

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESSALINIZAÇÃO UTILIZANDO TECNOLOGIA DE DEIONIZAÇÃO

CAPACITIVA

RAFAEL LINZMEYER ZORNITTA

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESSALINIZAÇÃO USANDO TECNOLOGIA DE DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

RAFAEL LINZMEYER ZORNITTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos de Separação e Eletroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

São Carlos

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Z88dt Zornitta, Rafael Linzmeyer.
Dessalinização usando tecnologia de deionização
capacitiva / Rafael Linzmeyer Zornitta. -- São Carlos :
UFSCar, 2015.
117 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Adsorção. 2. Eletrossorção. 3. Deionização capacitiva.
4. Carbono ativado. I. Título.

CDD: 660.28423 (20^º)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
RAFAEL LINZMEYER ZORNITTA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Luís Augusto Martins Ruotolo
(Orientador), UFSCar



Nerlso Bocchi
UFSCar



Wagner dos Santos Oliveira
UNICAMP

Dedico este trabalho aos meus pais Nelson Zornitta e Celia R. L. Zornitta e a minha irmã Vanessa L. Zornitta.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, que sempre me apoiaram e sempre acreditaram em mim e que, sem dúvida, sem o apoio deles, este trabalho não seria possível.

Agradeço ao professor Luís Augusto por me orientar neste trabalho, pela dedicação e horas de discussão das quais surgiram novas ideias, pelas oportunidades que surgiram e que me ajudaram a crescer como pesquisador e ainda, pela amizade.

Ao meu colega Julio que me auxiliou com várias ideias que foram muito pertinentes e importantes ao projeto.

Agradeço ao demais colegas de laboratório que sempre me acolheram muito bem e sempre me ajudaram no que foi necessário ao longo do projeto.

Agradeço também aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química por toda a ajuda prestada.

Agradeço à Prof. Dra. Romilda F. Felisbino, da UNIFESP, pelas análises de adsorção de nitrogênio.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar pela oportunidade de realizar o mestrado e ao CNPq, à FAPESP e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Agradeço, enfim, a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a concluir este trabalho. Muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo de diferentes materiais de carbono disponíveis comercialmente e que poderiam ser utilizados como eletrodos para deionização capacitiva. Dentre eles estão o tecido de carvão ativado, espuma de carbono, filtro de carbono, fibra de carbono, véu de carbono e pó de carvão ativado (CA). Esses materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, resistividade superficial, molhabilidade e voltametria cíclica. O desempenho dos diferentes eletrodos em termos da eletrossorção de cloreto de sódio foi avaliado para diferentes potenciais de célula.

O material que apresentou melhor capacidade de remoção de íons e ao mesmo tempo apresentando bons valores de eficiência de carga (Q_E) e consumo energético específico (η) foi o eletrodo preparado usando pó carvão ativado. Desta forma, este material foi selecionado para estudos posteriores em que diferentes estratégias de modificação deste eletrodo foram avaliadas para tentar otimizar suas características visando melhores resultados de eletrossorção. Dentre essas estratégias, adicionou-se negro de acetileno e cloreto de sódio na preparação do eletrodo visando melhorar sua condutividade e aumentar sua macroporosidade, respectivamente.

Um planejamento fatorial de experimentos foi utilizado a fim de verificar o efeito da massa de CA, negro de acetileno e cloreto de sódio usadas na preparação do eletrodo e também do potencial de célula sobre as variáveis dependentes remoção total de íons (R), Q_E e η . Observou-se nesta etapa que as variáveis que tiveram o maior efeito no processo de deionização capacitiva foram o potencial de célula e a massa do eletrodo (que por sua vez determina a sua espessura). Constatou-se que a adição de negro de acetileno ao eletrodo, apesar de aumentar a condutividade (como já era esperado), causava uma diminuição da área superficial específica através do entupimento de poros e como consequência, não verificou-se melhoria da eletrossorção, algo que seria esperado pela melhoria da condutividade do eletrodo. Posteriormente, foi realizada uma análise individual do efeito da macroporosidade e da espessura de eletrodo. Os resultados mostraram que o aumento da macroporosidade decorrente do uso de NaCl durante a preparação do eletrodo levou a um aumento da capacidade de eletrossorção somente para o eletrodo mais espesso, porém, na análise da influência do aumento da espessura do eletrodo, verificou-se que não houve um aumento linear na quantidade de íons removidos da solução em função do aumento da espessura, o que pode ser atribuído à não-uniformidade do campo elétrico no filme poroso. Desta forma, apesar do filme mais espesso

