el objetivo de obtener una separación más precisa entre el agua desionizada y el concentrado [186].

En 1990, Farmer et al. desarrolló materiales de aerogeles de carbono los cuales resultaron ser eficaces para la desionización del agua [187]. Cabe resaltar que en los últimos años no solo se han realizado avances en los materiales sino también en el diseño de dispositivos CDI, como el modo de operación del sistema y parámetros energéticos.

2) Principio de trabajo de una celda CDI

El funcionamiento de una celda CDI se basa en aplicar una diferencia de potencial entre estos dos electrodos porosos sumergidos en una disolución con iones; que al polarizarse, crea un campo eléctrico, haciendo que estos iones se desplacen a la superficie de cada electrodo (cationes se dirigen hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo), este proceso es denominado electrosorción [188]. Cuando la mayoría de los iones están ubicados en los electrodos, se produce la doble-capa electroquímica, con esto podemos decir que al realizar una CDI se produce un almacenamiento de energía y al mismo tiempo una desionización; lo que será muy útil al momento de realizar la etapa de descarga, también llamada regeneración, que permitiría recuperar dicha energía almacenada como si tratásemos con un supercondensador. En la Figura X se muestra el diseño de una celda CDI típica cuyo fluido pasa entre el espacio dejado por los electrodos [189].

Para el proceso de desorción (regeneración) de la celda, se detendrá el flujo de agua de alimentación y, a los pocos segundos, se invertirá la polaridad de los electrodos (otra opción también es reducir la diferencia de potencial a cero) permitiendo, el paso de agua destilada. Haciendo esto, se logra retirar los iones adheridos a los electrodos.

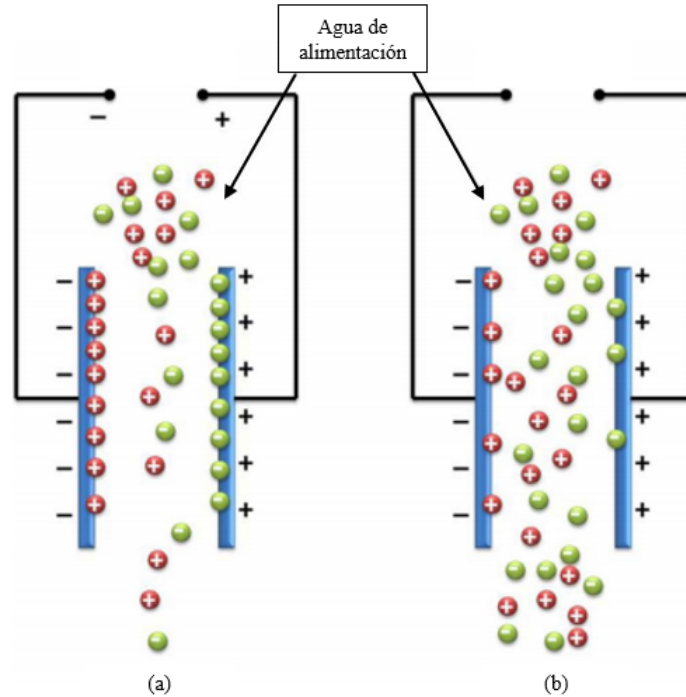


FIGURA X. Principio de funcionamiento de una celda CDI. En (a) se muestra la adsorción y en (b) se muestra la desorción, donde la diferencia de potencial es 0 V [9].

3) Geometrías de celdas CDI

En su modelo más simple se explicarán las geometrías de una celda CDI compuesta de dos electrodos. Estos electrodos tienen como sustrato el grafito y como material electroactivo, el carbón activado.

Primero se evalúa una celda CDI típica (Figura XIa), la cual está compuesta básicamente por: láminas de grafito (responsables del contacto y la transferencia de cargas), un par de electrodos conductores porosos (para la desionización) y materiales espaciadores (los cuales permitirán el paso del agua durante la operación de la celda CDI). Esta tesis utilizó este modelo de celda CDI típica.

Las dimensiones de cada electrodo, a escala laboratorio, está en el rango de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, el espesor del sustrato es de 1 mm y el espacio entre los electrodos (espesor del material espaciador) es de 2 mm, se usó jebe para este propósito, ya que se busca que el

agua no escape entre los electrodos cuando se está realizando la desionización, al hacer presión suficiente entre los electrodos y el jebe. El espesor teórico del material electroactivo con el que se trabajó fue de 300 μm .

La segunda geometría es de la celda CDI de flujo continuo (Figura XIb) es otro tipo de arquitectura utilizada por presentar una mayor capacidad de electrosorción, esta consiste en que la solución se traslada a través de los electrodos; lo que significa que la dirección de desplazamiento del fluido es paralela al campo eléctrico establecido por los electrodos. En esta clase de celda las especies iónicas se transportan directamente a los electrodos por el flujo en lugar de operar mediante mecanismo de difusión como en la celda típica, el cual puede conducir a una respuesta más rápida del sistema de desionización [190].

Los inconvenientes para esta celda es que son más susceptibles al ensuciamiento y requiere una elección más estricta del material que compondrá al electrodo. Los electrodos generalmente son hechos a polvo de carbón presurizado (utilizados para la celda CDI típica), para el tipo de celda de flujo continuo este material no sería útil ya que tienen tamaño de poros pequeños; y debido a esta arquitectura de celda donde la solución de alimentación, al desplazarse, presentará resistencia y fricción con los electrodos, lo que puede causar una disminución de la presión dentro del volumen limitado de la celda. Por tal motivo se requiere materiales cuyo tamaño de poros sean mayores a nanoescala, con el objetivo de ampliar su área de superficie específica; estos materiales son: aerogeles o tela de carbón activado [190].

4) Modos de operación de una celda CDI

Una vez realizadas las conexiones eléctricas en los electrodos de la celda CDI, se buscará establecer los modos de operación que se efectuarán al realizar la polarización de estos electrodos: voltaje o corriente constante.

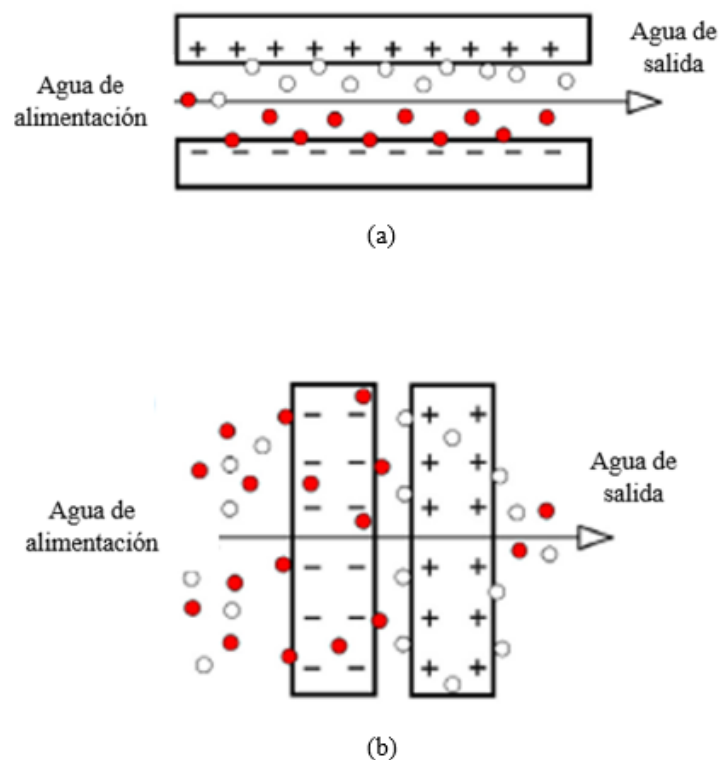


FIGURA XI. Se muestran dos geometrías importantes de celdas CDI. En Xla se muestra la celda típica, en la que el fluido pasa entre el espacio dejado por los electrodos, por lo que el campo eléctrico efectuado por la diferencia de potencial sería perpendicular al flujo, en Xlb el fluido pasa a través de los electrodos, y el campo eléctrico sería paralelo al flujo [10].

En el proceso de adsorción, si se trabaja con voltaje constante, el nivel de concentración iónica disminuirá hasta que llegué a la saturación del electrodo; sin embargo, este modo operativo puede no llegar a ser práctico para dispositivos reales que requieran agua dulce con composición constante a lo largo del tiempo. Para tal caso se trabajaría con el modo de operación de corriente constante.

Si se trabaja con voltaje constante en la desorción, se tendrá dos maneras de ejecutarla: desorción de cero voltios (ZVD) y desorción de voltaje inverso (RVD).

Realizar la operación RVD podría conllevar a que los iones adsorbidos se redirijan a su contraelectrodo, por lo que habría poca concentración iónica en la corriente efluente si el objetivo fuese liberar a los electrodos de la carga iónica cuando se haya finalizado la

adsorción; sin embargo, se puede comprobar experimentalmente que gracias al caudal con el que se lleva a cabo el proceso, los iones liberados tienen la posibilidad de salir de la celda antes de que sean adsorbidos por su contraelectrodo. De esta manera se puede obtener una mayor capacidad de adsorción de la celda CDI, una vez terminado el proceso por RVD, que si se hubiese realizado el proceso de desorción por ZVD, ya que muchos de los iones continuarían atrapados por la característica porosa que tienen estos electrodos [10]. En esta tesis se trabajó con el modo de operación a voltaje constante y RVD.

Si se trabaja con corriente constante para la desorción, se tendrá una concentración de flujo de salida estable a lo largo del tiempo, este valor de concentración se puede modificar cambiando la entrada de corriente. Este efecto se puede aprovechar con la presencia de una membrana iónica, el cual se ubica en el espacio entre los electrodos, y evitaría que en la etapa de desorción los iones adsorbidos no puedan alcanzar su contraelectrodo [191].

En la Figura XII se muestra que en el tiempo que demoraría un ciclo de operación ZVD, podría haber dos ciclos en una operación RVD, ya que en el segundo caso se aceleraría la etapa de desorción al invertir la polaridad de los electrodos.

5) Modos de circulación del fluido en serie y en batch

El modo de circulación del fluido de una celda CDI se puede realizar de dos maneras: el modo en serie y el modo en *batch*.

El modo en serie se caracteriza por tener dos contenedores, una donde se encuentra el agua a tratar, y la otra donde se almacena el agua saliente (como se muestra en la Figura XIIIa). Gracias a esta característica este tipo de modo es capaz de manejar más agua ya que la cantidad de solución en la alimentación no está limitada respecto al contenedor de precipitado (como se mencionó, se encuentran en espacios diferentes). En general, en este modo, la conductividad de la muestra irá disminuyendo (en el proceso de adsorción) con-

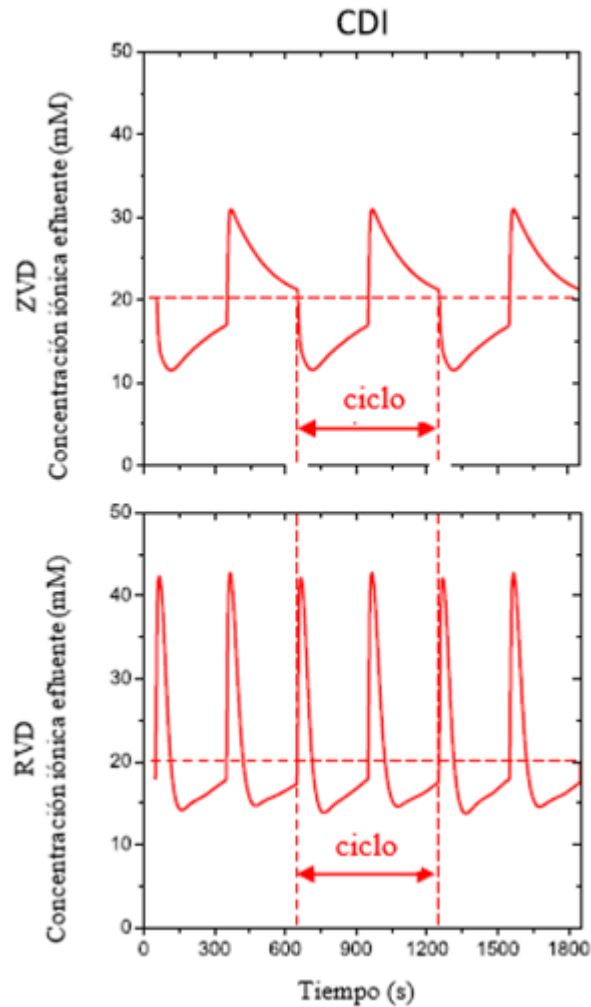


FIGURA XII. Se muestran ciclos completos de adsorción y desorción ZVD y RVD, donde se observa que la operación RVD realiza más ciclos de operación en menos tiempo, siendo más efectivo al momento de realizar la desionización capacitiva [10].

forme ocurre el proceso, llegando a un punto mínimo (saturación de la celda); tal que, si la polaridad de los electrodos se mantiene, estos ya no podrán adsorber más iones, por lo que se registrará un aumento de conductividad en el agua saliente. Si se busca aprovechar el máximo la capacidad de adsorción de la celda CDI es preferible usar el modo de operación en serie [192].

El modo de operación en *batch* (término que se refiere a un proceso por lotes, donde el fluido se trata en cantidades discretas en lugar de un flujo continuo) se caracteriza por el uso de un único contenedor, donde el agua entra y sale de la celda CDI. En este proceso,

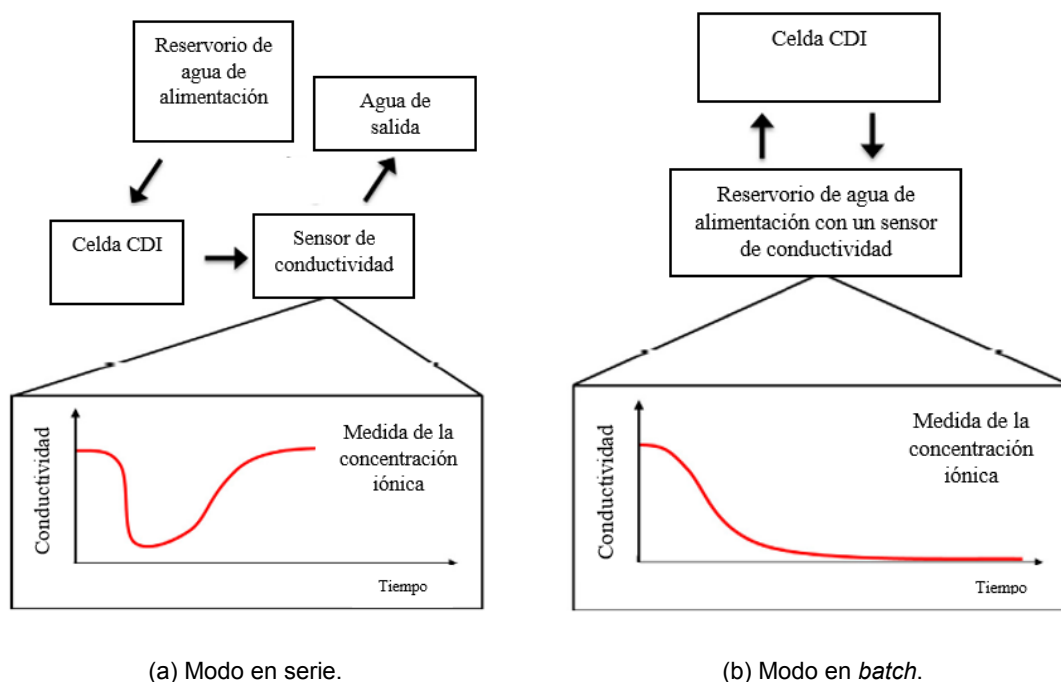


FIGURA XIII. En XIIIa se muestra un gráfico conductividad vs. tiempo del modo de flujo en serie donde se observa que cuando la conductividad llegue a un punto mínimo, este irá subiendo progresivamente hasta alcanzar el valor de conductividad inicial. En XIIIb se muestra un resultado del modo de flujo en *batch*, donde el contenedor de alimentación y de salida son uno solo; por lo que, conforme disminuya la conductividad en el flujo de salida, el flujo de entrada pasará por la celda con una conductividad menor, haciendo que tienda a un valor constante [10].

el tratamiento ocurre por volúmenes fijos, y tras finalizar cada ciclo, se realiza la desorción de sales antes de añadir un nuevo volumen de agua.

Durante la adsorción, la conductividad de la solución se mide en el mismo contenedor, registrando una disminución progresiva hasta estabilizarse cuando los electrodos se saturan. Este comportamiento depende de la concentración inicial y final del contenedor de alimentación [192] y se muestra en la Figura XIIIb.

6) Materiales de los electrodos

Los materiales de los electrodos deben cumplir el objetivo de maximizar la adsorción de iones de la disolución sin verse afectado en sobremedida al momento de realizar la carga y descarga (regeneración); esto se ve determinado por propiedades eléctricas y tex-

turales de los electrodos. Para ello identificamos dos partes esenciales en estos electrodos: el material electroactivo y el colector eléctrico.

El material electroactivo se encuentra en contacto con la disolución, el cual al activar el sistema, los iones se desplazarán hacia cada electrodo (dependiendo de su polaridad); su función es adsorber estos iones manteniéndose en la superficie formando la conocida doble-capa electroquímica. Por lo general, se usa materiales carbonosos para esta función en el electrodo, ya que se busca que contenga alta superficie específica ($1000 \sim 3500 \text{ m}^2/\text{g}$) y bajo nivel de conductividad eléctrica [189].

El colector eléctrico cumple la función de gestionar la energía eléctrica de la fuente a la parte activa, también son responsables de la polarización de los electrodos en los procesos de carga y descarga. Entre sus principales propiedades se debe encontrar alta conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión; los materiales más usados para tal objetivo es el titanio y grafito extruido comercial [193].

Es importante recalcar que al momento de escoger los materiales que conformaran los electrodos se debe considerar también el costo y la disponibilidad en la naturaleza. En el caso del carbón activado es utilizado por su bajo costo (0,6 \$/kg), y su alta disponibilidad, ya que se encuentra en derivados de fuentes naturales como: conchas, carbón, resinas, madera, incluso en plumas de aves [194].

En los últimos años se han utilizado otros materiales derivados del carbono, a parte del carbón activado (que fue utilizado mayormente en los años 1960 y 1970) para el desarrollo del material electroactivo como: carbonos mesoporosos ordenados, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono y grafeno; todas con una amplia gama de adsorción [195].

III. Técnicas de caracterización

La caracterización fisicoquímica debe llevarse a cabo para estudiar los efectos de la estructura y composición química del material sobre el rendimiento electroquímico, así se puede identificar las características del material con el que se trabaja. Con esto, es posible hacer mejoras al diseño y obtener un mejor rendimiento del sistema.

A. Difracción de rayos X (DRX)

Difracción de rayos X, técnica de caracterización que consiste en el análisis de estructuras cristalinas, se basa principalmente en la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por los átomos del material en cuestión. El material cristalino se comporta como una rejilla tridimensional de difracción ya que las longitudes de onda incidentes son del orden de angstroms, similares a las distancias interatómicas de las componentes de las redes cristalinas [12].

Lamas et al. [11], mostraron gráficos DRX de sólidos amorfos y cristalinos (Figura XIV). En el caso de sólidos amorfos, se ve un pico promedio máximo debido a la nula disposición periódica; mientras que para los sólidos cristalinos, se muestran varios picos DRX distintos debido a su disposición periódica [196].

La ley de Bragg expresa la condición necesaria para que exista interferencia constructiva de los rayos dispersados por ciertos planos cristalinos (como se observa en la Figura XV). La ecuación 3.1 expresa matemáticamente la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin 2\theta \quad (3.1)$$

donde: n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo entre

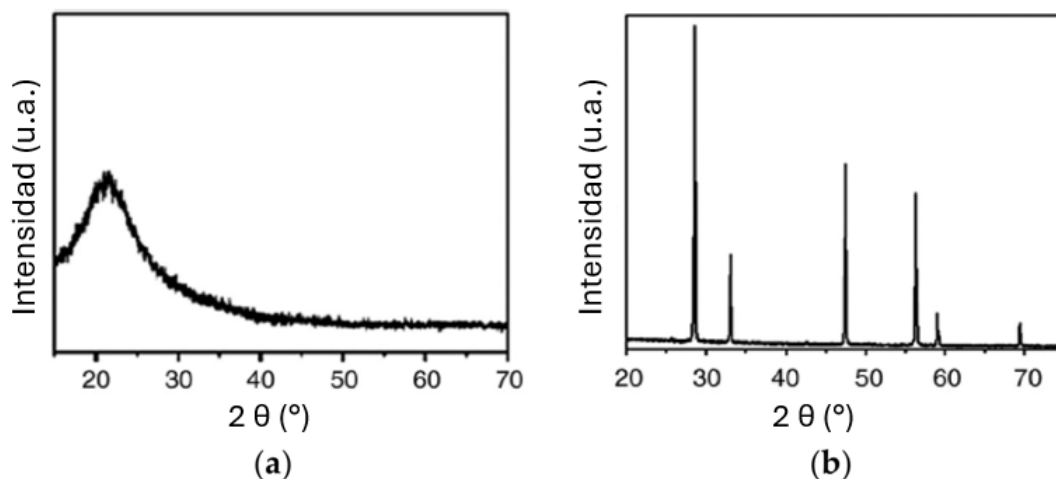


FIGURA XIV. Gráficos DRX de un sólido amorfo (a) y un sólido cristalino (b) [11].

los rayos incidentes y los planos de dispersión, d es la distancia entre los planos de la red cristalina de una misma familia $d = d(h, k, l)$ siendo h, k, l los índices de Miller que describen y definen la estructura cristalina [12].

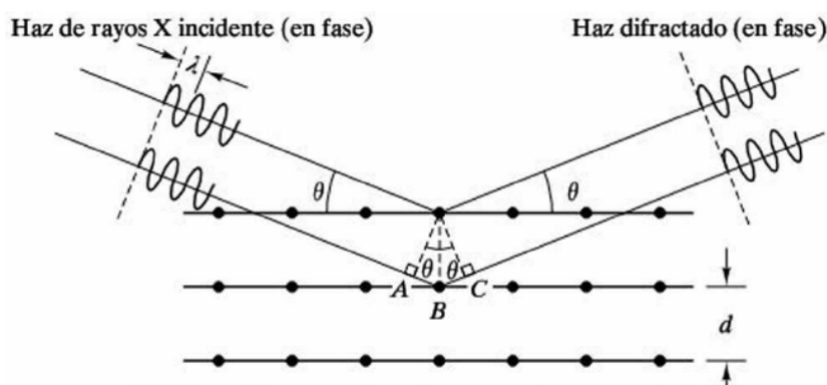


FIGURA XV. Dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos [12].