ter capacidade de remover mais íons, uma grande parte da massa de CA utilizada estava inativa. Adicionalmente, o aumento da espessura levou a uma diminuição da cinética de dessorção. Estes resultados indicam que a espessura do eletrodo deve ser otimizada.

Uma outra estratégia analisada para tentar melhorar a molhabilidade e a capacidade de eletrossorção do eletrodo de CA foi a deposição de sílica e alumina. Observou-se que houve realmente uma melhoria da molhabilidade, mas por outro lado, os voltamogramas destes eletrodos mostraram um aumento de sua resistividade e como consequência, além de não se verificar uma melhoria na capacidade de eletrossorção, houve ainda uma piora da cinética do processo.

Finalmente, a última estratégia utilizada para melhorar o eletrodo de CA foi a adição do polímero condutor polipirrol visando melhorar sua capacidade de remoção de íons através da introdução de pseudocapacitância. A adição de polipirrol causou um leve aumento no total de íons removidos da solução, porém, em todos os casos, os valores de Q_E e η foram piores do aqueles observados para o eletrodo de CA. Devido às características do polipirrol, a temperatura de secagem do eletrodo teve que ser reduzida de 130°C para 80°C e quando se reduziu esta temperatura verificou-se que esta variável desempenhava um papel importante na melhoria da capacidade de remoção de íons e da eficiência energética do eletrodo de CA.

Palavras-chave: Adsorção, eletrossorção, deionização capacitiva, carvão ativado, DIC.

ABSTRACT

In this work, different commercial carbon materials that could be used as electrodes for capacitive deionization were investigated: carbon cloth, carbon foam, carbon felt, carbon fiber, carbon veil and activated carbon powder (AC). The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), surface resistivity, wettability and cyclic voltammetry (CV). The performance in terms of electrosorption of NaCl was evaluated for different cell potentials.

The AC electrode showed the best capacity of removing ions, and presented good values of charge efficiency (Q_E) and specific energy consumption (η) and, thusly, it was chosen to be modified using different techniques in an attempt to improve its characteristics aiming better results of electrosorption. Part of the strategies was the addition of carbon black and sodium chloride in order to improve the electrode conductivity and its macroporosity, respectively.

A factorial experimental design was used to evaluate the effect of the AC mass, NA, mass of sodium chloride used in the electrode preparation and also the cell potential, on the capacity of removing ions (R), Q_E and η . The variables that showed the greatest effect on the CDI process was the cell potential and the AC mass (that create different thickness for the electrode). In spite of increasing the electrode conductivity, the NA did not show any improvement on the electrosorption of the electrode. Afterwards, an individual analysis showed that the use of sodium chloride to increase electrode macroporosity improved the capacity of the electrode to remove ions but just for the thickest electrode. However, it was verified that the increase of the thickness did not implied in a linear increase of the ion removal capacity. This behavior may be attributed to the non-uniform distribution of the electric field on the porous film. Thusly, even the thicker electrode showing a better capacity of removing ions, a great part of its mass was not being used for electrosorption. Additionally, the increase of the thickness led to a decrease on desorption. Those results indicate that the electrode thickness must be optimized.