El laboratorio donde se trabajó cuenta con un DRX D8 ADVANCE de Bruker para el estudio estructural el cual cuenta con un ánodo de cobre. El rango de barrido para los estudios realizados fue de 5° a 80° .

B. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope*, SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superfi-

cie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que haya disponibles [13] (en la Figura XVI se aprecia de manera esquemática este proceso). Se utiliza electrones por la menor longitud de onda que posee cuando son acelerados, a diferencia de la luz visible que se utiliza como fuente de radiación en el microscopio óptico, obteniéndose una resolución de la imagen de decenas de nanómetros [13]. Gracias a esta característica es que el nivel de magnificación del SEM varía en el rango de 300 000x (en modelos estándar) hasta 1000 000x (en modelos modernos) [197] con una resolución de hasta 4 nm [198].

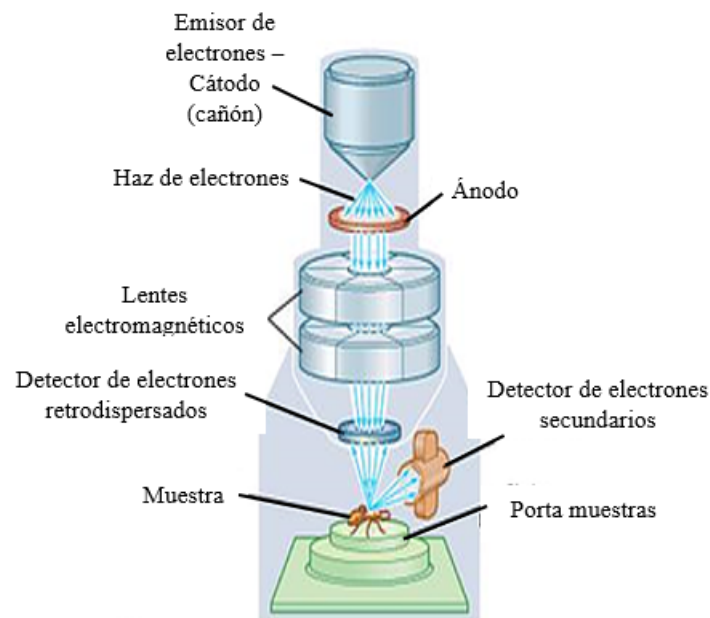


FIGURA XVI. Componentes del microscopio electrónico de barrido [13].

El haz de electrones se genera por efecto termoiónico a partir de un cátodo de wolframio o de hexaboruro de lantano. Los cátodos que se usan suelen ser de forma puntiaguda, esta forma favorece al incremento de intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Estos electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial que va desde 5 a 30 kV, el cual se irá modificando, dependiendo del material que se desea analizar (orgánico o inorgánico).

El SEM utiliza electrones secundarios como la señal principal para la observación de la muestra. Estos electrones secundarios surgen de la ionización de los átomos de la muestra provocada por el haz de electrones incidentes. Poseen una baja energía (20-50 eV), y por su naturaleza, son muy sensibles a la topografía de la muestra y adecuados para imágenes de gran detalle. Los electrones retrodispersados son los electrones del haz incidente que han sido dispersados de manera elástica por los átomos de la muestra. Su energía es cercana al de los electrones incidentes (10 – 30 keV). Se originan en zonas más profundas del volumen de interacción por lo que la resolución espacial de imágenes es muy mala. Pero por la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico, este modo de visualización permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Las zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodispersados y aparecen más brillantes en la imagen. También se pueden detectar rayos X (del cual se obtiene información cualitativa), rayos Auger y luz visible. En la Figura XVII se puede observar todos los tipos de electrones emitidos, además de los ya mencionados [14].

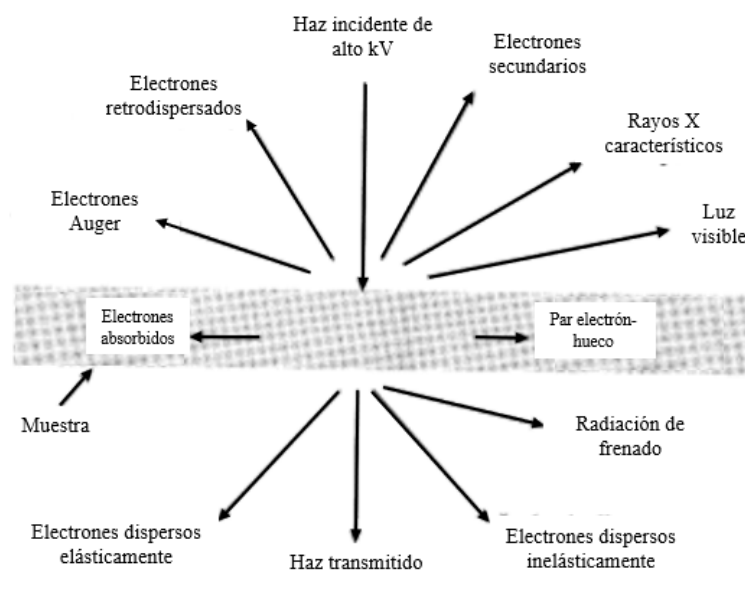


FIGURA XVII. Resultado de la interacción del haz de electrones incidentes con la muestra [14].

Cabe mencionar que el laboratorio cuenta con un SEM Carl Zeiss EVO MA10 con sonda EDS para el estudio morfológico y elemental de las muestras, siendo este el microscopio usado para la obtención de las micrografías obtenidas mostradas en las secciones posteriores.

C. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroanalítica importante y utilizada en muchas áreas de la química. Principalmente su aplicación radica en: estudio de procesos redox de reacciones electroquímicas entre iones y átomos superficiales de electrodos, con la intención de comprender los intermediarios de reacción y obtener estabilidad en los productos resultantes. También otorga información cualitativa sobre los mecanismos de reacción de los electrodos y sobre la transferencia de carga entre los iones del electrolito y electrones en la superficie del electrodo [199], [200], [16]. Por tales motivos, es una técnica importante para estudiar los mecanismos de almacenamiento de carga en el estudio del supercondensador, ya que las reacciones redox son de vital importancia para su funcionamiento [16]. El principio de funcionamiento de la voltamperometría cíclica consiste en contar con una celda electroquímica y tres electrodos (Figura XVIII), y hacer una variación de potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo, en dirección directa e inversa, con una velocidad de escaneo establecida (con ayuda de un potenciostato), mientras se observa el comportamiento de la corriente eléctrica [201].

La variación del potencial, entre el electrodo de trabajo y de referencia, se dará de manera lineal y cíclica; todo esto dentro de una ventana de potencial y midiendo la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (en la Figura XIX se muestra un circuito simplificado del proceso de la voltamperometría cíclica) [202]. Con lo anterior se puede decir que la voltamperometría cíclica es una medición electroquímica potenciodinámica, lo que quiere decir que el potencial del electrodo de trabajo aumenta y luego disminuye hasta

llegar a su valor inicial, tal ciclo puede repetirse muchas veces. La Figura XX, muestra una onda triangular, la cual indica la variación del potencial [16].

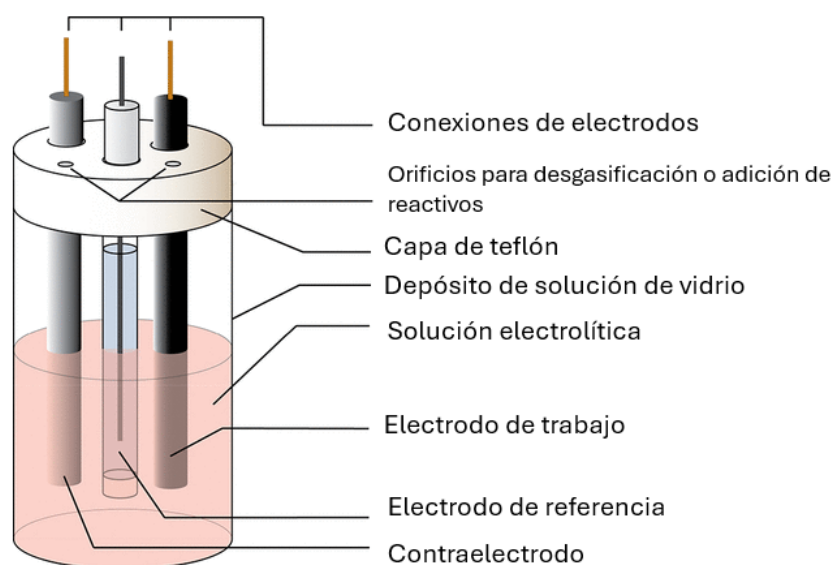


FIGURA XVIII. Configuración experimental para la realización de la voltamperometría cíclica. Los electrodos que lo conforman son: electrodo de trabajo (potencial positivo o negativo, según la reacción que se estudie), electrodo de referencia (su potencial se considera 0 V) y electrodo auxiliar o contraelectrodo (su función consiste en cerrar el circuito, y su potencial variará dependiendo del tipo de reacción que se estudie). Los tres electrodos están conectados a un potenciostato [15].

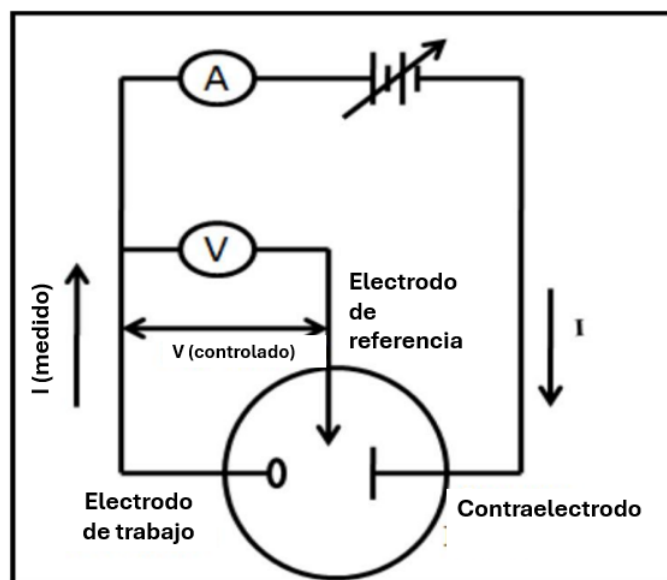


FIGURA XIX. Circuito simplificado para la voltamperometría cíclica [16].

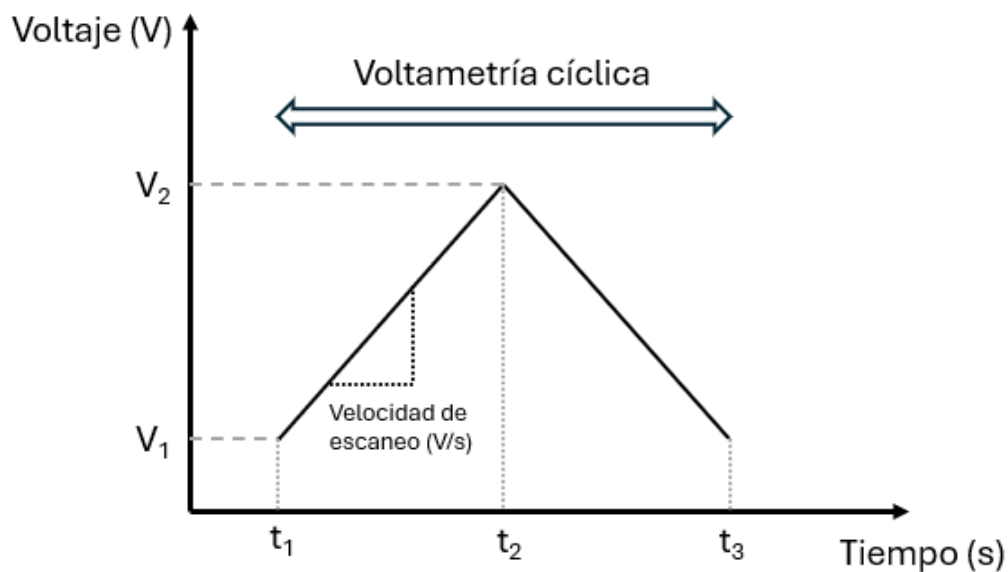


FIGURA XX. Variación del potencial respecto al tiempo para la voltamperometría cíclica. Se observa que se trata de una onda triangular [16].

En la primera fase (entre t_1 y t_2) el potencial aumenta, como consecuencia la corriente (catódica) también aumenta respecto al tiempo debido a la especie del analito, durante este periodo se produce la reducción. Cuando el potencial de reducción alcanza el tiempo t_2 , la corriente comienza a disminuir a medida que también lo hace la concentración del analito. Al empezar el barrido inverso (de t_2 a t_3), el analito reducido comienza a reoxidarse, generando una corriente (anódica) de polaridad opuesta a la anterior. El voltagrama cíclico mostrará los resultados de la operación de los electrodos en corriente vs. tiempo (Figura XXI), los cuales proporcionaran información sobre los potenciales redox y las velocidades de reacción electroquímica. El potencial barre desde V_1 a V_2 a una velocidad de escaneo determinada. Cabe mencionar que si el pico de oxidación y reducción serán mas similares si la reacción es un proceso reversible [16].

D. Método de Brunauer-Emmett-Teller

EL método de Brunauer-Emmett-Teller se basa en la teoría llamada con el mismo nombre (Teoría BET), que explica la adsorción de un gas en la superficie de un material

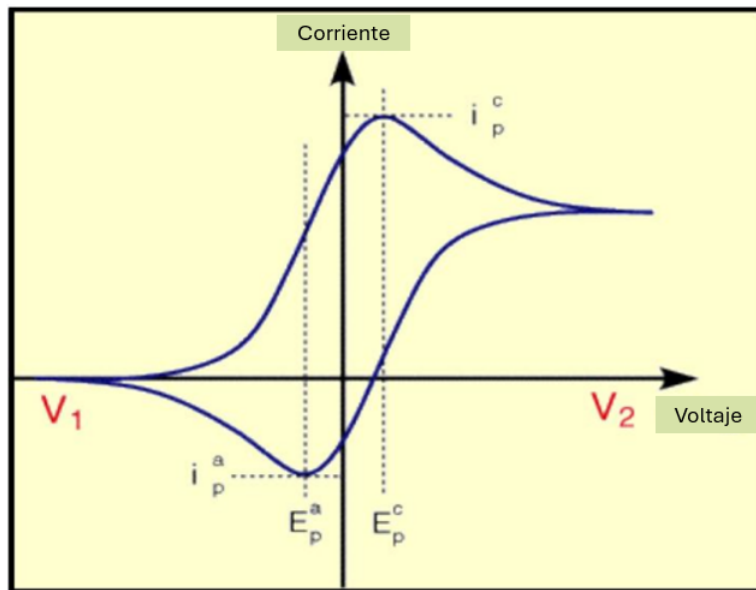


FIGURA XXI. Voltagrama cíclico típico. Se observa que la ventana de potencial es desde V_1 a V_2 [16].

escogido [203], [204], [205]. Tal adsorción puede ser física (relacionada con las fuerzas de Van der Waals) o química (resultado de reacción entre el gas y el sólido) [206], [207]; entonces, la cantidad de gas absorbido por el material adsorbente se puede correlacionar con su área superficial [208]. Para hacer el análisis, la Teoría BET se apoya en la Teoría de Langmuir, la cual supone que las moléculas de gas forman una monocapa cuando ocurre la adsorción (situación ideal), lo que significa que todas las moléculas están en contacto con la superficie del material adsorbente [209], [210].

Por otro lado, si se analiza la adsorción multicapa, esta nos dice que se forma más de una capa de moléculas de gas, por lo que no todas están en contacto en la superficie [211]; como consecuencia, se forma una interacción en fase de vapor entre moléculas de gas que conduciría a una potencial condensación a una fase líquida entre las moléculas adsorbidas por la superficie y las moléculas de gas que forman parte de la multicapa. El fenómeno de la adsorción multicapa ocurre cuando la temperatura de la superficie del adsorbente es inferior a la temperatura crítica de las moléculas de gas [212].

La teoría BET considera la presencia de la adsorción multicapa, pero todas estas se

encuentran en equilibrio, además que no interactúan entre sí); por lo que es factible utilizar la ecuación de Langmuir para cada capa. Los resultados en la siguiente ecuación describen la isoterma [213]:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{C} \left(\frac{P/P_0}{V_m} \right), \quad (3.2)$$

donde V es el volumen adsorbido a una presión P y una temperatura absoluta T ; P_0 es la presión de vapor del gas a la temperatura T ; V_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie está cubierta con una monocapa [214]. La constante C está relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la monocapa. Gracias a este parámetro se obtienen las isothermas BET.

Las isothermas BET (Figura XXII) se clasifican en:

- Isotherma reversible tipo I, común en los sólidos microporos, posee dos patrones. El tipo I(a) se obtiene cuando el ancho de los microporos es inferior a 1nm. El tipo I(b) se muestra cuando existen microporos más anchos ($< \approx 2,5$ nm).
- Isotherma reversible tipo II, corresponde a materiales macroporosos o no porosos. El punto B de la isoterma (Figura XXII) está relacionado con la cobertura de la monocapa y el comienzo de la adsorción multicapa.
- Isotherma tipo III, se observa cuando la interacción entre el adsorbente y el adsorbato son débiles, por lo que, no proporciona información sobre la cobertura y formación de la monocapa.
- Isotherma tipo IV, posee dos patrones relaciones con el ancho de los poros. Si el tamaño del ancho es mayor que del ancho critico de la superficie, se obtendrá un tipo IV(a). Por otro lado, si es menor, se obtendrá un tipo IV(b), común en mesoporos.
- Isotherma tipo V, presente en rangos de P/P_0 muy bajos, es muy parecido a la isoterma

tipo III; la causa de esto se atribuye a las débiles interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Al observar una presión relativa mayor, se observa una histéresis como en el caso de un tipo IV(a).

- Isoterma tipo VI, se observa en la adsorción multicapa de materiales no porosos y uniformes. La forma escalonada de la isoterma depende del material, el gas y la temperatura.

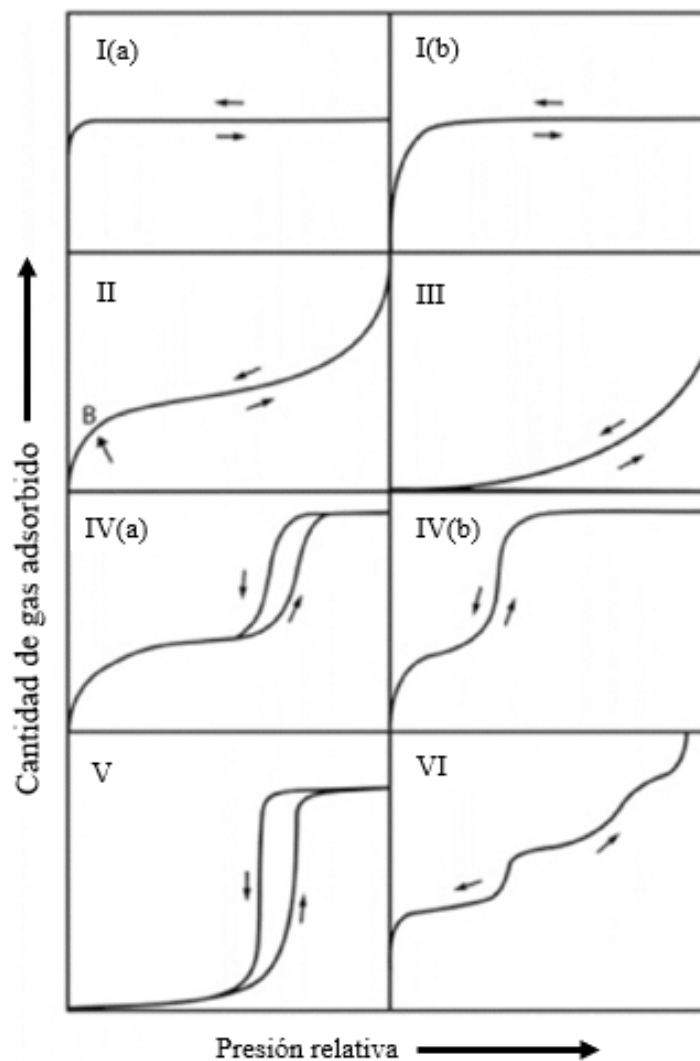


FIGURA XXII. Isothermas BET [17].

Para calcular el área específica de una superficie, usando la teoría BET, en la gráfica ($V(1-P/P_0)$ vs. P/P_0); se selecciona un rango lineal de la gráfica que posea un coeficiente de regresión alto (por lo general se utiliza el rango de presión estándar de 0,05 a 0,30

[213], [215], [216]). Rouquerol et al. [217], [218] recomienda cuatro criterios para el rango de presión adecuado:

- 1). El rango de presión seleccionado debe incrementar de manera monótona con $V(1-P/P_0)$ en función de P/P_0 .
- 2). El parámetro C , obtenido de la regresión lineal, debe ser mayor a cero.
- 3). El volumen de gas adsorbido cuando existe la monocapa (V_m), debe corresponder a una presión relativa dentro del rango de presión seleccionado.
- 4). La presión relativa calculada para la formación de la monocapa ($1/\sqrt{C} + 1$), debe ser igual que el obtenido en el inciso 3 (con una tolerancia de 20 % [215]).

Una vez obtenida V_m de la ecuación BET, el área específica (a_s), se calcula ya teniendo el área promedio de σ_m (área de sección transversal molecular); y la introducimos en la siguiente ecuación:

$$a_s = V_m \times L \times \sigma_m / m \quad (3.3)$$

donde L es la constante de Avogadro y m es la masa del adsorbente.

E. Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía

La espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS o también llamada EDX o EDXS) es una técnica no destructiva basada en la detección de rayos X, los cuales reconoce para describir la composición elemental del material analizado [219]. Los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) modernos permiten la caracterización química de muestras mediante EDS con alta resolución espacial y tasas de recuento, en poco tiempo. También ha resultado una gran herramienta para los microscopios electrónicos de barrido (SEM), lo que permite operar a bajo voltaje de aceleración manteniendo el volumen

analítico pequeño [18]. Es importante hacer mención a los trabajos pioneros de Raymond Castaing, quien desarrollo el microscopio electrónico de haz estático y otorgó los principios para el microanálisis de rayos X, y Fitzgerald et al. quienes desarrollaron el primer detector de silicio derivado de litio “Si(Li)” para la medición de fotones de rayos X de diversas energías [220], [221].