Another strategy to improve the electrode wettability and capacitance was the deposition of silica and alumina. It was observed an improvement on the wettability of the electrode, however those electrodes voltammograms showed an increase on the resistivity and as result, besides not presenting any improvement on the capacity of electrosorption, there was still a reduction of the ion removal kinect.

Finally, the last strategy used to improve the AC electrode was the addition of the conducting polymer polypyrrole aiming to improve the electrode capacity of removing ions through the pseudo capacitance effect. The addition of polypyrrole increased the total of ions removed from solution, however, in all the cases, the values of Q_E and η were worse than those observed for the AC electrode. Due to the polypyrrole characteristics, the drying temperature used to prepare the electrode was reduced from 130°C to 80°C and when this temperature was reduced, it was verified that this variable had a strong effect on improving the capacity of removing ions and the energy efficiency of the AC electrode.

Key words: Adsorption, electrosorption, capacitive deionization, activated carbon, CDI.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Tecnologias usadas para dessalinização	4
2.1.1. Destilação	4
2.1.2. Osmose reversa	6
2.1.3. Eletrodialise e Eletrodialise reversa	9
2.2. Tecnologia de deionização capacitiva	12
2.2.1. Evolução da tecnologia	12
2.2.2. A tecnologia de DIC	14
2.2.3. A dupla camada elétrica (DCE)	16
2.2.4. Fatores que afetam a DIC	20
2.2.4.1. Capacitância Específica	20
2.2.4.2. Área superficial específica e distribuição de poros	23
2.2.4.3. Concentração do eletrólito	27
2.2.4.4. Fluxo cruzado	28
2.2.4.5. Co-íons	29
2.2.4.6. Modos operacionais	30
2.2.4.7. Tipos de íons em solução	32
2.2.5. Materiais de eletrodo	34
2.2.6. Eletrossorção	38
2.2.7. Regeneração do eletrodo	40
2.2.8. Recuperação de energia em sistema de DIC	41
2.2.9 Algumas aplicações	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. Materiais	43
3.2. Preparação dos eletrodos de CA	44
3.2.1. Eletrodos de CA modificados com NaCl e NA	45
3.2.2. Eletrodos de CA modificados com SiO ₂ e Al ₂ O ₃	46

3.2.3. Eletrodos de CA modificados com polipirrol dopado com cloreto (PPi-Cl-) e para-tolueno sulfonato (PPi-PTS-)	46
3.3. Planejamento fatorial de experimentos	49
3.4. Caracterização do eletrodo	50
3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura	50
3.4.2. Adsorção de nitrogênio	50
3.4.3. Resistividade superficial	50
3.4.4. Molhabilidade	51
3.4.5. Picnometria	52
3.4.6. Voltametria cíclica	54
3.5. Dessalinização em batelada com recirculação	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. Eletrodos de tecido de carbono e carvão ativado	59
4.1.1. Caracterizações dos eletrodos	59
4.1.1.1. MEV	59
4.1.1.2. Voltametrias cíclicas (VC)	61
4.1.1.3. Molhabilidade	63
4.1.2. Eletrossorção	64
4.2. Eletrodos de CA	69
4.2.1. Análise de parâmetros que influenciam a DIC	69
4.2.2. Análise detalhada do efeito do NaCl e da espessura do eletrodo	77
4.2.3. Efeito da espessura do eletrodo: uma abordagem detalhada	81
4.3. Eletrodos de CA decorados com nanopartículas de SiO₂ e Al₂O₃	86
4.3.1. Caracterização dos eletrodos	87
4.3.1.1. MEV	87
4.3.1.2. Molhabilidade	87
4.3.1.3. Voltametria cíclica	87
4.3.2. Eletrossorção	89
4.4. Eletrodos de CA modificados com polipirrol	91
4.4.1. Caracterização dos eletrodos	92

4.4.1.1. MEV	92
4.4.1.2. Resistividade superficial	92
4.4.1.3. ASE e distribuição de poros	94
4.4.1.4. Molhabilidade	97
4.4.1.5. Voltametria cíclica	98
4.4.2. Eletrossorção	98
5. CONCLUSÕES	104
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
7. REFERÊNCIAS	107
APÊNDICE A	112
APÊNDICE B	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de uma unidade de destilação de água marítima	5
Figura 2.2 - Esquema demonstrativo do funcionamento da osmose e da osmose reversa.....	8
Figura 2.3 - Esquema mostrando a secção de uma coluna de osmose reversa em funcionamento	9
Figura 2.4 - Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.....	10
Figura 2.5 - Energia consumida para produzir 1 m ³ de água deionizada com concentração de 0,3 g L ⁻¹ de NaCl em função da concentração de íons na entrada usando eletrodialise. Voltagem: 1,2 V; eficiência de carga: 100%	11
Figura 2.6 -Número de publicações e número de citações em deionização capacitiva.....	13
Figura 2.7 -Representação esquemática do processo DIC em que cátions são sequestrados no eletrodo negativo e ânions são sequestrados no eletrodo positivo durante o processo de eletrossorção (a). Durante a regeneração, cátions e ânions são dessorvidos e liberados em solução (b).....	14
Figura 2.8 -Ciclos de eletrossorção/regeneração em um processo de deionização capacitiva para um sistema operando em batelada.....	15
Figura 2.9 - (a) Representação esquemática da DCE e (b) distribuição de potenciais nas camadas interna (X ₁) e externa (X ₂) de Helmholtz.....	17
Figura 2.10 - Distribuição teórica de potencial elétrico dentro do poro de largura w.....	39
Figura 2.11 -Voltametria padrão de carga/descarga de um capacitor nas situações de: 1. capacitor ideal; 2. capacitor com resistividade; 3. capacitor de material de carbono; 4. influência de reações redox.....	21
Figura 2.12 - Distribuição de poros do aerogel de carbono pirolisado com N ₂	24
Figura 2.13 -Representação esquemática do efeito de <i>cross-over</i> que ocorre após a inversão do potencial aplicado sobre os eletrodos.....	28
Figura 2.14 -Eficiência de carga em função do potencial aplicado e da vazão para as células DIC e DICM.....	39
Figura 2.15 - Potencial zeta em função do pH para os óxidos de silício e alumínio.....	40
Figura 3.1 – Fluxograma do processo de preparação do eletrodo de carvão ativado.....	45