El principio de funcionamiento se basa en la detección de la generación de rayos X en el microscopio electrónico tras un bombardeo de electrones de alta energía. El haz de electrones primarios (con energía E_0) interactúan con los átomos de la muestra de diversas formas: con interacción elástica o inelástica (transfiriendo energía a la muestra) y sin interacción. Sin embargo, la interacción inelástica conduce a la formación de electrones secundarios ($E < 50$ eV) o electrones Auger ($50 \text{ eV} < E < 3 \text{ keV}$), emisión de radiación en forma de luz visible, rayo X característicos o rayos X bremsstrahlung, excitación de plasmones ($5 \text{ eV} < E < 30 \text{ eV}$) o aumento de la temperatura de la muestra por excitación de fonones ($E \sim \text{meV}$) [18].

Si un átomo de la muestra se ioniza, se forma un hueco entre el núcleo y la capa; este espacio se llena luego con un electrón de la capa superior y se libera la energía de enlace. Tal energía causa la emisión de los rayos X característicos, pero también podría transferirse a los electrones Auger [222], [223].

Los rayos X característicos son nombrados dependiendo de la capa donde se generó el hueco (K, L, M, etc.) y la capa de donde el electrón proviene para llenar el hueco (α , β , etc.). Cuando los electrones regresan de capas de un número cuántico primario (n) alto, los cuales están divididos en subcapas, se producen muchas líneas de rayos X (debido a la regla de transición), que se representan como las líneas K (Figura XXIII).

Las transiciones L y M tienen más posibilidades de aparecer, sin embargo, solo unas pocas logran ser avistadas y ser importantes para EDS, ya que comúnmente están super-

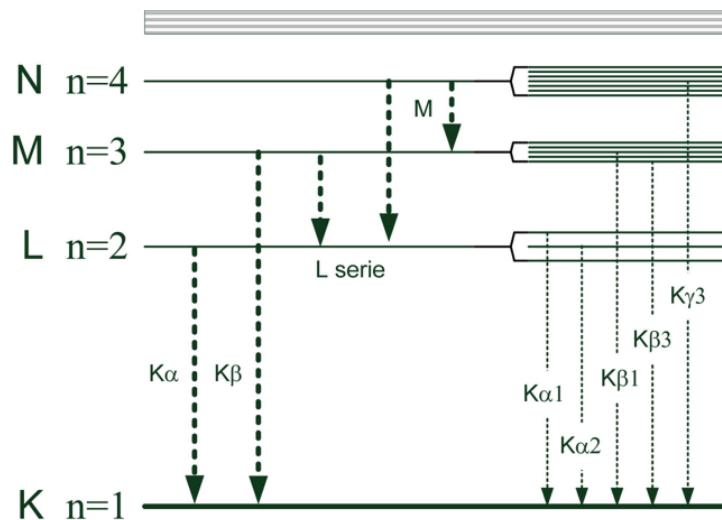


FIGURA XXIII. Nomenclatura de las líneas de rayos X, respecto a su origen [18].

puestas en otras líneas, o se encuentran muy cerca entre sí, haciéndolos ver como un solo pico. Para un número atómico mayor a $Z = 10$, se podrán detectar líneas K divididas en líneas K_{α} y K_{β} , para mayores de $Z = 20$, las líneas L y por encima de $Z = 40$ surgen las líneas M en la región de baja energía. La Figura XXIV muestra un espectro EDS típico que muestra los picos de rayos X de las transiciones K, L y M.

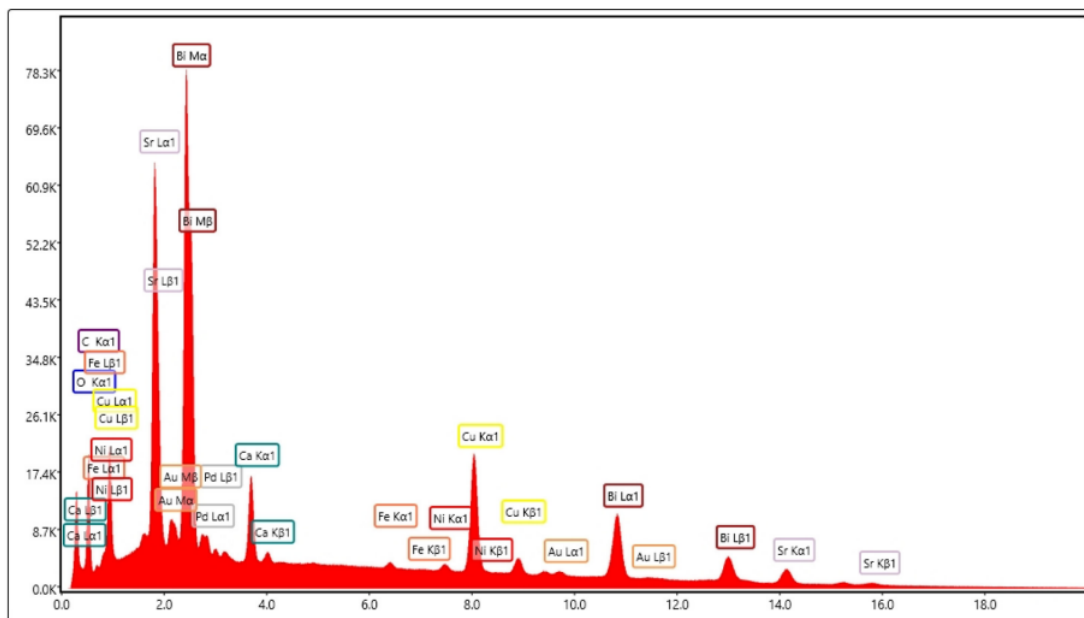


FIGURA XXIV. Espectro EDS típico obtenido de un SEM [18].

Según la ley de Moseley [224], la energía de los rayos X K_{α} es proporcional a

$(Z - 1)^2$. Lo que significa que, para ionizar un átomo de la muestra, se le debe transferir una energía mayor que la energía de rayos X que le corresponda. En un TEM con una tensión de aceleración de $E_0 = 200$ kV, no habría tal problema; pero, en un SEM con una energía de haz $E_0 < 30$ kV, se necesita una sobrecarga de voltaje en el rango de 1,5 a 3,0 V para la excitación de una línea de rayos X específica con energía E_c (energía de ionización para una línea en particular).

Las transiciones de electrones permitidas entre los agujeros del núcleo y las capas no son similares; es decir, llenar un espacio de la capa K desde la capa L (K_α) es diez veces más probable que sea llenado desde la capa M (K_β). Significa que las familias de rayos X (K, L, M) muestran una distribución de intensidad típica, por lo que, si se observa una línea K_α en el espectro también debe verse una línea K_β) [18].

En conclusión, el análisis EDS puede ser cualitativo o semicuantitativo, y nos da información sobre la distribución espacial de los componentes, mediante técnicas de mapeo [219].

F. Expresiones matemáticas para evaluar el rendimiento del CDI

Es necesario evaluar el rendimiento de los electrodos y de la celda en su totalidad para conocer las capacidades de esta. Por ello, se plantearon seis ecuaciones matemáticas que manifiestan las fortalezas y/o debilidades de la celda CDI y sus componentes: capacitancia específica (C_S), capacidad de adsorción de la sal (SAC), tasa de adsorción de la sal (ASAR), masa de soluto removida en un ciclo (N_{eff}), eficiencia de remoción de sal (η_d) y consumo de energía específico (SEC).

1) Capacitancia específica de los electrodos (C_S)

La capacitancia específica (F/g) se define como la capacidad de la celda o del electrodo de almacenar carga. Al efectuar el proceso de voltamperometría cíclica con ayuda de un potenciostato estableciendo una ventana de potencial y una velocidad de escaneo específica (v), se obtendrán gráficas cuya área encerrada será de interés; ya que se trata de la integral mostrada en la ecuación 3.4 [225]:

$$C_S = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)}{2(E_2 - E_1)m_{act}v} dE \quad (3.4)$$

donde: C_S (F/g) es la capacitancia específica, E_1 y E_2 (V) son el potencial inicial y el potencial final, m_{act} (g) es la masa del material electroactivo, v (V/s) es el potencial de recorrido, $i(E)dE$ es el área de la curva de voltamperometría cíclica (CV).

La capacitancia específica representa la capacidad del electrodo para retener cargas por cada unidad de voltaje, característica de suma importancia para conocer la diferencia de potencial con la que se debe trabajar.

2) Capacidad de adsorción de sal (SAC)

Se define como la capacidad que tiene el electrodo de poder retener cierta cantidad de iones por unidad de masa del electrodo (mg/g). Si se busca obtener la capacidad máxima de adsorción de sal, se calculará a partir de la ecuación 3.5 utilizado cuando la concentración del efluente ya no presenta variaciones, matemáticamente se expresa de la siguiente manera [226]:

$$SAC = \frac{(C_0 - C_{sat})}{m_{act}} V_D \quad (3.5)$$

donde: C_0 (mg/L) es la concentración de la solución al inicio, C_{sat} (mg/L) es la concentración del agua de salida cuando ocurre la saturación (equilibrio) de la celda, V_D (L) es el volumen

de electrolito que pasa a través de la celda hasta el momento que alcance la saturación y m_{act} (g) es la masa electroactiva total de los electrodos que componen la celda.

3) Tasa de adsorción de sal (ASAR)

Este parámetro determina la tasa o ratio de adsorción de sal en una unidad de tiempo ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) y puede definirse tanto para el ciclo de solo adsorción (ciclo de carga) y/o también para el ciclo completo (carga/descarga). Puede ser calculado mediante [227]:

$$\text{ASAR} = \frac{\text{SAC}}{\Delta t} = \frac{(C_0 - C_{sat})}{m_{act} \Delta t} V_D \quad (3.6)$$

donde: SAC es la capacidad de adsorción de sal (mg/g) y Δt es el tiempo en el cual concluye la etapa de adsorción (s).

4) Masa de soluto removido en un ciclo (N_{eff})

Este parámetro determina el valor de la cantidad de adsorbato promedio (mg) que pueden retener los electrodos en un ciclo durante el proceso de desionización, matemáticamente se puede expresar de la siguiente manera [2]:

$$N_{eff} = \int_0^{t_{sat}} Q[C_0 - C(t)]dt \quad (3.7)$$

donde: Q (mL/s) es el caudal, C_0 (mg/L) es la concentración inicial, $C(t)$ (mg/L) es la concentración variable y t_{sat} (s) es el tiempo de saturación del electrodo, que representa el tiempo de duración de cada ciclo CDI.

5) Eficiencia de remoción de sal (n_d)

Determina el valor de la eficiencia del sistema expresado en porcentaje, cuando se remueve los iones de una solución electrolítica durante un ciclo, matemáticamente se puede

expresar en porcentaje de la siguiente manera [228]:

$$n_d = \int_0^{t_{sat}} \frac{[C_0 - C(t)]dt}{C_0 \cdot t_{sat}} \times 100 \% = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times 100 \% \quad (3.8)$$

donde: C_0 (mg/L) es la concentración inicial, $C(t)$ (mg/L) es la concentración variable en el tiempo t y t_{sat} (s) es el tiempo de saturación del electrodo, A_1 y A_2 son las regiones que se muestran en la Figura XXV; donde la región A_1 representa a la masa iónica removida y $A_1 + A_2$ representa la masa iónica en la solución si no estuviera presente la celda CDI.

6) Consumo energético específico (SEC)

Representa la cantidad de energía consumida por unidad de volumen (Wh/m³) de la celda CDI, se calcula por la siguiente ecuación [2]:

$$SEC = \frac{1}{V_D} \int_0^{t_{sat}} V_{cell}(t) \cdot i(t) dt \quad (3.9)$$

donde: $V_D = Q \times t_{sat}$, es el volumen de agua (m³) que pasa por la celda CDI hasta el momento de su saturación (t_{sat}), V_{cell} (V) es el voltaje aplicado a la celda, $i(t)$ (A) es la intensidad de corriente que pasa por la celda.

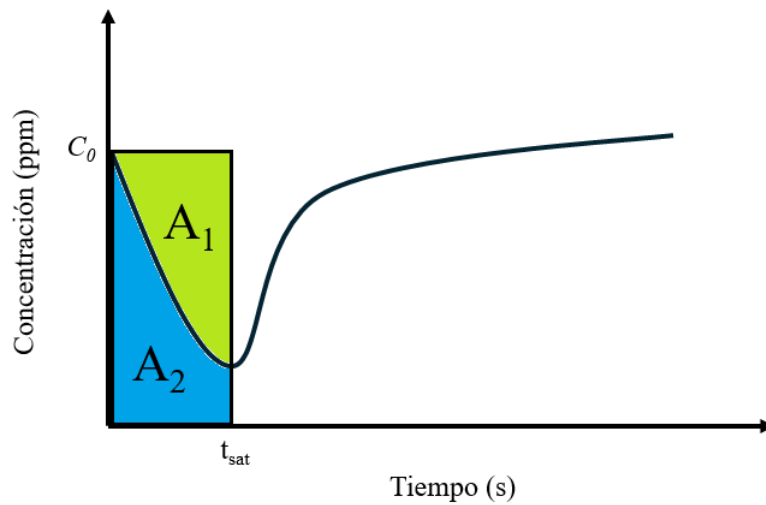


FIGURA XXV. Curva característica de la etapa de adsorción durante el proceso de desionización.

IV. Procedimiento experimental

A. Fabricación de los electrodos con material electroactivo CA/ZnO

En esta sección se explorará los componentes necesarios para el desarrollo de la suspensión de CA/ZnO, la que posteriormente será aplicada en forma de película gruesa sobre un sustrato (grafito) tal que al aplicarle un proceso térmico se tendría el electrodo CA/ZnO listo para ser añadido a la celda CDI.

1) Sustrato: grafito extruido

Se escogió el grafito extruido como colector eléctrico por su alta conductividad y tener un precio relativamente barato ($\sim$ US \$37/m²). Al momento de obtenerlo, se tenía una plancha de grafito extruido de 5 m² y 1 mm de espesor; el cual fue cortado en placas de forma cuadrada de 14 $\times$ 14 cm² (Figura XXVI). Posteriormente, se dibujó en el centro un cuadrado de 10 $\times$ 10 cm² y se lijó esa zona suavemente (esta área será donde se deposite el material electroactivo). Finalmente, se hace un agujero en la parte superior central de 1 cm de diámetro, este agujero es necesario ya que es por donde pasará el agua.

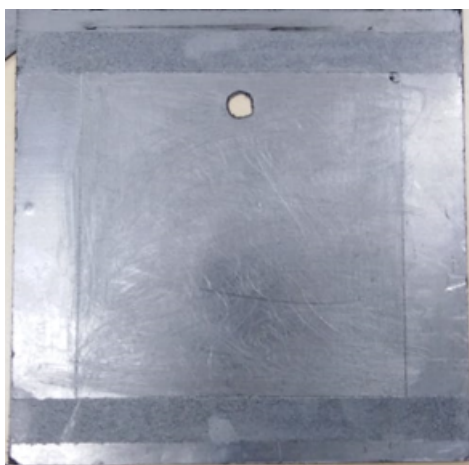


FIGURA XXVI. Placa de grafito extruido con un área de 14 $\times$ 14 cm², servirá como colector eléctrico en la celda CDI.

2) Preparación de suspensión de carbón activado

La suspensión de carbón activado (Figura XXVII) fue realizada con la siguiente proporción de masas: 45 g de carbón activado (CAS 7440-44-0 M 12,01 – Sigma-Aldrich Co), 9 g de alcohol de polivinilo (CAS 9002-89-5 Mowiol 10 – 98 / Mw 61,000 – Sigma-Aldrich Co) y 15 g de ácido glutámico (CAS 110-94-1 Mw 132,11 – Merck) y 150 mL de agua destilada.



FIGURA XXVII. Suspensión de carbón activado. Para desarrollarlo se usó: 45 g de carbón activado, 9 g de alcohol de polivinilo, 15 g de ácido glutámico y 150 mL de agua destilada.

La preparación consiste en agregar 9 g de alcohol de polivinilo sobre los 150 mL de agua destilada a una agitación de 600 rpm y con una temperatura de 90 °C. Se detendrá la agitación cuando se observe homogeneidad en el líquido resultante, esto ocurre aproximadamente con una hora de agitación. Cuando se termine ese proceso, debemos enfriar el líquido por un tiempo (~ 40 °C) para facilitar la manipulación del vaso de precipitado. Se debe tener listo el polvo de carbón activado (45 g) en un vaso de precipitado, para después verterlo, lentamente, con una cuchara espátula metálica hacia la solución de alcohol de polivinilo. Finalmente, se agrega 15 g de ácido glutámico y se deja agitando por cuatro (04)

horas adicionales a temperatura ambiente. Es relevante indicar que el alcohol de polivinilo actúa como aglutinante y el ácido glutárico, como reticulante.

3) Síntesis de óxido de zinc

La síntesis de óxido de zinc (ZnO), se realizó mediante el método hidrotermal. Los reactivos precursores que se emplearon, son: hidróxido de sodio NaOH (CAS 1310-73-2 Pellets - Merck) y nitrato de zinc hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS 10196-18-6 Cristalizado $\geq 99\%$ kt – Sigma-Aldrich Co).

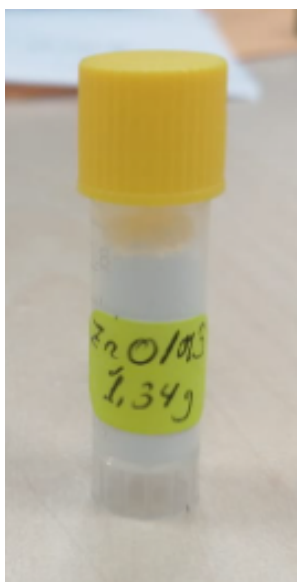


FIGURA XXVIII. Tras la síntesis hidrotermal se obtuvo 1,34 g de polvo de ZnO.

El preparación consiste en mezclar una solución de NaOH 2,1 M y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,15 M con un valor igual en volumen de solvente (500 mL de agua ultrapura). La mezcla debe realizarse vertiendo la solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre la de NaOH, cuidadosamente con una bagueta, tal que la apariencia final de la solución total sea transparente; luego se debe agitar por siete (07) horas entre 800 y 1000 rpm. Después, se coloca dentro de un horno a 90 °C por una (01) hora, con el objetivo de presenciar el precipitado de las nanopartículas de ZnO. Para culminar, con ayuda de un papel filtro, se separa las nanopartículas de ZnO de la solución y la dejamos secar a 50 °C en el horno por una (01) hora para luego

someterlo a molienda.

B. Suspensión de carbón activado y óxido de zinc (CA/ZnO)

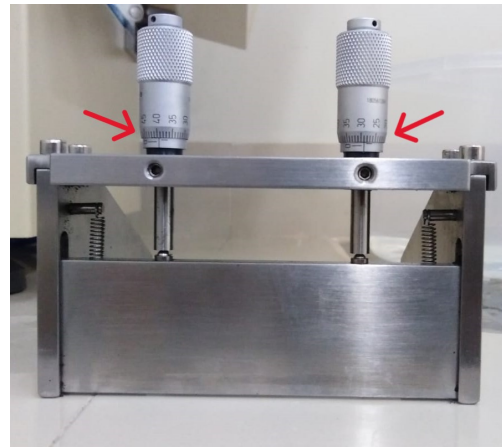
En el momento que se tenga listo la suspensión de carbón activado y el polvo de óxido de zinc, se procede a mezclarlos; sin embargo, se debe tener en cuenta que dadas las masas precursoras para la realización de la suspensión de carbón activado, se debe tener 6 g de ZnO por cada 45 g de CA, y así poder realizar la mezcla y obtener una suspensión de CA/ZnO con la proporción de masas deseada. Cabe mencionar que al culminar el vertimiento del ZnO, la suspensión final se torna más espesa, por lo que con la ayuda de una bagueta se agita por varios minutos hasta que la suspensión recupere su fluidez.

1) Recubrimiento sobre el sustrato de grafito

Para esta actividad se usó el Recubridor de película gruesa MSK-AFA-IIID (Figura XXIX), donde se colocó una placa de grafito ya recortada (área: $14 \times 14 \text{ cm}^2$). Primero, se configura los micrómetros (Figura XXIXb) incorporados en el aplicador para obtener el espesor de película deseada. Después, se coloca la placa de grafito y se deposita la suspensión de CA/ZnO sobre este con ayuda de una pipeta de plástico. Terminado el proceso, se lleva al horno y se calienta a 60°C para favorecer su adhesión al sustrato. Cuando se culminó con el recubrimiento de diez electrodos, se llevaron todos a una mufla configurada a una temperatura de 150°C , esto se hace para evaporar toda la humedad contenida. El último paso consiste en garantizar la calidad del electrodo (Figura XXX), para ello, se rocía agua para verificar si existe desprendimiento; si no se observa aquello, se puede decir que el electrodo está en buenas condiciones para ser incorporado en la celda CDI.



(a) Recubridor de película gruesa.



(b) Micrómetro del aplicador.

FIGURA XXIX. (a) Recubridor de Película Gruesa MSK-AFA-IIID, consta con un horno que puede alcanzar los 120 °C y (b) un aplicador, el cual cuenta con una par de micrómetros y así obtener el espesor de película gruesa deseada. La superficie donde se colocan los sustratos posee pequeñas cavidades que permite la adhesión por medio de un sistema de bomba de vacío.

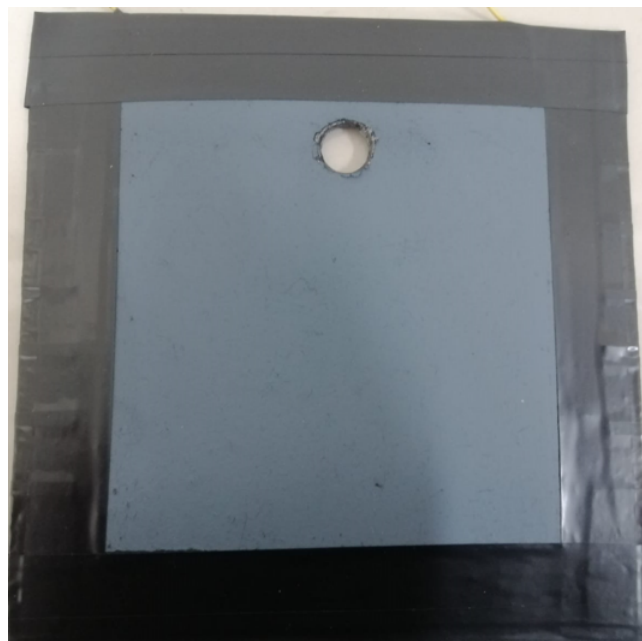


FIGURA XXX. Electrodo con composite (material electroactivo) de CA/ZnO.

C. Operación de la celda CDI

En esta sección se describe la organización con la que se distribuyó los instrumentos necesarios para el proceso de remoción de iones metálicos.

1) Celda CDI

Cuando se obtengan los resultados de caracterización y conocer las propiedades más importantes del electrodo desarrollado (con material electroactivo CA/ZnO) que formará parte de la celda CDI; se procedería a hacer el armado de la celda el cual contará con diez electrodos del mismo tipo. En la Figura XXXI se puede observar el esquema de la configuración del posicionamiento para un par de electrodos, los materiales espaciadores y la carcasa exterior hecha de plástico de polivinilo. La Figura XXXII presenta la apariencia de la celda una vez culminado su ensamblaje.

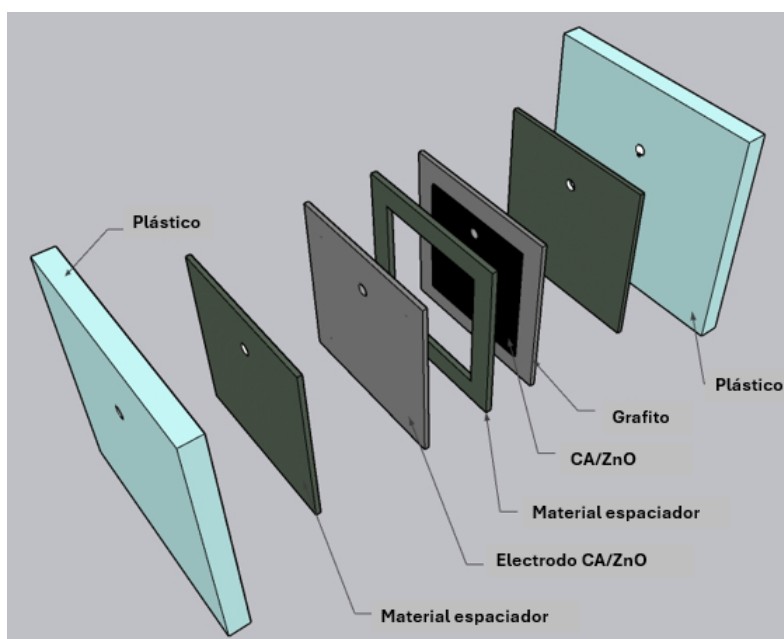


FIGURA XXXI. Distribución de los electrodos y los materiales espaciadores dentro la celda CDI. Si se busca añadir más electrodos, tendrán una organización similar dentro de la celda.

2) Configuración experimental

Al momento de obtener la celda CDI lista, se buscaría organizar un sistema que sea capaz de cumplir con el proceso de adsorción. La Figura XXXIII muestra un esquema de tal sistema, que sigue un modo de flujo en serie (el agua de alimentación y salida se encuentran en depósitos diferentes).

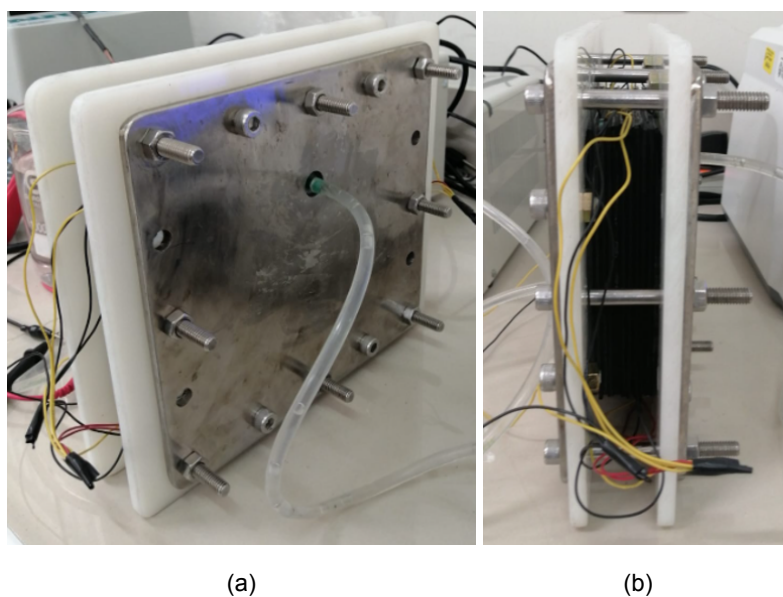


FIGURA XXXII. Ensamblaje terminado de la celda CDI con electrodos de grafito y CA/ZnO. (a) y (b) muestran perspectivas distintas de la celda.

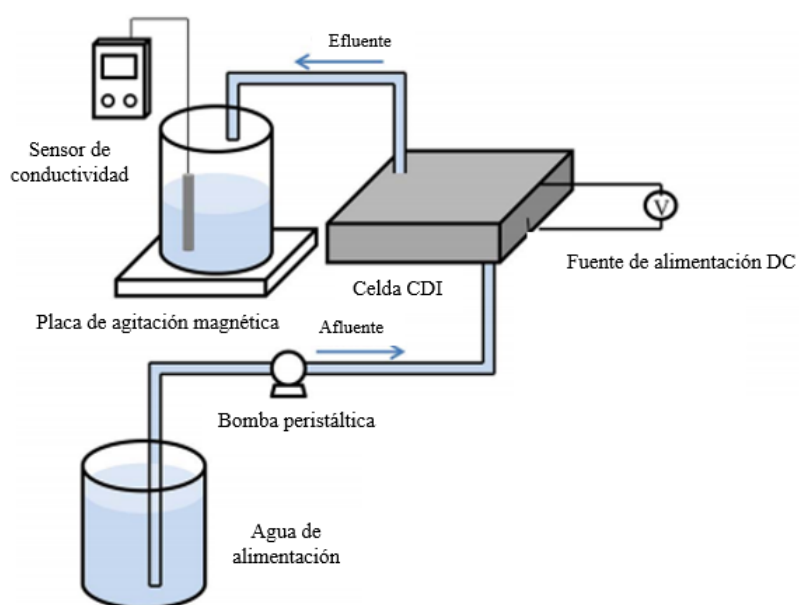


FIGURA XXXIII. Modo de flujo en serie. El depósito donde se almacene el agua de salida será agitado de forma leve con la intención de homogenizar el agua de alimentación [19].

La Figura XXXIV muestra el resultado de cumplir con los instrumentos que exige lo presentado en la Figura XXXIII. Tales instrumentos son: un multímetro, una fuente de voltaje, una bomba peristáltica, un conductímetro y un agitador magnético.

La fuente de voltaje debe estar configurado para que emita 1,2 V de forma constante

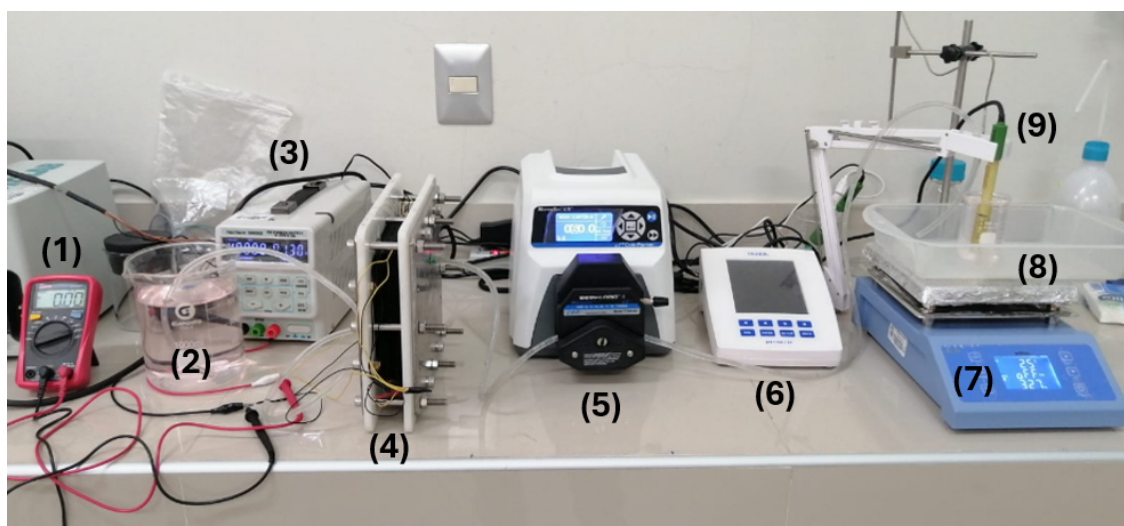


FIGURA XXXIV. Configuración experimental de todo el sistema de desionización. Las partes que lo conforman están enumeradas de la siguiente manera: (1) Multímetro, (2) Agua de alimentación, (3) Fuente de voltaje, (4) Celda CDI, (5) Bomba Peristáltica, (6) Hanna Multiparameter HI5522, (7) Agitador magnético, (8) Recipiente donde se almacena el agua de salida y (9) Conductímetro HI76312.

a lo largo del tiempo de adsorción, los diez de electrodos estarán conectados en paralelo a la fuente, de forma que en cada par haya una diferencia de potencial de 1,2 V. El multímetro debe estar conectado en serie respecto a la celda CDI y la fuente, su función radica en registrar la intensidad de corriente durante todo el proceso de adsorción.

El agua será bombeada por una bomba peristáltica MasterFlex L/S Digital Dispensing Pump Drives. Se tiene la intención de hacer la desionización capacitiva a diversos valores de caudal (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 y 105 mL/min) y estudiar la curva de adsorción con las ecuaciones mencionadas en el capítulo III, sección F. El registro de la conductividad del agua de salida se hará con ayuda del equipo Hanna Multiparameter HI5522 y el conductímetro HI761312 (consta de 4 anillos de platino y un rango de medición de 0 a 200 mS/cm); además de que esta agua salida será agitada levemente (250 rpm) para homogenizar su concentración

V. Discusiones y resultados

A. Difracción de rayos X

Se obtuvo la difracción de rayos X de los materiales que componen los electrodos (grafito y carbón activado) con el objetivo de caracterizar su estructura cristalina y verificar la identidad del óxido de zinc sintetizado. El equipo utilizado para tales propósitos fue el DRX Bruker D8 Advance, con un ánodo de cobre y un ángulo de barrido de 5° a 80°

1) Grafito

La Figura XXXV es el espectro DRX del sustrato de grafito, donde se depositará el material electroactivo. Donde se observan sus planos cristalinos característicos: (0 0 2) y (0 0 4), en los ángulos 2θ : $26,62^\circ$ y $54,67^\circ$, respectivamente.

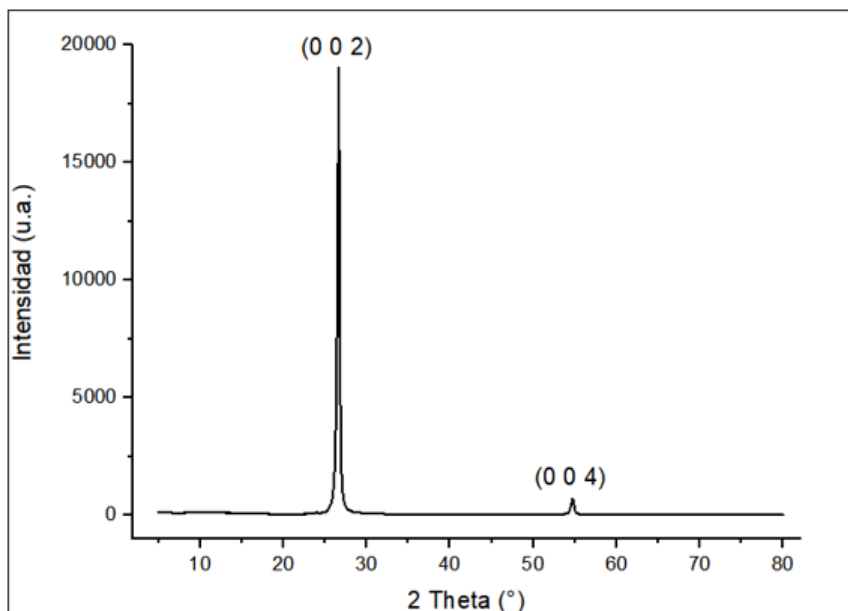


FIGURA XXXV. Espectro DRX del grafito.

Para poder verificar la autenticidad de este resultado se comparó con la carta JCPDS #01 089 8487 [229], confirmando así que trata del grafito.

2) Carbón activado

El espectro DRX del carbón activado obtenido se presenta en la Figura XXXVI; sin embargo, cabe señalar que es resultado de la suspensión de carbón activado recubierta sobre un sustrato de cuarzo, por lo que en el espectro se observará también su presencia. Los índices de Miller característicos del carbón activado son: (0 0 2) y (1 0 0), en los ángulos 2θ : 26,71° y 42,92°, respectivamente. En el caso del sustrato de óxido de silicio (IV) (SiO_2), se indentificó principalmente un pico cuyo índice de Miller es (1 0 0), en el ángulo 2θ : 20.8° [230].

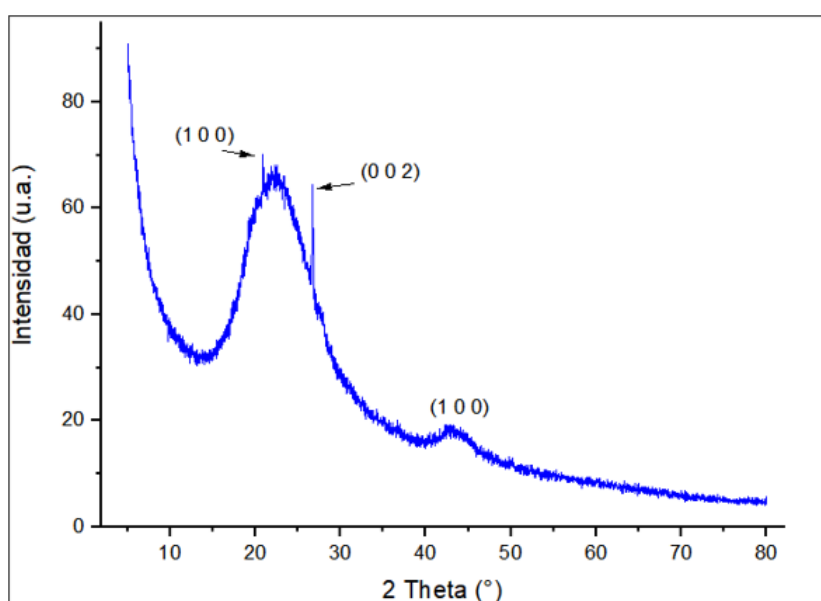


FIGURA XXXVI. Espectro DRX del carbón activado sobre un sustrato de cuarzo.

Se confirma que se trata del espectro DRX del carbón activado al compararlo con la carta JCPDS 7440-44-0 [231].

3) Óxido de zinc

Tras la síntesis hidrotérmica y obtener el polvo de óxido de zinc, se procedió a realizar la difracción de rayos X, el resultado se aprecia en la Figura XXXVII, donde se observa los picos característicos del óxido de zinc de estructura tipo wurtzita. Sus planos cristalinos son:

(1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), etc. Los ángulos 2θ correspondientes son: $31,86^\circ$, $34,41^\circ$, $36,27^\circ$, $47,48^\circ$, $56,64^\circ$, etc (respectivamente).

Gracias a que los resultados del espectro DRX coinciden con los de la carta JCPDS 36–1451 [232], se puede decir que se trata del óxido de zinc.

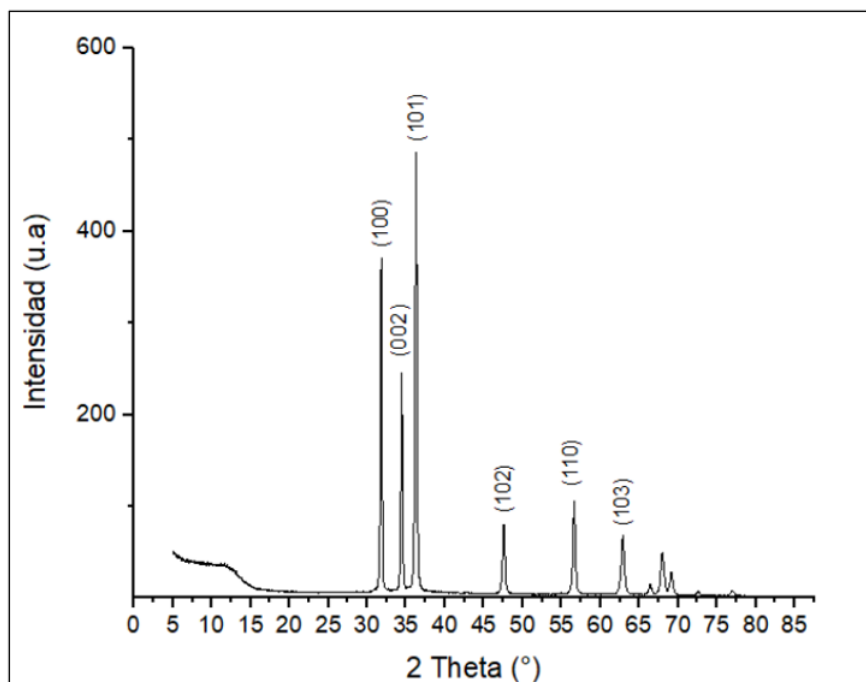


FIGURA XXXVII. Espectro DRX de ZnO en la fase wurtzita.

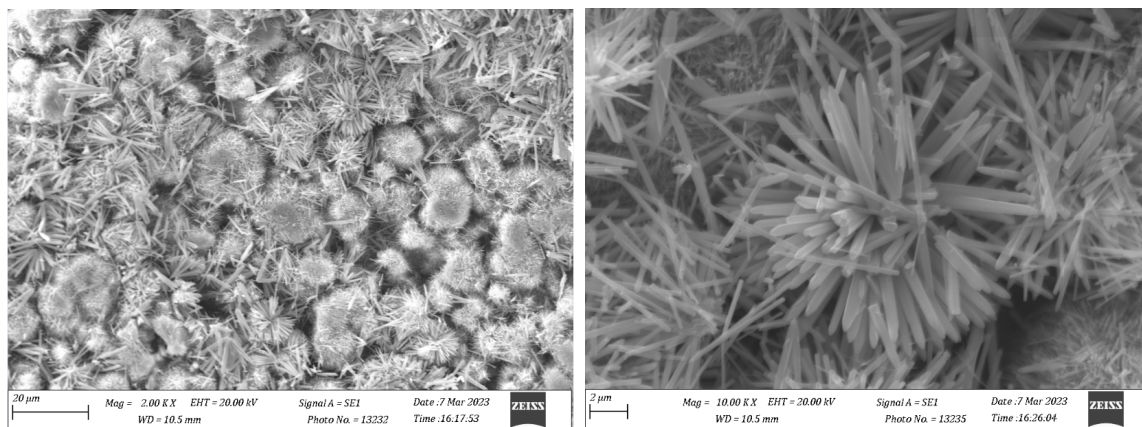
B. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Tras los resultados de DRX del óxido de zinc, era necesario conocer su tamaño de partícula, y en este caso el tamaño del ancho de los rods. También poder conocer la morfología de la superficie del composite CA/ZnO, y verificar su porosidad.

1) Característica morfológica del polvo de ZnO.

Luego de haber realizado la molienda al ZnO obtenido, se procede a realizar el análisis SEM. La Figura XXXVIII muestra estos resultados, y se puede observar la presencia de erizos en gran parte de la muestra. La Figura XXXVIIIb muestra un punto de vista más cercano ($10k\times$ aumentos), donde es posible conocer el ancho y el largo aproximado de las

nanovarillas. Gracias al programa ImageJ (*Image processing and Analysis in Java*), se hizo la medición del ancho de las varillas observadas. La Figura XXXIX muestra estos resultados, donde el valor de ancho aproximado de 450 nm, es el más común.



(a) Magnificación de 2000 X.

(b) Magnificación de 10000 X.

FIGURA XXXVIII. Análisis SEM del polvo de ZnO.

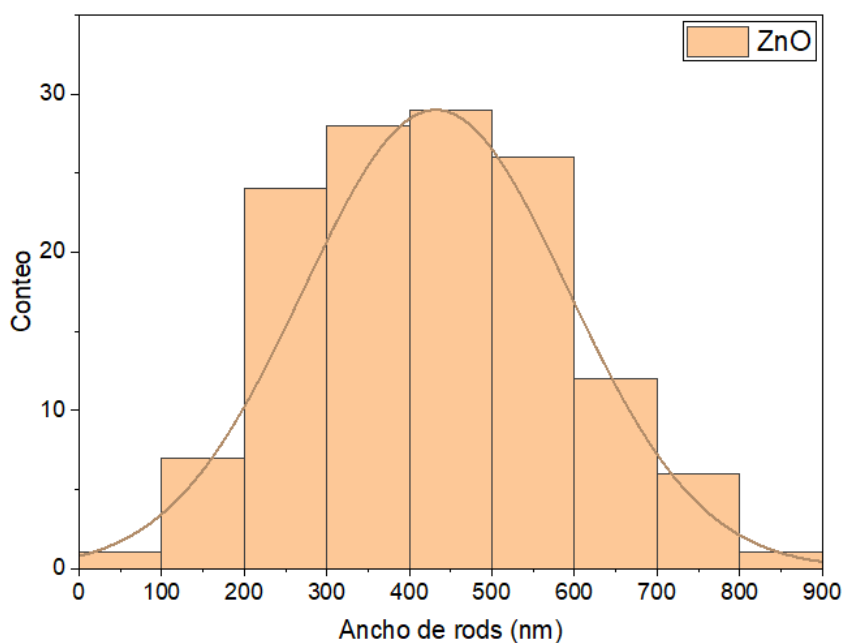


FIGURA XXXIX. Conteo del ancho de varillas de la Figura XXXVIIIb.