Figura 3.2 – Esquema da polarização de eletrodos gerando o efeito de pseudocapacitância no eletrodo para DIC.....	47
Figura 3.3 – Representação esquemática do dispositivo usado para medir a resistividade superficial do eletrodo de carbono.....	51
Figura 3.4 – Ilustração do método da gota séssil utilizado para determinar o ângulo de contato dos materiais de eletrodo.....	52
Figura 3.5 – Classificação dos poros de acordo com a IUPAC (a) exemplificação dos diferentes tipos de poros (b) e nomenclatura usada para os poros em DIC (b).....	53
Figura 3.6 – Esquema do procedimento utilizado para realizar a VC com os eletrodos analisados (a) e célula de voltametria cíclica (b).....	55
Figura 3.7 - Esquema do procedimento utilizado para realizar a dessalinização em batelada contínua (a) e célula de DIC (b).....	56
Figura 4.1 - Imagens MEV do FEC (a e b) e ESC (c e d) em duas ampliações diferentes; (e) VEC, (f) TEC e (g e h) carvão ativado + PVDF.....	60
Figura 4.2 – Voltamogramas dos diferentes eletrodos de carbono. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$	62
Figura 4.3 – Resultado típico de um experimento com 10 ciclos de eletrossorção/dessorção para o eletrodo de CA. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$, $\text{NaCl } 300\text{mgL}^{-1}$	65
Figura 4.4 – Remoção de NaCl (em percentagem) em função do tempo para os diferentes eletrodos. Valores de E_{cel} aplicados: (a) 1,0 V (a); (b) 1,2 V e (c) 1,4 V. $\text{NaCl } 300 \text{ mg L}^{-1}$	66
Figura 4.5 – Efeitos do Diagrama de Pareto para R (a), Q_E (b) e η (c). FFD $2^4 + 2\text{CP}$	70
Figura 4.6 – Superfícies de resposta: (a) R em função de m_{CA} e E_{cel} ($\% \text{NA} = 4,5$ e $\% \text{NaCl} = 15$); (b) Q_E em função de m_{CA} e E_{cel} ($\% \text{NA} = 0$ e $\% \text{NaCl} = 0$), (c) η em função de m_{CA} e E_{cel} ($\% \text{NA} = 4,5$ e $\% \text{NaCl} = 15$).....	72
Figura 4.7 – Diagrama de Pareto para Q_E (a) e η (b). PFC $2^3 + 2\text{PC}$	74
Figura 4.8 – Superfícies de resposta para Q_E (a) e η (b) em função de m_{CA} e $\% \text{NaCl}$. $\% \text{NA} = 4,5\%$ e $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$	75
Figura 4.9 - (a) isotermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros determinada de acordo com o método BJT.....	77
Figura 4.10 – Imagens MEV dos eletrodos de CA: (a) $m_{\text{CA}} = 0,576 \text{ g}$, $\% \text{NA} = 0$, $\% \text{NaCl} = 0$; (b) $m_{\text{CA}} = 1,008 \text{ g}$, $\% \text{NA} = 9$, $\% \text{NaCl} = 0$; (c) $m_{\text{CA}} = 0,576 \text{ g}$, $\% \text{NA} = 0$, $\% \text{NaCl} = 30$; (d) $m_{\text{CA}} = 1,008 \text{ g}$, $\% \text{NA} = 0$, $\% \text{NaCl} = 30$	78

- Figura 4.11** – Percentagem de remoção (a) e concentração na fase sólida (b) em função do tempo para o eletrodo de CA com diferentes espessuras preparados com e sem NaCl. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$, $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ 80
- Figura 4.12** – Q_E (a) e η (b) para os eletrodos preparados com e sem NaCl. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$, $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ 81
- Figura 4.13** – (a) R em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) R em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ 83
- Figura 4.14** – (a) q em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) q em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ 84
- Figura 4.15** – (a) Dessorção em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) constante cinética de dessorção em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; NaCl 300 mg L^{-1} 85
- Figura 4.16** - Q_E (a) e η (b) para os eletrodos com diferentes espessuras. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ 86
- Figura 4.17** – Imagens MEV do eletrodo de CA (a) e dos eletrodos de CA decorados com sílica (b) e alumina (c) 88
- Figura 4.18** – Voltamograma dos eletrodos de CA e CAO em diferentes velocidades de varredura 89
- Figura 4.19** – Remoção percentual para $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$ (a) e dessorção para $E_{\text{cel}} = -0,3 \text{ V}$ (b) em função do tempo para os eletrodos de CA e CAO. NaCl 600 mg L^{-1} 91
- Figura 4.20** – Imagens MEV dos eletrodos de CA com incorporação de PPI/ Cl^- (a e b) e PPI/ PTS^- (b) 93
- Figura 4.21** – Isotermas de adsorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) para os eletrodos preparados com PPI com diferentes dopagens (Cl^- e PTS^-) e proporções (5% e 20%) 95
- Figura 4.22** – Voltamogramas dos eletrodos de CA preparados em diferentes temperaturas e com 10% de PPI. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 97
- Figura 4.23** – Voltamogramas dos eletrodos preparados com diferentes quantidades de PPI. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 98
- Figura 4.24** – Concentração de NaCl na fase sólida em função do tempo para os eletrodos de CA preparados em diferentes temperaturas. NaCl 600 mg L^{-1} , $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$ 99
- Figura 4.25** – Remoção total para os eletrodos de CA modificados com diferentes quantidades de PPI (a) e de CA preparado a 80°C e o de CA modificado com 5% de PPI (b) para uma solução de NaCl 600 mg L^{-1} e $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$ 100