2) Característica morfológica del material electroactivo CA/ZnO

La Figura XL muestra los resultados del análisis SEM aplicada al material electroactivo (película de CA/ZnO) de los electrodos que formarán parte de la celda CDI. Se observa

que posee una morfología rugosa y porosa, también se pueden apreciar en su superficie, bordes definidos y amorfos. Estos bordes definidos pueden deberse a las aglomeraciones del ZnO en el composite [233].

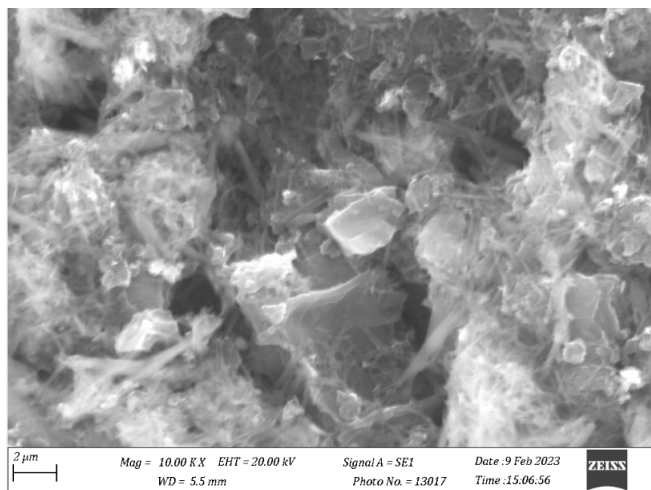


FIGURA XL. Análisis SEM del material electroactivo CA/ZnO en el electrodo con una magnificación de 10000 X.

2.1) Resultados EDS

El microscopio electrónico de barrido FEG-SEM Zeiss Supra-40 cuenta con la tecnología para realizar EDS; por lo que, el análisis se lleva a cabo con el objetivo de observar la distribución de los elementos que conforman la película en el electrodo.

La Figura XLI muestra la imagen del análisis EDS correspondiente a la superficie del composite CA/ZnO. Donde se muestran los elementos que la componen, representados en distintos colores: oxígeno (azul), zinc (verde) y carbono (rojo). De la Figura XLIIb se puede observar una distribución heterogénea de los elementos, con regiones enriquecidas de zinc y oxígeno (asociado a la presencia de ZnO). En el caso del carbono, esta muestra mayor presencia en la imagen, lo que está relacionado directamente a la cantidad de carbón activado (mayor respecto a la masa requerida del ZnO) necesaria para preparar la suspensión CA/ZnO.

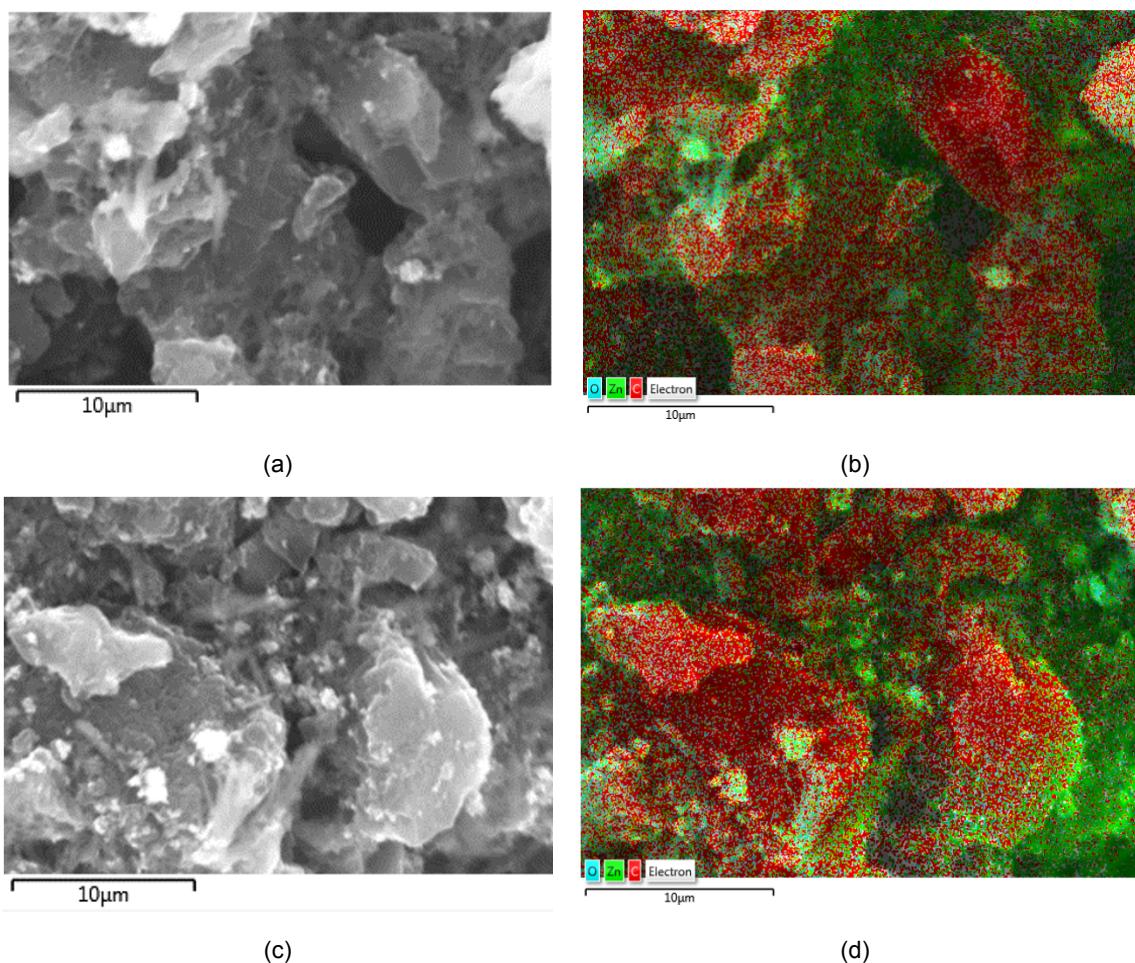
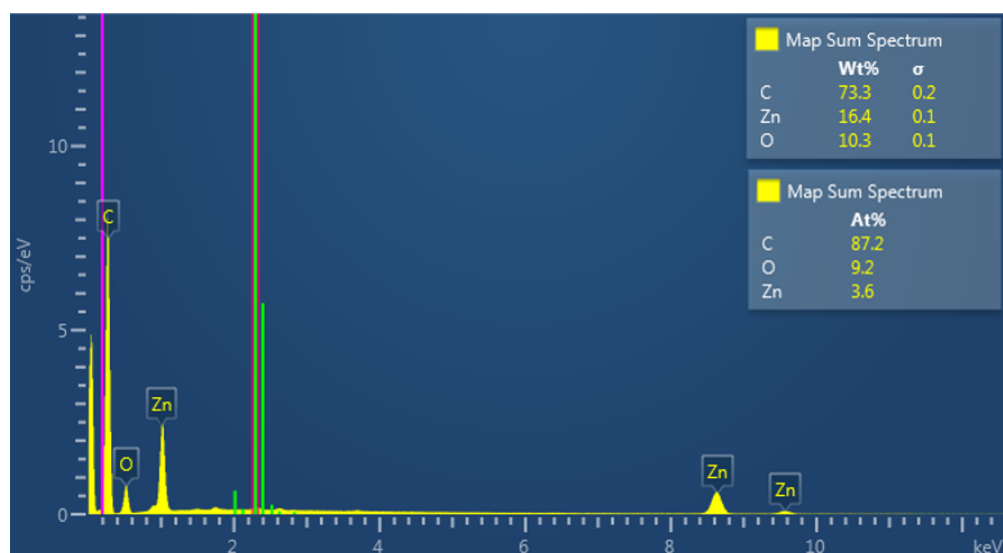
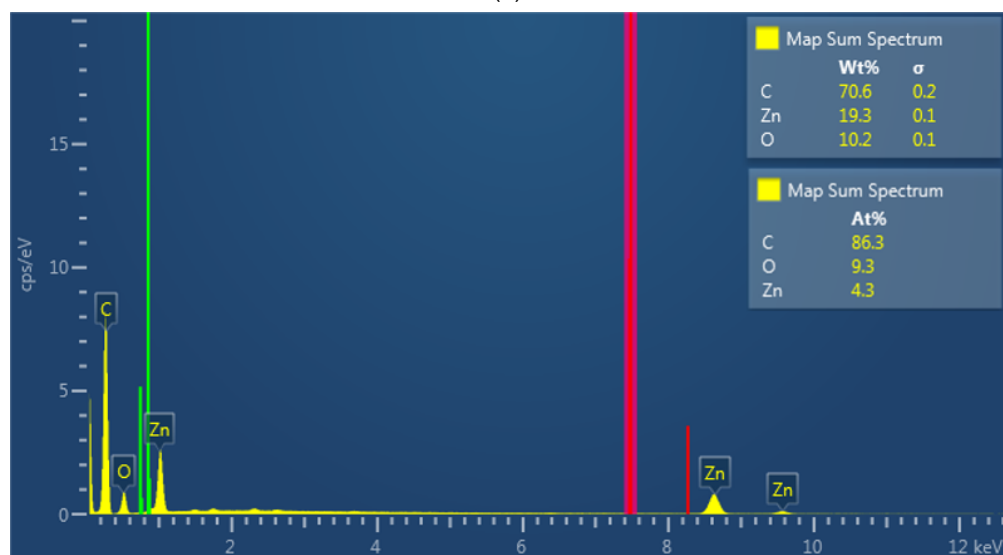


FIGURA XLI. Caracterización morfológica (a y c) y composición elemental (b y d) de la superficie del composite de CA/ZnO. Se puede observar la composición elemental mediante colores: oxígeno (celeste), zinc (verde) y carbono (rojo).

Las Figuras XLIIa y XLIIb representan los espectros EDS de diferentes regiones de la muestra (composite CA/ZnO). Para ambos casos se observa predominancia del carbono, con un porcentaje en peso (Wt %) de 73,3 % en la Figura XLIIa y 70,6 % en la Figura XLIIb; de la misma manera se observa en la fracción atómica (At %) de 87,2 % y 86,3 %, respectivamente. En el caso del zinc y oxígeno, estos se presentan en menores proporciones, con valores de Wt % de 16,4 % y 10,3 % en la Figura XLIIa; en el caso de la Figura XLIIb, se tiene 19,3 % y 10,2 %, respectivamente. En términos de At %, el Zn pasa de 3,6 % en la Figura XLIIa a 4,3 % en la Figura XLIIb. Para el oxígeno, la diferencia es mínima, con valores de 9,2 % y 9,3 %, respectivamente.



(a)



(b)

FIGURA XLII. Espectros EDS del composite CA/ZnO. Las imágenes (a) y (b) muestran la composición elemental en diferentes regiones de la muestra. A partir de las tablas ubicadas en las esquinas superiores, se confirma que el carbono es el elemento mayoritario, mientras que el zinc y el oxígeno presentan variaciones en su concentración entre ambas áreas analizadas.

3) Área específica y porosidad de CA/ZnO

Conocer el área específica de la muestra que se desea analizar es importante porque nos brinda información de los macroporos (mayores a 50 nm), mesoporos (entre 2 nm y 50 nm) y microporos (< 2nm) [234]; donde su presencia es importante si se quiere usar un electrodo como un material que retenga la mayor cantidad de iones posibles. La Tabla II

muestra los valores obtenidos para una muestra de CA/ZnO realizado por la técnica BET. El procedimiento consistió en hacer un desgasificado a 80 °C por dos horas, con el uso del equipo Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer.

TABLA II
Superficie específica y tamaño de poro de la muestra de CA/ZnO [2].

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	Superficie mesoporos (m ² /g)	Superficie microporos (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
CA/ZnO	182	124	58	8,1

C. Voltamperometría cíclica

Para tener conocimiento de la capacidad de retención de iones del electrodo (capacitancia específica, C_S), es que se lleva a cabo la técnica de voltamperometría cíclica. Los componentes necesarios para su operación fueron: un electrodo de referencia (Ag/AgCl), un contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo (sustrato de grafito con composite CA/ZnO). El proceso fue realizado en un electrolito de NaCl 0,5 M, a un potencial de barrido de 10 mV/s y con una ventana de potencial de 1,2 V (desde -0,6 a 0,6 V).

1) Capacitancia específica

Teniendo disponible la suspensión de CA y el polvo de óxido de zinc, se planteó hacer el análisis de CV a un electrodo pequeño (1 cm² de área) de material electroactivo CA/ZnO con diferentes cantidades de ZnO (m_{ZnO}): 0, 3, 6 y 9 gramos (depositados en diferentes vasos conteniendo la suspensión de carbón activado). Tras un día de agitación, se hizo el recubrimiento sobre un sustrato de grafito (1 × 3 cm²), donde se buscó que el recubrimiento solo sea en un área reducida de 1 cm². Al culminar, y hacer el tratamiento térmico respectivo, se preparan los electrodos para llevarlos a CV. Cabe señalar que, se usaron cuatro electrodos de cada tipo (m_{ZnO} : 0, 3, 6 y 9 g), donde las Figuras XLIII, XLIV,

XLV y XLVI, muestran sus resultados gráficos; mientras que las Tablas III, IV, V y VI señalan las mediciones de la masa del material electroactivo, el cálculo del área encerrada de los voltagramas de cada muestra y el resultado del cálculo de la ecuación 3.4 para obtener la capacitancia específica. En cada proceso de voltametría se hicieron cuatro ciclos, en la siguientes figuras se muestran, solamente, los resultados del cuarto ciclo.

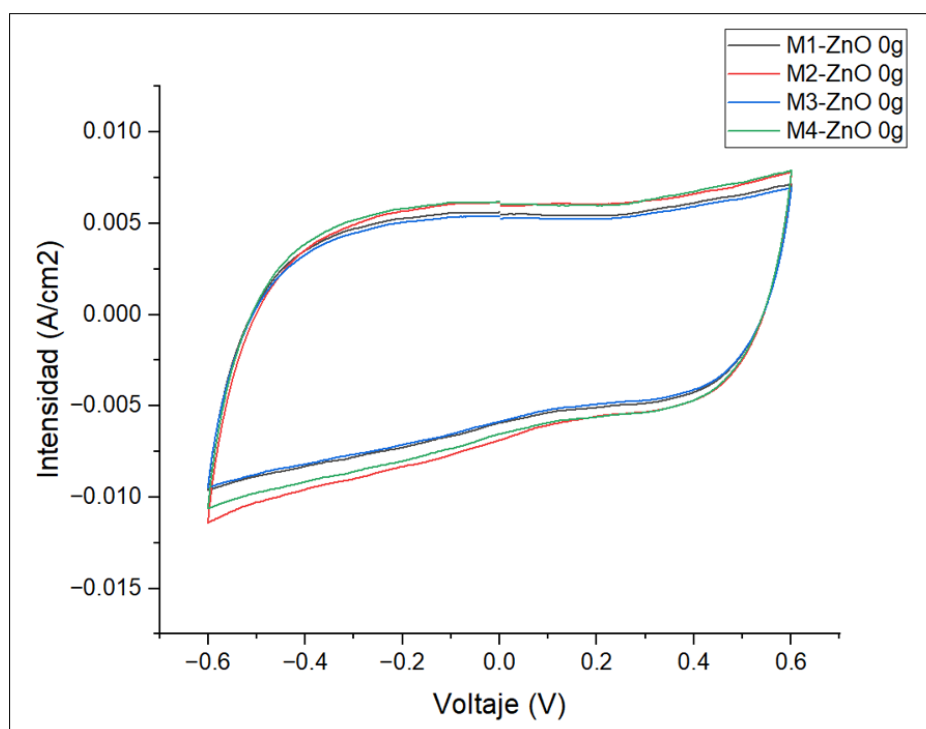


FIGURA XLIII. Resultados de CV de cuatro electrodos de carbón activado ($m_{\text{ZnO}} = 0 \text{ g}$).

TABLA III

Resultados de las mediciones de la masa del material electroactivo, el cálculo del área encerrada por el voltagrama y su capacitancia específica, para cuatro muestras de electrodos de carbón activado ($m_{\text{ZnO}} = 0 \text{ g}$).

Muestra	Masa de la muestra (g)	Área encerrada ($\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacitancia específica (F/g)
M1-ZnO 0 g	0.01903	0.012419685	27.19321433
M2-ZnO 0 g	0.02115	0.012994011	25.59891832
M3-ZnO 0 g	0.01751	0.012448145	29.62151375
M4-ZnO 0 g	0.02056	0.012892271	26.12733320

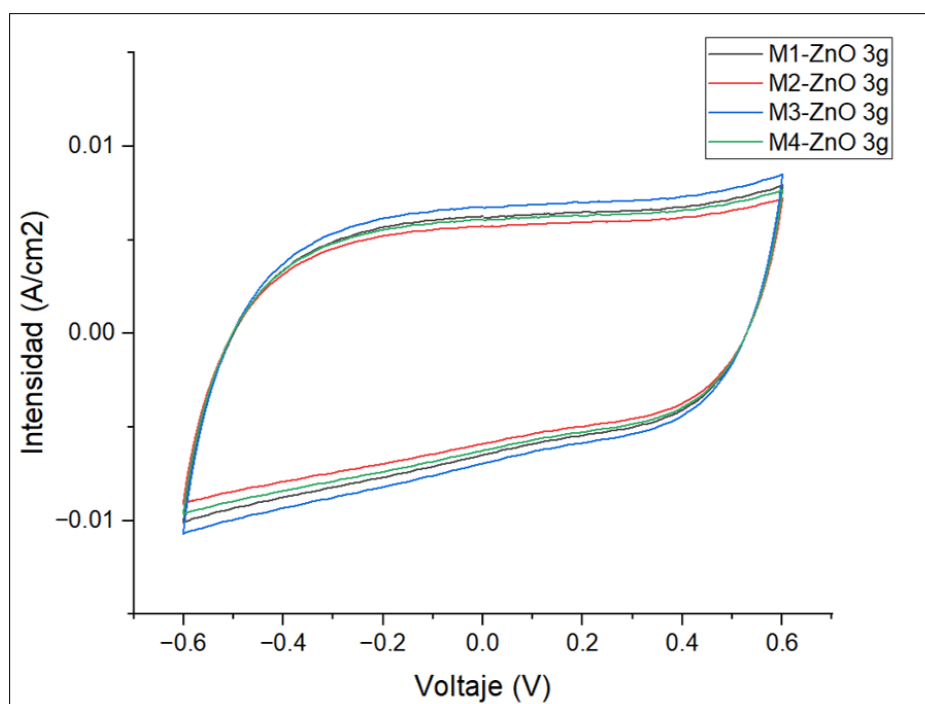


FIGURA XLIV. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g}$.

TABLA IV

Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g}$.

Muestra	Masa de la muestra (g)	Área encerrada ($\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacitancia específica (F/g)
M1-ZnO 3 g	0.01814	0.012807198	29.41748857
M2-ZnO 3 g	0.01905	0.013302475	29.09552793
M3-ZnO 3 g	0.01821	0.013844948	31.67890323
M4-ZnO 3 g	0.01791	0.012063899	28.06602144

TABLA V

Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{\text{ZnO}} = 6 \text{ g}$.

Muestra	Masa de la muestra (g)	Área encerrada ($\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacitancia específica (F/g)
M1-ZnO 6 g	0.01412	0.012959925	38.24340462
M2-ZnO 6 g	0.01657	0.015753474	39.61344351
M3-ZnO 6 g	0.01501	0.012681508	35.20294237
M4-ZnO 6 g	0.01513	0.013932935	38.37005540

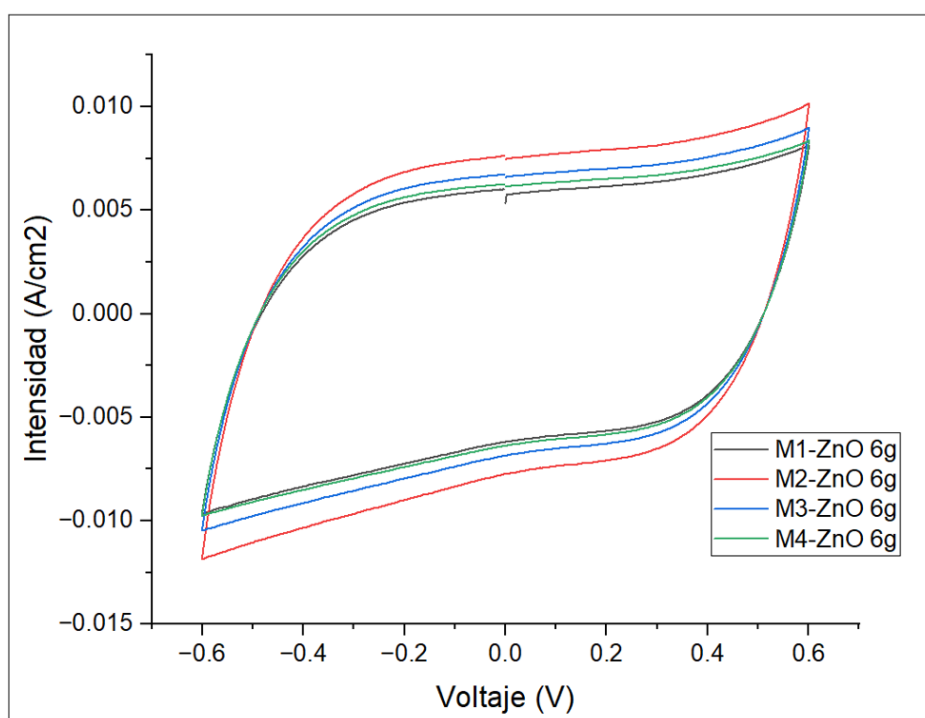


FIGURA XLV. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 6 \text{ g}$.

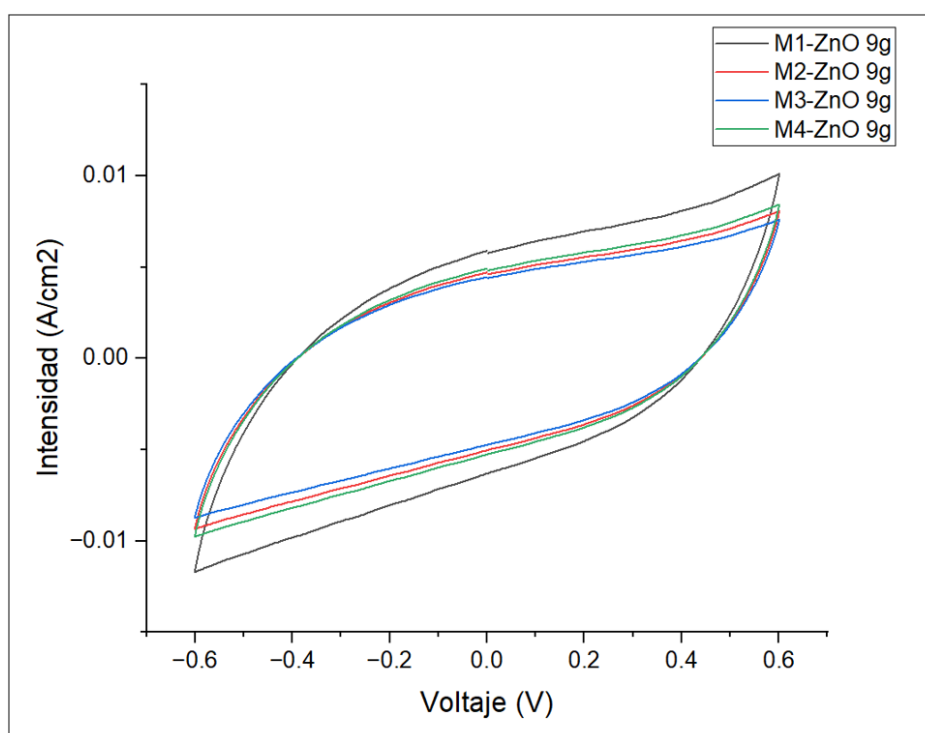


FIGURA XLVI. Resultados de CV de cuatro electrodos compuestos de CA/ZnO, con $m_{\text{ZnO}} = 9 \text{ g}$.

Una vez recopilados los datos, se procedió con el cálculo de la capacitancia específica para cada muestra (en el cálculo del error se considera el error estándar de la media $\sigma_{\bar{x}}$). La Tabla VII muestra estos resultados.

TABLA VI

Resultados de masa, área del voltograma y capacitancia específica, del material electroactivo para electrodos CA/ZnO con $m_{\text{ZnO}} = 9 \text{ g}$.

Muestra	Masa de la muestra (g)	Área encerrada ($\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacitancia específica (F/g)
M1-ZnO 9 g	0,01970	0,009616764	20,34002466
M2-ZnO 9 g	0,02153	0,011523095	22,30046284
M3-ZnO 9 g	0,01856	0,009195799	20,64430545
M4-ZnO 9 g	0,01912	0,008694641	18,94752729

TABLA VII

Resultados de C_S y su incertidumbre, respecto a las diferentes masas de ZnO en el composite de CA/ZnO.

Masa de ZnO (g)	Promedio de C_S (F/g)	Incertidumbre (error estándar de la media)
0	27,13	0,89
3	29,56	0,76
6	37,86	0,94
9	20,56	0,69

Basándose en estos resultados, se puede decir que para las muestras que contengan 6 g de ZnO en una suspensión de carbón activado con un volumen de 150 mL, se obtendría la mayor capacitancia específica; por lo que se usará esta proporción entre la masa de ZnO y volumen de la suspensión de carbón activado para hacer los electrodos que compongan la celda CDI.

D. Desionización capacitiva de una solución de cloruro de cobre (II) y cloruro de cobalto (II), por separado

En esta sección, se hace un análisis a ambos metales (cobre y cobalto) por separado, ya que fueron sometidos a desionización capacitiva con los mismos parámetros de: concentración (10 mM), rango de caudal (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95, 105 mL/min) y a una diferencia de potencial de 1,2 V.

Las Figuras XLVII y XLVIII muestran estos resultados y lo primero que se puede observar es que las gráficas muestran una tendencia lineal para los primeros segundos (~ 100 segundos), mucho antes de que la celda alcance la saturación; por lo que se puede entender que el fenómeno que ocurre entre cada par electrodo se trata de la doble capa electroquímica (descrita en el capítulo II, sección D). Tiempo después de que la celda llega a la saturación de iones, en todas las gráficas se observa que la concentración registrada comienza a subir su valor, la interpretación que se da es que la celda ha dejado de adsorber los iones y empieza a dejar pasar el agua de alimentación. Para facilitar la desorción de los iones atrapados en los electrodos, se hace una inversión de la polaridad en un pequeño lapso de tiempo (5 segundos), y así se puede dejar la celda CDI lista para el siguiente proceso de adsorción.

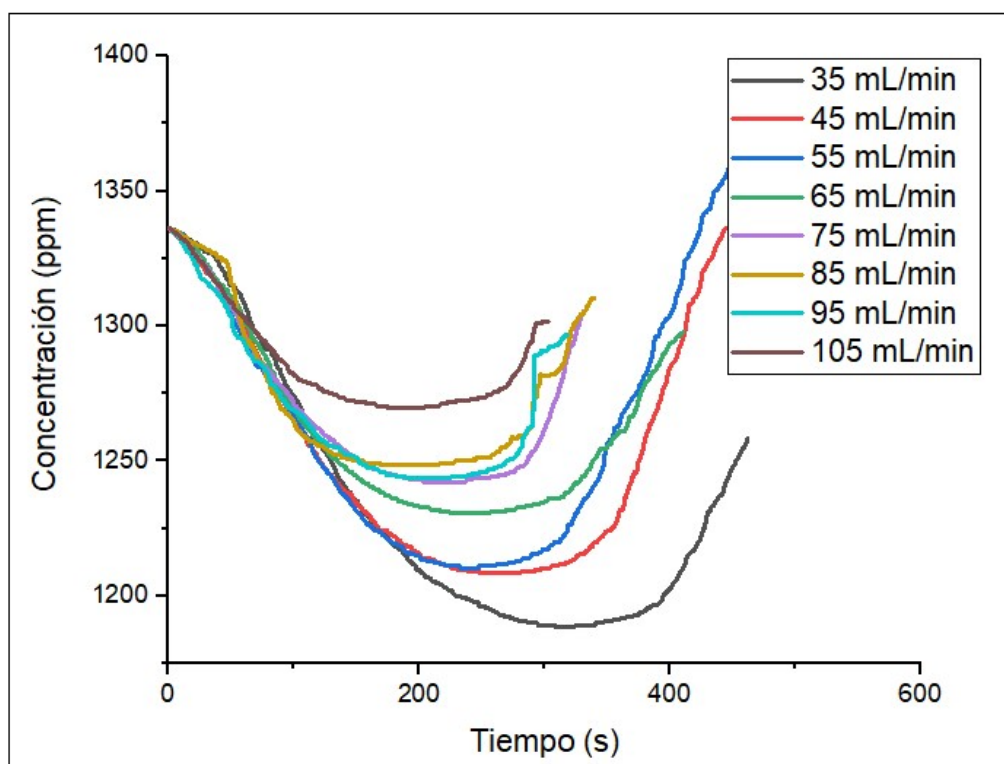


FIGURA XLVII. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 y 105 mL/min) y a una misma concentración (10 mM) de CuCl_2 .

Las Tablas VIII y IX muestran la primera parte de los datos que se pueden obtener de las gráficas de adsorción (Figuras XLVII y XLVIII). Se observan datos como el caudal Q

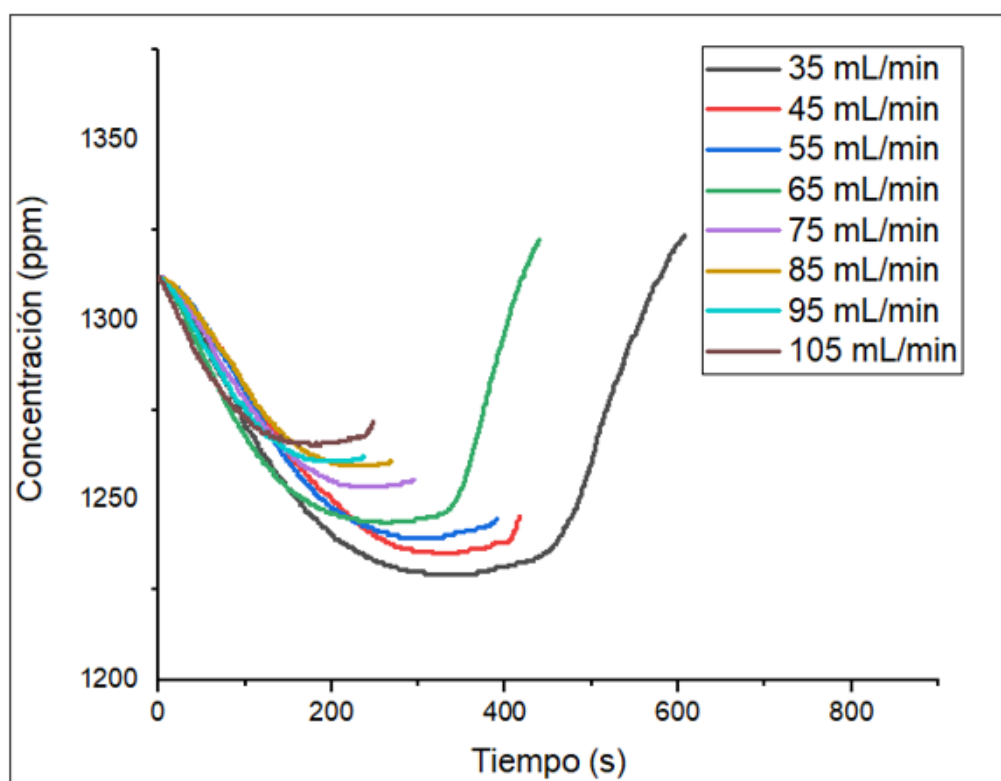


FIGURA XLVIII. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 y 105 mL/min) y a una misma concentración (10 mM) de CoCl_2 .

al que fueron sometidos las celdas, el tiempo cuando la celda alcanza la saturación (t_{sat}), la concentración del agua de alimentación (C_0), la concentración del agua de salida cuando la celda alcanza la saturación (C_{sat}) y la diferencia entre C_0 y C_{sat} . De las Tablas mencionadas, también se puede observar que, el tiempo t_{sat} sigue una tendencia decreciente conforme aumenta el caudal de la operación, sucede lo mismo con la diferencia $C_0 - C_{\text{sat}}$. Esto es debido a que conforme aumente el caudal de operación, la saturación de iones en los electrodos se dará con mayor rapidez.

Las Tablas X y XI exhiben los resultados de expresiones matemáticas mostradas en el capítulo III, sección F: SAC, ASAR, N_{eff} y n_d . Se observa que para SAC (capacidad de adsorción de la celda por cada gramo de material electroactivo), sus valores más altos para cada tipo de ión metálico (Cu^{2+} y Co^{2+}) fue de $1,526 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y $1,006 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, con un caudal de 95 mL/min y 55 mL/min respectivamente. Para el caso de ASAR (velocidad

TABLA VIII

Resultados adquiridos de la Figura XLVII, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución de CuCl_2 .

Q (mL/min)	t_{sat}(s)	C_0(ppm)	C_{sat}(ppm)	$C_0 - C_{\text{sat}}$(ppm)
35	324	1336,32	1188,48	147,84
45	281		1208,32	128,00
55	247		1210,24	126,08
65	257		1230,72	105,60
75	237		1242,24	94,08
85	216		1248,64	87,68
95	225		1243,52	92,80
105	204		1270,40	65,92

TABLA IX

Resultados adquiridos de la Figura XLVIII, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución de CoCl_2 .

Q (mL/min)	t_{sat}(s)	C_0(ppm)	C_{sat}(ppm)	$C_0 - C_{\text{sat}}$(ppm)
35	367	1312	1229,44	82,56
45	345		1241,60	70,40
55	329		1231,36	80,64
65	269		1243,52	68,48
75	264		1240,96	71,04
85	252		1236,48	75,52
95	223		1249,28	62,72
105	187		1253,12	58,88

de adsorción por cada gramo de material electroactivo) y N_{eff} (masa de soluto removido en un ciclo) se obtuvieron los resultados más altos (ASAR: $0,00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ y $0,00377 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; N_{eff} : 22,40 mg y 14,12 mg; para cobre y cobalto, respectivamente). El parámetro n_d , el cual expresa en porcentaje la cantidad de iones removidos respecto a la cantidad inicial (antes de realizar la adsorción); se observa que, en ambos tipos de metales, el mayor valor se obtiene cuando el caudal de operación de la celda sea menor (35 mL/min). Tales valores de n_d son: 6,89 % y 4,35 %, para el cobre y cobalto, respectivamente. El parámetro SEC indica que su mayor valor, en los casos de: CuCl_2 es $344,84 \text{ W/m}^3$ y para

CoCl₂ es 188,56 W/m³; corresponden ambos a un caudal de 35 mL/min, debido a que su valor está relacionado directamente con el tiempo de operación, y para el caso del menor caudal, tal valor del tiempo es siempre mayor que el resto.

TABLA X

Resultados de SAC, ASAR, N_{eff}, n_d y SEC, aplicado a CuCl₂. Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.

Q (mL/min)	SAC (mg · g ⁻¹)	ASAR (mg · s ⁻¹ · g ⁻¹)	N _{eff} (mg)	n _d (%)	SEC(Wh/m ³)
35	1,289	0,00398	17,41	6,89	344,84
45	1,245	0,00443	17,54	6,23	279,01
55	1,317	0,00533	17,68	5,84	263,56
65	1,357	0,00528	19,31	5,19	204,53
75	1,286	0,00543	18,60	4,70	186,16
85	1,238	0,00573	18,04	4,41	172,55
95	1,526	0,00678	22,40	4,70	170,86
105	1,086	0,00532	16,20	3,40	125,47

TABLA XI

Resultados de SAC, ASAR, N_{eff}, n_d y SEC, aplicado para CoCl₂. Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.

Q (mL/min)	SAC (mg · g ⁻¹)	ASAR (mg · s ⁻¹ · g ⁻¹)	N _{eff} (mg)	n _d (%)	SEC(Wh/m ³)
35	0,816	0,00222	12,21	4,35	188,86
45	0,917	0,00266	12,51	3,69	161,81
55	1,006	0,00306	14,12	3,57	109,87
65	0,921	0,00342	13,57	3,55	94,31
75	0,887	0,00336	12,52	2,89	86,85
85	0,865	0,00343	11,89	2,54	83,82
95	0,834	0,00374	12,12	2,62	82,80
105	0,706	0,00377	10,63	2,48	80,61

Como observación adicional, se detectó el desprendimiento de material electroactivo en el vaso encargado de recolectar el agua tratada durante el proceso de desionización. Este fenómeno se presentó a partir de un caudal de 75 mL/min en adelante, debido al fuerte rozamiento del agua entrante sobre la superficie de los electrodos.

E. Desionización capacitiva de la mezcla entre soluciones de cloruro de cobre (II) y cloruro de cobalto (II)

Como tercera prueba del comportamiento de la celda CDI se planteó trabajar con una mezcla entre las soluciones de CuCl_2 y CoCl_2 ; sin embargo, en esta ocasión se decidió disminuir la concentración (6 mM) y ampliar el rango del caudal (15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 y 95 mL/min) con el que se trabajaría. Esto se hace con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de la celda al disminuir la concentración inicial y el caudal de operación. La Figura XLIX muestra los resultados de tal operación de desionización y también se observa el comportamiento lineal decreciente en los primeros segundos de la operación, correspondiente al fenómeno de la doble capa electroquímica.

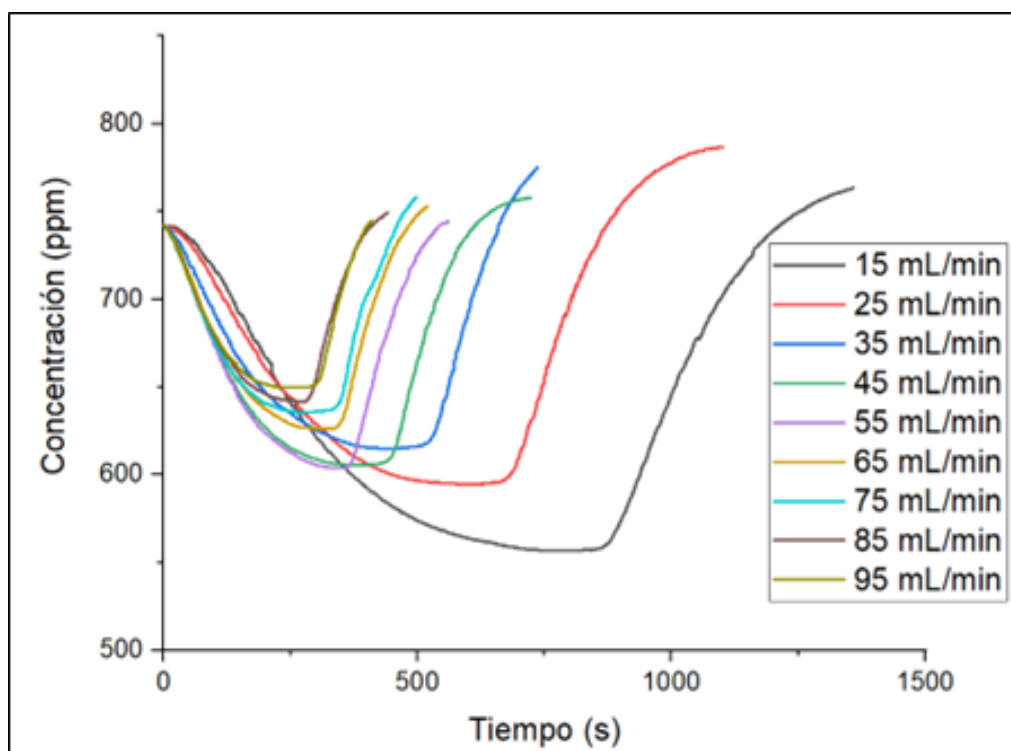


FIGURA XLIX. Gráfica de concentración vs. tiempo de la celda CDI a diversos caudales (15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 y 95 mL/min) y a una misma concentración (6 mM) de CuCl_2 y CoCl_2 .

La Tabla XII exhibe los datos de: caudal (Q), tiempo de adsorción hasta la saturación (t_{sat}), concentración inicial (C_0), concentración del agua de salida cuando ocurre la

saturación (C_{sat}) y la diferencia entre C_0 y C_{sat} . Lo primero que se puede señalar es que nuevamente t_{sat} y la diferencia entre C_0 y C_{sat} poseen el mayor valor conforme menor sea el caudal (15 mL/min). Sin embargo, esta ocasión $C_0 - C_{sat}$ tienen valores más altos (185,60 ppm) que sus análogos en las Tablas VIII y IX; desde un punto de vista simple se podría decir que disminuir el valor de la concentración inicial y del caudal conlleva a un mejor resultado de adsorción.

TABLA XII

Resultados adquiridos de la Figura XLIX, donde se muestra: el tiempo de saturación de la celda (t_{sat}), la concentración inicial (C_0) y la concentración final (C_{sat}), para una solución entre $CuCl_2$ y $CoCl_2$.

Q (mL/min)	t_{sat}(s)	C_0(ppm)	C_{sat}(ppm)	$C_0 - C_{sat}$(ppm)
15	807	742,4	556,80	185,60
25	600		594,56	147,84
35	461		614,98	127,42
45	379		605,57	136,83
55	355		603,65	138,75
65	329		626,18	116,22
75	276		635,39	107,01
85	281		641,92	100,48
95	287		649,60	92,80

La Tabla XIII) muestra los resultados de las expresiones matemáticas ya mencionadas: SAC, ASAR, N_{eff} , n_d y SEC. La capacidad de adsorción (SAC) tiene el mayor valor ($2,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) cuando el caudal es de 55 mL/min. Luego se procede a dividir los resultados de SAC por t_{sat} (recordar que más allá de conocer la capacidad de adsorción o cuantos iones fueron removidos, es importante conocer la velocidad con la que suceden estos procesos) y así se obtiene ASAR, donde el mayor resultado ($0.00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) lo obtiene cuando el caudal es de 95 mL/min. Para conocer la cantidad de iones retenidos por ciclo, se resuelve la ecuación correspondiente a N_{eff} , para este caso el mayor valor (30,56 mg) lo obtiene el caudal de 55 mL/min; sin embargo, el segundo mayor valor lo obtiene el caudal de 95 mL/min; se hace esta aclaración puesto que en la subsección anterior los valores de

ASAR y N_{eff} coinciden para el caso del cobre. El parámetro n_d , que compara la cantidad de iones retenidos respecto a la cantidad total hasta el momento de la saturación, muestra que su mayor valor (16,84 %) lo obtiene nuevamente el menor caudal (15 mL/min), esto indica que si se busca contener la mayor cantidad de iones es aconsejable usar el mínimo caudal posible. El parámetro SEC nuevamente muestra su mayor valor (347 Wh/m³) con el menor valor de caudal.

TABLA XIII

Resultados de SAC, ASAR, N_{eff} , n_d y SEC, para diversos caudales aplicado para CuCl₂ y CoCl₂.

Los valores más altos de cada parámetro se encuentran resaltados.

Q (mL/min)	SAC (mg · g ⁻¹)	ASAR (mg · s ⁻¹ · g ⁻¹)	N_{eff} (mg)	n_d (%)	SEC(Wh/m ³)
15	1,73	0,00214	25,22	16,84	347,57
25	1,71	0,00284	24,27	13,08	273,93
35	1,58	0,00343	23,62	11,83	215,41
45	1,79	0,00474	26,90	12,75	162,28
55	2,08	0,00587	30,56	12,65	135,61
65	1,91	0,00581	28,87	10,91	117,45
75	1,70	0,00617	25,16	9,82	128,73
85	1,85	0,00657	27,45	9,29	111,03
95	1,95	0,00678	30,24	8,96	105,04

Conclusiones

- La preparación de la suspensión de CA/ZnO tuvo la inclusión de aglutinantes (alcohol de polivinilo y ácido glutámico), estos fueron agregados con la intención de que la película gruesa, aplicada al sustrato, quede bien adherida a este tras aplicar el tratamiento térmico. Ya que, tras incluir los electrodos en la celda CDI, el dispositivo sería sometido a valores de caudal relativamente altos (> 75 mL/min), lo que podría causar desprendimiento de la película gruesa en los procesos evaluación de la celda.
- La técnica de difracción de rayos X (DRX), fue aplicada a: grafito (sustrato), composite de CA y polvo de ZnO. En el primer caso (grafito) se hizo el análisis a una pequeña placa de esta. Para el composite de CA (carbón activado incluyendo a los aglutinantes), se hizo un recubrimiento sobre un sustrato de SiO_2 (y posteriormente un tratamiento térmico), con el objetivo de verificar si aún se conservaba las características estructurales del carbón activado tras la preparación del composite y el tratamiento térmico. Haciendo la comparación en la base de datos (cartas JCPDS) se tiene la certeza de la autenticidad del grafito y que el carbón activado conserva sus propiedades estructurales. En el caso de ZnO, se observa picos definidos (característica de los cristales) y que esta se encuentra en la fase wurtzita; de igual manera se comprueba esto con la comparación en la base de datos (cartas JCPDS).
- El análisis microscopia electrónica de barrido (SEM) fue realizado a: polvo de ZnO y al composite CA/ZnO. Los resultados SEM del polvo de ZnO mostraron rods (varillas) agrupados en forma de erizos. Al medir el ancho de los rods se obtuvo valores desde 100 nm hasta 800 nm; sin embargo, en el valor de ancho de rod más común fue de aproximadamente 450 nm. Para el caso del composite de CA/ZnO, se encuentra

una superficie porosa; sin embargo, para hacer un análisis más detallado de la porosidad y área específica, se hizo la técnica BET. Los resultados de esta técnica indica que el composite cuenta con superficies de mesoporos ($124 \text{ m}^2/\text{g}$), microporos ($58 \text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño de poro promedio de $8,1 \text{ nm}$. El análisis EDS mostró la composición elemental del composite, evidenciando la presencia de carbono, zinc y oxígeno. Se observó una mayor proporción de carbono, con un porcentaje en peso (Wt %) de $73,3 \%$ y $70,6 \%$, y una fracción atómica (At %) de $87,2 \%$ y $86,3 \%$.

- Los resultados de voltamperometría cíclica mostraron que a pesar de que el óxido de zinc mejore las propiedades de retención de iones, sobrepasarse con la cantidad que esta se incluya en la suspensión de carbón activado provoca que tales propiedades se vean desfavorecidas (para $m_{\text{ZnO}} = 9 \text{ g}$) para el composite CA/ZnO; por lo que en esta ocasión se encontró una cantidad de masa de ZnO necesaria (6 g) para favorecer la capacidad de absorción de iones, cuyo resultado de C_S es $(37,86 \pm 0,94) \text{ F/g}$.
- Cuando se trabajó con CuCl_2 10mM , se obtuvo que, en un caudal de 95 mL/min , los mayores valores de SAC, ASAR y N_{eff} fueron: $1,526 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $0,00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ y $22,40 \text{ mg}$, respectivamente. Sin embargo, para el caudal 35 mL/min presenta los mayores valores de n_d y SEC: $6,89 \%$ y $344,84 \text{ Wh/m}^3$, respectivamente. En el caso de CoCl_2 10 mM , los resultados obtenidos de los parámetros de adsorción y remoción de sal son menores respecto a CuCl_2 . En el caudal de 55 mL/min , se obtuvieron los mayores valores para los parámetros SAC ($1,006 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y N_{eff} ($14,12 \text{ mg}$); mientras que en el caudal de 105 mL/min , ASAR presenta el mayor valor de $0,00377 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. En los parámetros de n_d y SEC, el menor caudal con el que se operó (35 mL/min) es el que presenta los mayores valores para estos parámetros: $4,35 \%$ y $188,86 \text{ Wh/m}^3$, respectivamente. Esta diferencia, entre los resultados de CuCl_2 y CoCl_2 podría deberse a muchos factores, entre ellos el radio iónico de los cationes y su energía de

hidratación.

- Al mezclar CuCl_2 6 mM y CoCl_2 6 mM, la celda CDI mostró un aumento significativo en los valores de parámetros de adsorción y remoción, respecto a los casos mostrados anteriormente. A un caudal de 55 mL/min, se obtuvieron los mayores valores para los parámetros de SAC ($2,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y N_{eff} (30,56 mg). En el caso de ASAR, se obtuvo el mayor valor ($0,00678 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) a un caudal de 95 mL/min. Y como en los casos anteriores, con el menor caudal con el que se trabajó, 15 mL/min, se obtuvo los mayores valores para n_d y SEC: 16,84 % y $347,57 \text{ Wh/m}^3$, respectivamente. Estos resultados indican que reducir la concentración y el caudal mejora la eficiencia de adsorción.

Referencias bibliográficas

- [1] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of zno," *Superlattices and Microstructures*, vol. 34, no. 1-2, pp. 3–32, 2003.
- [2] J. Martinez, M. Colán, R. Catillón, J. Huamán, R. Paria, L. Sánchez, and J. M. Rodríguez, "Desalination using the capacitive deionization technology with graphite/ac electrodes: effect of the flow rate and electrode thickness," *Membranes*, vol. 12, no. 7, p. 717, 2022.
- [3] Y. Omid-Khaniabadi, A. Jafari, H. Nourmoradi, F. Taheri, and S. Saeedi, "Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solution using activated carbon synthesized from aloe vera green wastes," *Journal of advances in environmental health research*, vol. 3, no. 2, pp. 120–129, 2015.
- [4] A. Lalmi, K.-E. Bouhidel, B. Sahraoui, and C. el Houda Anfif, "Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for elution," *Hydrometallurgy*, vol. 178, pp. 287–293, 2018.
- [5] A. H. Algureiri and Y. R. Abdulmajeed, "Removal of heavy metals from industrial wastewater by using ro membrane," *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 17, no. 4, pp. 125–136, 2016.
- [6] L. Han, Y. Liu, and J. W. Chew, "Boron transfer during desalination by electrodialysis," *Journal of Membrane Science*, vol. 547, pp. 64–72, 2018.
- [7] A. H. Dourado, "Electric double layer: the good, the bad, and the beauty," *Electrochem*, vol. 3, no. 4, pp. 789–808, 2022.

- [8] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, and H, "A comprehensive review of zno materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, p. 11, 2005.
- [9] L. Han, K. Karthikeyan, and K. B. Gregory, "Energy consumption and recovery in capacitive deionization using nanoporous activated carbon electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 12, p. E282, 2015.
- [10] S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, and P. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Progress in materials science*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, 2013.
- [11] D. G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, and A. F. Craievich, "X-ray diffraction and scattering by nanomaterials," in *Nanocharacterization techniques*, pp. 111–182, Elsevier, 2017.
- [12] B. L. Dutrow and C. M. Clark, "X-ray powder diffraction (xrd)," *Geochemical Instrumentation and Analysis*, pp. 1–2, 2012.
- [13] P. Echlin, *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [14] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, "The sem and its modes of operation," in *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, pp. 21–60, Springer, 2003.
- [15] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry," *Journal of chemical education*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018.
- [16] P. Joshi and D. Sutrave, "A brief study of cyclic voltammetry and electrochemical analysis," *International Journal of chemtech research*, vol. 11, no. 9, p. 77, 2018.

- [17] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, "Functional porous coordination polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 18, pp. 2334–2375, 2004.
- [18] J. Bernardi, "Energy-dispersive x-ray spectroscopy," in *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A Compendium, Volume 1: Part I: Ex vivo biological imaging*, pp. I–9, IOP Publishing Bristol, UK, 2021.
- [19] Q. Yao and H. L. Tang, "Effect of desorption methods on electrode regeneration performance of capacitive deionization," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 143, no. 9, p. 04017047, 2017.
- [20] Y. A. Tayeh, "A comprehensive review of reverse osmosis desalination: Technology, water sources, membrane processes, fouling, and cleaning," *Desalination and Water Treatment*, p. 100882, 2024.
- [21] S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein, D. G. Hassell, I. H. Dakhil, and H. A. Hasan, "Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122231, 2020.
- [22] H. Ahmadpari, A. Tavazoei, M. Taghavi, and M. Parhamfar, "Application of ion exchange technology in water treatment," in *Proceedings of the 5th International Conference on Recent Innovations Chemistry and Chemical Engineering*, 2022.
- [23] S. Bao, C. Xin, Y. Zhang, B. Chen, W. Ding, and Y. Luo, "Application of capacitive deionization in water treatment and energy recovery: a review," *Energies*, vol. 16, no. 3, p. 1136, 2023.
- [24] H. Shi, M. Xu, L. Wang, Q. Ma, M. Zhao, Q. Li, Z. Xu, L. Ji, F. Yu, and J. Ma, "Application of capacitive deionization in heavy metal ions removal and recovery: A review," *Separation and Purification Technology*, p. 132027, 2025.

- [25] K. Kaiho, "An animal crisis caused by pollution, deforestation, and warming in the late 21st century and exacerbation by nuclear war," *Heliyon*, vol. 9, no. 4, 2023.
- [26] D. Banerjee, "Water pollution and human health," 2017.
- [27] F. Owa, "Water pollution: sources, effects, control and management," *International Letters of Natural Sciences*, vol. 3, 2014.
- [28] B. Sarker, K. N. Keya, F. I. Mahir, K. M. Nahiun, S. Shahida, R. A. Khan, *et al.*, "Surface and ground water pollution: causes and effects of urbanization and industrialization in south asia," *Scientific Review*, vol. 7, no. 3, pp. 32–41, 2021.
- [29] M. Zaynab, R. Al-Yahyai, A. Ameen, Y. Sharif, L. Ali, M. Fatima, K. Khan, and S. Li, "J. king saud univ," *Sci*, vol. 34, p. 101653, 2022.
- [30] H. Luo, Q. Wang, Q. Guan, Y. Ma, F. Ni, E. Yang, and J. Zhang, "Heavy metal pollution levels, source apportionment and risk assessment in dust storms in key cities in northwest china," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 422, p. 126878, 2022.
- [31] S. Abdulla, D. Jamil, and K. Aziz, "Investigation in heavy metal contents of drinking water and fish from darbandikhan and dokan lakes in sulaimaniyah province-iraqi kurdistan region," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 612, p. 012023, IOP Publishing, 2020.
- [32] F. Ahmadijokani, H. Molavi, A. Peyghambari, A. Shojaei, M. Rezakazemi, T. M. Aminabhavi, and M. Arjmand, "Efficient removal of heavy metal ions from aqueous media by unmodified and modified nanodiamonds," *Journal of Environmental Management*, vol. 316, p. 115214, 2022.
- [33] X. Feng, R. Long, L. Wang, C. Liu, Z. Bai, and X. Liu, "A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites," *Separation and Purification Technology*, vol. 284, p. 120099, 2022.

- [34] G.-J. Jiao, J. Ma, Y. Li, D. Jin, J. Zhou, and R. Sun, "Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 421, p. 126722, 2022.
- [35] K. H. H. Aziz, F. S. Mustafa, K. M. Omer, S. Hama, R. F. Hamarawf, and K. O. Rahman, "Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review," *RSC advances*, vol. 13, no. 26, pp. 17595–17610, 2023.
- [36] O. J. Paredes-Vilca, L. J. Diaz, J. D. García, and J. A. Cruz, "Contaminación y pérdida de biodiversidad por actividades mineras y agropecuarias: estado del arte," *Revista de Investigaciones Altoandinas-Journal of High Andean Research*, vol. 26, no. 1, pp. 56–66, 2024.
- [37] D. M. Chirinos-Peinado and J. I. Castro-Bedriñana, "Lead and cadmium blood levels and transfer to milk in cattle reared in a mining area," *Heliyon*, vol. 6, no. 3, 2020.
- [38] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005.
- [39] Z. N. M. Salleh, *To produce the activated carbon from matured palm kernel shell*. PhD thesis, UMP, 2010.
- [40] M. Mohammed, A. Shitu, M. Tadda, and M. Ngabura, "Utilization of various agricultural waste materials in the treatment of industrial wastewater containing heavy metals: A review," *Int. Res. J. Environ. Sci*, vol. 3, no. 3, pp. 62–71, 2014.
- [41] J. Acharya, J. Sahu, C. Mohanty, and B. Meikap, "Removal of lead (ii) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation," *Chemical engineering journal*, vol. 149, no. 1-3, pp. 249–262, 2009.

- [42] R. Boopathy, S. Karthikeyan, A. B. Mandal, and G. Sekaran, "Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, no. 1, pp. 533–542, 2013.
- [43] W. Jonglertjunya, "Biosorption of lead (ii) and copper (ii) from aqueous solution," *Chiang Mai J. Sci*, vol. 35, no. 1, pp. 69–81, 2008.
- [44] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.
- [45] K. Banerjee, S. Ramesh, P. Nidheesh, K. Bharathi, *et al.*, "A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions," *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, vol. 3, no. 2, 2012.
- [46] J. Yang and K. Qiu, "Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 1, pp. 209–217, 2010.
- [47] A. Behnamfard and M. M. Salarirad, "Characterization of coconut shell-based activated carbon and its application in the removal of zn (ii) from its aqueous solution by adsorption," *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, no. 37-39, pp. 7180–7195, 2014.
- [48] M. A. Tadda, A. Ahsan, A. Shitu, M. ElSergany, T. Arunkumar, B. Jose, M. A. Razzaque, and N. N. Daud, "A review on activated carbon: process, application and prospects," *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*, vol. 2, no. 1, pp. 7–13, 2016.

- [49] A. Tursi, "A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion," *Biofuel Research Journal*, vol. 6, no. 2, pp. 962–979, 2019.
- [50] P. González-García, T. A. Centeno, E. Urones-Garrote, D. Ávila-Brandé, and L. Otero-Díaz, "Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons," *Applied surface science*, vol. 265, pp. 731–737, 2013.
- [51] P. González and Y. Pliego-Cuervo, "Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species," *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 99, pp. 32–39, 2013.
- [52] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," *Journal of environmental management*, vol. 113, pp. 170–183, 2012.
- [53] I. Lewis, "Chemistry of carbonization," *Carbon*, vol. 20, no. 6, pp. 519–529, 1982.
- [54] P. González-García, "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 1393–1414, 2018.
- [55] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, "Heavy metal toxicity and the environment," *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, pp. 133–164, 2012.
- [56] A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*. CRC press, 2000.
- [57] G. Bánfalvi, *Cellular effects of heavy metals*. Springer, 2011.
- [58] W. H. Organization et al., *Environmental health in urban development: report of a WHO expert committee [meeting held in Geneva from 17 to 23 April 1990]*. World Health Organization, 1991.

- [59] A. Ferrer, "Intoxicación por metales," in *Anales del sistema sanitario de Navarra*, vol. 26, pp. 141–153, SciELO Espana, 2003.
- [60] C. K. Mathews, K. E. Van Holde, and K. G. Ahern, *Bioquímica*. Pearson Education, 2004.
- [61] G. Mebrahtu and S. Zerabruk, "Concentration and health implication of heavy metals in drinking water from urban areas of tigray region, northern ethiopia," *Momona Ethiopian journal of science*, vol. 3, no. 1, pp. 105–121, 2011.
- [62] K. H. Vardhan, P. S. Kumar, and R. C. Panda, "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 290, p. 111197, 2019.
- [63] A. F. Lagalante, "Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 34, no. 3, pp. 173–189, 2004.
- [64] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively coupled plasma mass spectrometry: introduction to analytical aspects," *The Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, p. 115, 2019.
- [65] Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu, and G. Tian, "A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry," *Talanta*, vol. 178, pp. 324–338, 2018.
- [66] J. J. Silva, L. L. Paim, and N. R. Stradiotto, "Simultaneous determination of iron and copper in ethanol fuel using nafion/carbon nanotubes electrode," *Electroanalysis*, vol. 26, no. 8, pp. 1794–1800, 2014.
- [67] J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, "Square wave voltammetry," *Analytical chemistry*, vol. 57, no. 1, pp. 101–110, 1985.

- [68] I. Bontidean, C. Berggren, G. Johansson, E. Csöregi, B. Mattiasson, J. R. Lloyd, K. J. Jakeman, and N. L. Brown, "Detection of heavy metal ions at femtomolar levels using protein-based biosensors," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 19, pp. 4162–4169, 1998.
- [69] C. Gao, X.-Y. Yu, S.-Q. Xiong, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, "Electrochemical detection of arsenic (iii) completely free from noble metal: Fe₃O₄ microspheres-room temperature ionic liquid composite showing better performance than gold," *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 5, pp. 2673–2680, 2013.
- [70] G. Aragay, J. Pons, and A. Merkoçi, "Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection," *Chemical reviews*, vol. 111, no. 5, pp. 3433–3458, 2011.
- [71] S. K. Mustafa, M. A. AlSharif, *et al.*, "Copper (cu) an essential redox-active transition metal in living system—a review article," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 9, no. 01, p. 15, 2018.
- [72] K. D. Karlin and Z. Tyeklár, *Bioinorganic chemistry of copper*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [73] G. Varma V and A. K. Misra, "Copper contaminated wastewater—an evaluation of bio-remedial options," *Indoor and Built Environment*, vol. 27, no. 1, pp. 84–95, 2018.
- [74] S. K. Dutta and D. R. Lodhari, *Extraction of nuclear and non-ferrous metals*. Springer, 2018.
- [75] T. Huang, X. Wei, and S. Zhang, "Bioleaching of copper sulfide minerals assisted by microbial fuel cells," *Bioresource technology*, vol. 288, p. 121561, 2019.
- [76] Y. A. Kettanah, "Copper mineralization and alterations in gercus basalt within the gercus formation, northern iraq," *Ore Geology Reviews*, vol. 111, p. 102974, 2019.

- [77] Z. Shabbir, A. Sardar, A. Shabbir, G. Abbas, S. Shamshad, S. Khalid, G. Murtaza, C. Dumat, M. Shahid, *et al.*, "Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127436, 2020.
- [78] F. Nazir, A. Hussain, and Q. Fariduddin, "Hydrogen peroxide modulate photosynthesis and antioxidant systems in tomato (*solanum lycopersicum* L.) plants under copper stress," *Chemosphere*, vol. 230, pp. 544–558, 2019.
- [79] L. Garcia, E. Welchen, and D. H. Gonzalez, "Mitochondria and copper homeostasis in plants," *Mitochondrion*, vol. 19, pp. 269–274, 2014.
- [80] D. Zhang, X. Liu, J. Ma, H. Yang, W. Zhang, and C. Li, "Genotypic differences and glutathione metabolism response in wheat exposed to copper," *Environmental and Experimental Botany*, vol. 157, pp. 250–259, 2019.
- [81] E. J. Margalioth, J. G. Schenker, and M. Chevion, "Copper and zinc levels in normal and malignant tissues," *Cancer*, vol. 52, no. 5, pp. 868–872, 1983.
- [82] V. Goodman, G. Brewer, and S. Merajver, "Copper deficiency as an anti-cancer strategy," *Endocrine-related cancer*, vol. 11, no. 2, pp. 255–263, 2004.
- [83] E. Pensini, T. Laredo, L. Earnden, A. G. Marangoni, and S. M. Ghazani, "A 'three in one' complexing agent enables copper desorption from polluted soil, its removal from groundwater and its detection," *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 624, p. 126840, 2021.
- [84] A. K. Mallik, S. F. Kabir, F. B. A. Rahman, M. N. Sakib, S. S. Efty, and M. M. Rahman, "Cu (ii) removal from wastewater using chitosan-based adsorbents: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 4, p. 108048, 2022.

- [85] Y. Liu, H. Wang, Y. Cui, and N. Chen, "Removal of copper ions from wastewater: A review," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 20, no. 5, p. 3885, 2023.
- [86] D. G. Barceloux and D. Barceloux, "Cobalt," *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, vol. 37, no. 2, pp. 201–216, 1999.
- [87] D. J. Paustenbach, B. E. Tvermoes, K. M. Unice, B. L. Finley, and B. D. Kerger, "A review of the health hazards posed by cobalt," *Critical reviews in toxicology*, vol. 43, no. 4, pp. 316–362, 2013.
- [88] B. Ebert and W. Jelkmann, "Intolerability of cobalt salt as erythropoietic agent," *Drug testing and analysis*, vol. 6, no. 3, pp. 185–189, 2014.
- [89] M. Kobayashi and S. Shimizu, "Cobalt proteins," *European Journal of Biochemistry*, vol. 261, no. 1, pp. 1–9, 1999.
- [90] F. R. Adolfo, P. C. do Nascimento, D. Bohrer, L. M. de Carvalho, C. Viana, A. Guarda, A. N. Colim, and P. Mattiazzi, "Simultaneous determination of cobalt and nickel in vitamin b12 samples using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 147, pp. 241–245, 2016.
- [91] M. Smart, J. Gudmundson, and D. Christensen, "Trace mineral deficiencies in cattle: a review," *The Canadian Veterinary Journal*, vol. 22, no. 12, p. 372, 1981.
- [92] H. Lee, "Trace elements in animal production," *Trace elements in soil–plant–animal systems*, pp. 39–54, 1975.
- [93] S. Mahey and A. Thukral, "Effects of macro-and nano-cobalt oxide particles on barley seedlings and remediation of cobalt chloride toxicity using sodium hypochlorite," *Int J Plant Soil Sci*, vol. 3, pp. 751–762, 2014.

- [94] R. K. Tewari, P. Kumar, P. N. Sharma, and S. S. Bisht, "Modulation of oxidative stress responsive enzymes by excess cobalt," *Plant Science*, vol. 162, no. 3, pp. 381–388, 2002.
- [95] M. Azarakhsh, Z. Asrar, and H. Mansouri, "Effects of seed and vegetative stage cysteine treatments on oxidative stress response molecules and enzymes in *ocimum basilicum* L. under cobalt stress," *Journal of soil science and plant nutrition*, vol. 15, no. 3, pp. 651–662, 2015.
- [96] L. A. Wendling, J. K. Kirby, and M. J. McLaughlin, "Aging effects on cobalt availability in soils," *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, vol. 28, no. 8, pp. 1609–1617, 2009.
- [97] A. Thukral and P. Kaur, "Effect of some trace elements of polluted waters on the germination of *cyamopsis tetragonoloba* taub.," 1987.
- [98] A. Wallace, S. M. Sufi, E. M. Romney, *et al.*, "Regulation of heavy metal uptake and responses in plants.," *Regulation of heavy metal uptake and responses in plants.*, vol. 2, pp. 547–558, 1971.
- [99] N. Terry, "Physiology of trace element toxicity and its relation to iron stress," *Journal of Plant Nutrition*, vol. 3, no. 1-4, pp. 561–578, 1981.
- [100] M. Yaman, "Teucrium as a novel discovered hyperaccumulator for the phytoextraction of ni-contaminated soils.," *Ekoloji Dergisi*, vol. 23, no. 90, 2014.
- [101] S. Akkus Ozen and M. Yaman, "Examination of correlation between histidine, sulfur, cadmium, and cobalt absorption by *morus* L., *robinia pseudoacacia* L., and *populus nigra* L.," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 48, no. 10, pp. 1212–1220, 2017.

- [102] I. Nnorom and O. Osibanjo, "Heavy metal characterization of waste portable rechargeable batteries used in mobile phones," *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 6, pp. 641–650, 2009.
- [103] S.-R. Lim and J. M. Schoenung, "Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 251–259, 2010.
- [104] M. Klasson, I.-L. Bryngelsson, C. Pettersson, B. Husby, H. Arvidsson, and H. Westberg, "Occupational exposure to cobalt and tungsten in the swedish hard metal industry: air concentrations of particle mass, number, and surface area," *Annals of occupational hygiene*, vol. 60, no. 6, pp. 684–699, 2016.
- [105] G. Scansetti, G. Botta, P. Spinelli, L. Reviglione, and C. Ponzetti, "Absorption and excretion of cobalt in the hard metal industry," *Science of the total environment*, vol. 150, no. 1-3, pp. 141–144, 1994.
- [106] L. O. Simonsen, H. Harbak, and P. Bennekou, "Cobalt metabolism and toxicology—a brief update," *Science of the Total Environment*, vol. 432, pp. 210–215, 2012.
- [107] B.-J. Wang, J.-D. Wu, S.-C. Sheu, T.-S. Shih, H.-Y. Chang, Y.-L. Guo, Y.-J. Wang, and T.-C. Chou, "Occupational hand dermatitis among cement workers in taiwan," *Journal of the Formosan Medical Association*, vol. 110, no. 12, pp. 775–779, 2011.
- [108] J. P. Thyssen, J. D. Johansen, M. S. Jellesen, P. Møller, J. J. Sloth, C. Zachariae, and T. Menné, "Consumer leather exposure: an unrecognized cause of cobalt sensitization," *Contact Dermatitis*, vol. 69, no. 5, pp. 276–279, 2013.
- [109] D. Bregnbak, J. P. Thyssen, C. Zachariae, T. Menné, and J. D. Johansen, "Association between cobalt allergy and dermatitis caused by leather articles—a questionnaire study," *Contact Dermatitis*, vol. 72, no. 2, pp. 106–114, 2015.

- [110] F. H. Gardner, "The use of cobaltous chloride in the anemia associated with chronic renal disease," *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, vol. 41, no. 1, pp. 56–64, 1953.
- [111] A. Taylor, V. Marks, A. Shabaan, H. Mahmood, J. Duckham, and H. Lee, "Cobalt-induced lipaemia and erythropoiesis," *Dev Toxicol Environ Sci*, vol. 1, pp. 105–108, 1977.
- [112] J. L. Domingo, "Cobalt in the environment and its toxicological implications," *Reviews of environmental contamination and toxicology*, pp. 105–132, 1989.
- [113] B. E. Tvermoes, D. J. Paustenbach, B. D. Kerger, B. L. Finley, and K. M. Unice, "Review of cobalt toxicokinetics following oral dosing: Implications for health risk assessments and metal-on-metal hip implant patients," *Critical reviews in toxicology*, vol. 45, no. 5, pp. 367–387, 2015.
- [114] K. J. Bozic, S. Kurtz, E. Lau, K. Ong, V. Chiu, T. P. Vail, H. E. Rubash, and D. J. Berry, "The epidemiology of bearing surface usage in total hip arthroplasty in the united states," *JBJS*, vol. 91, no. 7, pp. 1614–1620, 2009.
- [115] Y.-M. Kwon, A. V. Lombardi, J. J. Jacobs, T. K. Fehring, C. G. Lewis, and M. E. Cabanela, "Risk stratification algorithm for management of patients with metal-on-metal hip arthroplasty: consensus statement of the american association of hip and knee surgeons, the american academy of orthopaedic surgeons, and the hip society," *JBJS*, vol. 96, no. 1, p. e4, 2014.
- [116] L. Leyssens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts, and L. Maes, "Cobalt toxicity in humans—a review of the potential sources and systemic health effects," *Toxicology*, vol. 387, pp. 43–56, 2017.

- [117] A. Lewis and P. Heard, "The effects of calcium phosphate deposition upon corrosion of cocr alloys and the potential for implant failure," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 75, no. 2, pp. 365–373, 2005.
- [118] A. Lewis, M. Kilburn, I. Papageorgiou, G. Allen, and C. Case, "Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of cocrmo alloys as used in orthopedic implants," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 73, no. 4, pp. 456–467, 2005.
- [119] M. M. Poznanović Spahić, S. M. Sakan, B. M. Glavaš-Trbić, P. I. Tančić, S. B. Škri-
vanj, J. R. Kovačević, and D. D. Manojlović, "Natural and anthropogenic sources of chromium, nickel and cobalt in soils impacted by agricultural and industrial activity (voj-
vodina, serbia)," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 54, no. 3, pp. 219–230, 2019.
- [120] T. Graedel, G. Gunn, and L. Tercero Espinoza, "Metal resources, use and criticality," *Critical metals handbook*, pp. 1–19, 2014.
- [121] W. McDonough, "Compositional model for the earth's core," *Treatise on geochemistry*, vol. 2, p. 568, 2003.
- [122] S. Mahey, R. Kumar, M. Sharma, V. Kumar, and R. Bhardwaj, "A critical review on toxicity of cobalt and its bioremediation strategies," *SN Applied Sciences*, vol. 2, pp. 1–12, 2020.

- [123] M. Ghaedi, B. Sadeghian, A. A. Pebdani, R. Sahraei, A. Daneshfar, and C. Duran, "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 187, pp. 133–141, 2012.
- [124] A. Lace and J. Cleary, "A review of microfluidic detection strategies for heavy metals in water," *Chemosensors*, vol. 9, no. 4, p. 60, 2021.
- [125] W. A. Stubblefield, E. Van Genderen, A. S. Cardwell, D. G. Heijerick, C. R. Janssen, and K. A. De Schamphelaere, "Acute and chronic toxicity of cobalt to freshwater organisms: using a species sensitivity distribution approach to establish international water quality standards," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 799–811, 2020.
- [126] O. Hamdaoui, "Removal of copper (ii) from aqueous phase by purolite c100-mb cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, no. 2-3, pp. 737–746, 2009.
- [127] M. Yadav, G. Singh, and R. Jadeja, "Physical and chemical methods for heavy metal removal," *Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity*, pp. 377–397, 2021.
- [128] N. Dizge, B. Keskinler, and H. Barlas, "Sorption of ni (ii) ions from aqueous solution by lewatit cation-exchange resin," *Journal of hazardous materials*, vol. 167, no. 1-3, pp. 915–926, 2009.
- [129] X. Yang, A. Fane, and S. Macnaughton, "Removal and recovery of heavy metals from wastewaters by supported liquid membranes," *Water Science and Technology*, vol. 43, no. 2, pp. 341–348, 2001.

- [130] A. Kabata-Pendias and H. Pendias, "Biogeochemistry of trace elements," *Pwn, Warszawa*, p. 400, 1999.
- [131] N. Badawy, A. El-Bayaa, A. Abdel-Aal, and S. Garamon, "Chromatographic separations and recovery of lead ions from a synthetic binary mixtures of some heavy metal using cation exchange resin," *Journal of hazardous materials*, vol. 166, no. 2-3, pp. 1266–1271, 2009.
- [132] Y. N. Thakare and A. K. Jana, "Performance of high density ion exchange resin (indion225h) for removal of cu (ii) from waste water," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 1393–1398, 2015.
- [133] N. H. Shaidan, U. Eldemerdash, and S. Awad, "Removal of ni (ii) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, no. 1, pp. 40–45, 2012.
- [134] T. Zewail and N. Yousef, "Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 83–90, 2015.
- [135] J. Glater, "The early history of reverse osmosis membrane development," *Desalination*, vol. 117, no. 1-3, pp. 297–309, 1998.
- [136] D. R. Paul, "Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis," *Journal of membrane science*, vol. 241, no. 2, pp. 371–386, 2004.
- [137] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, and G. Micale, "Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives," *Membranes*, vol. 10, no. 7, p. 146, 2020.

- [138] J.-M. A. Juve, F. M. S. Christensen, Y. Wang, and Z. Wei, "Electrodialysis for metal removal and recovery: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 134857, 2022.
- [139] Y. Liu, X. Ke, H. Zhu, R. Chen, X. Chen, X. Zheng, Y. Jin, and B. Van der Bruggen, "Treatment of raffinate generated via copper ore hydrometallurgical processing using a bipolar membrane electrodialysis system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 122956, 2020.
- [140] T. Mohammadi, A. Moheb, M. Sadrzadeh, and A. Razmi, "Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis," *Separation and Purification Technology*, vol. 41, no. 1, pp. 73–82, 2005.
- [141] B. Van der Bruggen, "Ion-exchange membrane systems—electrodialysis and other electromembrane processes," in *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, pp. 251–300, Elsevier, 2018.
- [142] R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H. Hamelers, and M. Tedesco, "Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications," *Journal of Membrane Science*, vol. 617, p. 118538, 2021.
- [143] M. d. M. Cerrillo-Gonzalez, M. Villen-Guzman, J. M. Rodriguez-Maroto, and J. M. Paz-Garcia, "Metal recovery from wastewater using electrodialysis separation," *Metals*, vol. 14, no. 1, p. 38, 2023.
- [144] H. v. Helmholtz, "Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern, mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche (schluss.)," *Annalen der Physik*, vol. 165, no. 7, pp. 353–377, 1853.

- [145] G. Lippmann *et al.*, “Relations entre les phénomènes électriques et capillaires,” *Ann. Chim. Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 494–549, 1875.
- [146] M. Gouy, “Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [147] D. L. Chapman, “Li. a contribution to the theory of electrocapillarity,” *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [148] M. Polat and H. Polat, “Analytical solution of poisson–boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 341, no. 1, pp. 178–185, 2010.
- [149] H. O. Stern-Hamburg, “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht,” *Z. Elektrochem. S. f. Electrochemie*, vol. 30, p. 508, 1924.
- [150] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, and M. Altunbaş, “The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of zno thin films,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 466, no. 1-2, pp. 447–450, 2008.
- [151] J. Wang, J. Cao, B. Fang, P. Lu, S. Deng, and H. Wang, “Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like zno frameworks in ionic liquids,” *Materials Letters*, vol. 59, no. 11, pp. 1405–1408, 2005.
- [152] Z. L. Wang, “Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology,” *ACS nano*, vol. 2, no. 10, pp. 1987–1992, 2008.
- [153] M. Chaari and A. Matoussi, “Electrical conduction and dielectric studies of zno pellets,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, no. 17, pp. 3441–3447, 2012.

- [154] S. Bhattacharyya and A. Gedanken, "A template-free, sonochemical route to porous zno nano-disks," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, no. 2-3, pp. 553–559, 2008.
- [155] B. Ludi and M. Niederberger, "Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization," *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 35, pp. 12554–12568, 2013.
- [156] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide—from synthesis to application: a review," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [157] C. Klingshirn, "Zno: material, physics and applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, 2007.
- [158] D. Banerjee, J. Lao, D. Wang, J. Huang, Z. Ren, D. Steeves, B. Kimball, and M. Sennett, "Large-quantity free-standing zno nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 10, pp. 2061–2063, 2003.
- [159] R. Wahab, S. Ansari, Y.-S. Kim, H.-K. Seo, and H.-S. Shin, "Room temperature synthesis of needle-shaped zno nanorods via sonochemical method," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 18, pp. 7622–7626, 2007.
- [160] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. L. Wang, "Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts," *Science*, vol. 303, no. 5662, pp. 1348–1351, 2004.
- [161] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxides," *Science*, vol. 291, no. 5510, pp. 1947–1949, 2001.
- [162] J.-J. Wu, S.-C. Liu, C.-T. Wu, K.-H. Chen, and L.-C. Chen, "Heterostructures of zno–zn coaxial nanocables and zno nanotubes," *applied physics letters*, vol. 81, no. 7, pp. 1312–1314, 2002.

- [163] Y. Huang, J. He, Y. Zhang, Y. Dai, Y. Gu, S. Wang, and C. Zhou, "Morphology, structures and properties of zno nanobelts fabricated by zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature," *Journal of materials science*, vol. 41, no. 10, pp. 3057–3062, 2006.
- [164] B. Nikoobakht, X. Wang, A. Herzing, and J. Shi, "Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 1, pp. 342–365, 2013.
- [165] G. Xu, "structure of pure zno micro/nanocombs," *J. Nanomater*, no. 2012, p. 797935.
- [166] W. Chiu, P. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M. A. Hamid, N. Huang, H. Lim, *et al.*, "Photocatalytic study of two-dimensional zno nanopellets in the decomposition of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 345–352, 2010.
- [167] M. Jose-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.-Q. Yang, K. Piyakis, and E. Sacher, "Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 19, pp. 9703–9711, 2005.
- [168] V. Polshettiwar, B. Baruwati, and R. S. Varma, "Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: synthesis and application in catalysis," *ACS nano*, vol. 3, no. 3, pp. 728–736, 2009.
- [169] M. Bitenc and Z. C. Orel, "Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 2, pp. 381–387, 2009.
- [170] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, no. 25, p. R829, 2004.
- [171] S. Desgreniers, "High-density phases of zno: Structural and compressive parameters," *Physical Review B*, vol. 58, no. 21, p. 14102, 1998.

- [172] V. Cauda, R. Gazia, S. Porro, S. Stassi, G. Canavese, I. Roppolo, and A. Chiolerio, "Nanostructured zno materials: Synthesis, properties and applications," in *Handbook of Nanomaterials Properties*, pp. 137–177, Springer, 2014.
- [173] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, "A review on zno: Fundamental properties and applications," *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [174] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, and R. Martins, "Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures," *Met. Oxide Nanostruct*, pp. 59–102, 2019.
- [175] M. Liu, A. Kitai, and P. Mascher, "Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese," *Journal of Luminescence*, vol. 54, no. 1, pp. 35–42, 1992.
- [176] M. D. Tortosa Jorques, *Preparación y caracterización de capas finas de semiconductores ternarios de ZnO mediante electrodeposición*. PhD thesis, Universitat Politècnica de València, 2011.
- [177] R. K. Pandey, S. Sahu, and S. Chandra, *Handbook Of Semiconductor Electrodeposition*. CRC Press, 2017.
- [178] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, and H.-W. Schock, "Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells," *Thin solid films*, vol. 361, pp. 79–83, 2000.
- [179] A. Rabenau, "The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, 1985.
- [180] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.

- [181] R.-C. Xie and J. K. Shang, "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide," *Journal of materials science*, vol. 42, no. 16, pp. 6583–6589, 2007.
- [182] H. Li, L. Zou, L. Pan, and Z. Sun, "Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization," *Environmental science & technology*, vol. 44, no. 22, pp. 8692–8697, 2010.
- [183] X. Xu, M. Wang, Y. Liu, T. Lu, and L. Pan, "Ultrahigh desalinization performance of asymmetric flow-electrode capacitive deionization device with an improved operation voltage of 1.8 v," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 189–195, 2017.
- [184] F. A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, "Application of capacitive deionisation in water desalination: a review," *Desalination*, vol. 342, pp. 3–15, 2014.
- [185] A. Johnson and J. Newman, "Desalting by means of porous carbon electrodes," *Journal of the electrochemical society*, vol. 118, no. 3, p. 510, 1971.
- [186] Y. Oren and A. Soffer, "Electrochemical parametric pumping," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 6, p. 869, 1978.
- [187] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "The use of capacitive deionization with carbon aerogel electrodes to remove inorganic contaminants from water," tech. rep., Lawrence Livermore National Lab., 1995.
- [188] C. Santos Santos, "Estudio de la desionización capacitiva para el tratamiento de aguas salobres: Evaluación de prestaciones y eficiencia energética," 2017.
- [189] M. An, "Ion removal trends in capacitive deionization and its application for treating industrial effluents," 2020.
- [190] M. E. Suss, T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadaccini, K. A. Rose, J. G. Santiago, and M. Stadermann, "Capacitive desalination with flow-through electrodes," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9511–9519, 2012.

- [191] T. Kim, J. Dykstra, S. Porada, A. Van Der Wal, J. Yoon, and P. Biesheuvel, "Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage," *Journal of colloid and interface science*, vol. 446, pp. 317–326, 2015.
- [192] N.-L. Liu, S.-H. Sun, and C.-H. Hou, "Studying the electrosorption performance of activated carbon electrodes in batch-mode and single-pass capacitive deionization," *Separation and Purification Technology*, vol. 215, pp. 403–409, 2019.
- [193] Z.-H. Huang, Z. Yang, F. Kang, and M. Inagaki, "Carbon electrodes for capacitive deionization," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 2, pp. 470–496, 2017.
- [194] R. Zhao, S. Porada, P. Biesheuvel, and A. Van der Wal, "Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis," *Desalination*, vol. 330, pp. 35–41, 2013.
- [195] I. Cohen, E. Avraham, M. Noked, A. Soffer, and D. Aurbach, "Enhanced charge efficiency in capacitive deionization achieved by surface-treated electrodes and by means of a third electrode," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 40, pp. 19856–19863, 2011.
- [196] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, "X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions," *Minerals*, vol. 12, no. 2, p. 205, 2022.
- [197] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (sem): A review," in *Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, vol. 2018, pp. 7–9, 2018.
- [198] M. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Ciencia e investigación*, vol. 53, 2013.

- [199] J. Wang and J. Schultze, "Analytical electrochemistry," *Angewandte Chemie-English Edition*, vol. 35, no. 17, pp. 1998–1998, 1996.
- [200] R. S. Nicholson and I. Shain, "Theory of stationary electrode polarography. single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems.,", *Analytical chemistry*, vol. 36, no. 4, pp. 706–723, 1964.
- [201] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [202] C. Braungardt, "Evaluation of analytical instrumentation. part xxvi: instrumentation for voltammetry," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 4, pp. 1249–1260, 2015.
- [203] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. CRC press, 2016.
- [204] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, vol. 16. Springer Science & Business Media, 2012.
- [205] J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids*, vol. 5. Elsevier, 2005.
- [206] J.-K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries*. John Wiley & Sons, 2012.
- [207] A. T. Hubbard, *Encyclopedia of surface and colloid science*, vol. 1. CRC press, 2002.
- [208] M. Che and J. C. Védrine, *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons, 2012.
- [209] S. Lowell and J. E. Shields, *Powder surface area and porosity*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2013.

- [210] L.-S. Fan and C. Zhu, "Principles of gas-solid flows," 1999.
- [211] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, and I. P. Parkin, "Evaluation of the bet theory for the characterization of meso and microporous mofs," *Small methods*, vol. 2, no. 11, p. 1800173, 2018.
- [212] W. Steele, G. Zgrablich, and W. Rudzinski, *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. Elsevier, 1996.
- [213] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051–1069, 2015.
- [214] D. Dollimore, P. Spooner, and A. Turner, "The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas," *Surface Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 121–160, 1976.
- [215] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [216] M. D. LeVan, *Fundamentals of adsorption: proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*, vol. 356. Springer Science & Business Media, 2012.
- [217] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and N. Seaton, "Studies in surface science and catalysis," 2007.
- [218] C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, and R. van Santen, *Modelling and simulation in the science of micro-and meso-porous materials*. Elsevier, 2017.

- [219] R. K. Mishra, A. K. Zachariah, and S. Thomas, "Energy-dispersive x-ray spectroscopy techniques for nanomaterial," in *Microscopy methods in nanomaterials characterization*, pp. 383–405, Elsevier, 2017.
- [220] J. J. Friel and N. C. Barbi, *X-ray Microanalysis and Computer-aided Imaging*. PGT, 1992.
- [221] D. McMullan, "Appendix ii a history of the scanning electron microscope, 1928–1965," in *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 133, pp. 523–545, Elsevier, 2004.
- [222] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.
- [223] S. J. Pennycook, "Scanning transmission electron microscopy, ; pennycook, sj, nellist, pd, eds," 2011.
- [224] R. G. Egdel and E. Bruton, "Henry moseley, x-ray spectroscopy and the periodic table," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 378, no. 2180, p. 20190302, 2020.
- [225] M. T. Z. Myint, S. H. Al-Harhi, and J. Dutta, "Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide micro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes," *Desalination*, vol. 344, pp. 236–242, 2014.
- [226] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [227] H. A. Maddah, M. A. Shihon, *et al.*, *Activated carbon cloth for desalination of brackish water using capacitive deionization*, vol. 10. IntechOpen London, UK, 2018.
- [228] A. S. Yasin, M. Obaid, I. M. Mohamed, A. Yousef, and N. A. Barakat, "Zro 2 nanofibers/activated carbon composite as a novel and effective electrode material for the

enhancement of capacitive deionization performance,” *RSC advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4616–4626, 2017.

- [229] G. A. González-Martínez, J. Zárate-Medina, and G. Rosas, “Synthesis and characterization of porous graphite oxide under a simple stirring process,” 2023.
- [230] C. Zhang, Z. Xu, Y. Hu, J. He, M. Tian, J. Zhou, Q. Zhou, S. Chen, D. Chen, P. Chen, *et al.*, “Novel insights into the hydroxylation behaviors of α -quartz (101) surface and its effects on the adsorption of sodium oleate,” *Minerals*, vol. 9, no. 7, p. 450, 2019.
- [231] D. Rattan Paul and S. P. Nehra, “Graphitic carbon nitride: a sustainable photocatalyst for organic pollutant degradation and antibacterial applications,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 3888–3896, 2021.
- [232] L. Lin, Y. Han, M. Fuji, T. Endo, X. Wang, and M. Takahashi, “Synthesis of hexagonal zno microtubes by a simple soft aqueous solution method,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, no. 1350, pp. 198–200, 2008.
- [233] K. Vijayalakshmi and K. Karthick, “High quality zno/cuo nanocomposites synthesized by microwave assisted reaction,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 832–836, 2014.
- [234] J. Choma, J. Jagiello, and M. Jaroniec, “Assessing the contribution of micropores and mesopores from nitrogen adsorption on nanoporous carbons: Application to pore size analysis,” *Carbon*, vol. 183, pp. 150–157, 2021.