- Figura 4.26** – Remoção específica em função do tempo: (a) comparação entre os eletrodos de CA e CA/PPI e (b) efeito da massa de PPI no eletrodo. NaCl 600 mg L⁻¹, E_{cel} = 1,2 V..... 102
- Figura 4.27** – Valores de Q_E (a) e η (b) para os eletrodos preparados utilizando diferentes temperaturas e modificados com PPI. NaCl 600 mg L⁻¹, E_{cel} = 1,2 V..... 103
- Figura A1** -Detalhes construtivos do molde utilizado na preparação dos eletrodos de CA: (a) peça superior e (b) peça inferior; (c) foto do molde e do eletrodo de CA..... 112
- Figura A2** - Detalhes construtivos da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica: placas externas (a) e (b) nas quais são coladas as folhas de titânio em formato L (c)..... 113
- Figura A3** – Fotos da célula utilizada nos experimentos de voltametria cíclica, com detalhe para a placa de titânio (a) e o sistema utilizado com borracha para vedação e espaçador (b)..... 113
- Figura A4** - Detalhes construtivos da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de dessalinização: placas laterais (a e b) onde são coladas as folhas de titânio em formato de L (c)..... 114
- Figura A5** – Fotos do interior (a) e do exterior (b) da célula de DIC..... 114
- Figura A6** – Fotos do sistema de eletrossorção..... 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -Características das aplicações dos processos de membrana.....	7
Tabela 2.2 – Resumo dos diferentes materiais de eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC.....	37
Tabela 3.1 – Valores reais e codificados das variáveis independentes.....	49
Tabela 4.1 – Ângulos de contato dos eletrodos.....	64
Tabela 4.2 - Valores de Q_E e η para a dessalinização utilizando diferentes eletrodos aplicando-se diferentes potenciais de célula.....	68
Tabela 4.3 – Resistividade superficial e espessura dos filmes de CA (determinada por MEV).....	76
Tabela 4.4 – Resistividade superficial dos eletrodos de CA preparados a diferentes temperaturas e modificados com PPI dopado com Cl^-	92
Tabela 4.5 – Ângulo de contato dos eletrodos contendo PPI.....	96
Tabela B1 –Resultados experimentais do PFC $2^4 + 2 PC$	116
Tabela B2 – ANOVA para o PFC $2^4 + 2PC$	116
Tabela B3 - Resultados experimentais do PFC $2^3 + 2 PC$. $E_{cel} = 1,2 V$ (level 0).....	117
Tabela B4 – ANOVA para o PFC $2^3 + 2PC$	117

NOMENCLATURA

Letras latinas

ASE	área superficial específica	$[L^2 M]$
C	capacitância	$[ITM^{-1}]$
C(t)	concentração em um tempo t	$[M L^{-3}]$
C ₀	concentração inicial	$[M L^{-3}]$
D	comprimento dos fios de cobre	$[L]$
E _{cel}	potencial de célula	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
E _s	consumo energético em relação a massa removida	$[L^2T^{-3}]$
E _v	consumo energético em relação ao volume	$[MT^{-3}L^{-1}]$
F	constante de Faraday	$[ITN^{-1}]$
I	corrente elétrica	$[I]$
k ₀	constante cinética de ordem zero	$[T^{-1}]$
L	distância entre fios de cobre	$[L]$
m _{CA}	massa de carvão ativado	$[M]$
N ₀	número total de íons em solução	$[N]$
q	remoção específica ou concentração na fase sólida	$[-]$
Q _E	eficiência de carga	$[-]$
R	remoção de íons	$[-]$
R	constante dos gases ideais	$[ML^2T^{-2}\theta^{-1}N^{-1}]$
SDT	sólidos dissolvidos totais	$[M L^{-3}]$
U	potencial aplicado aos fios de cobre	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
V _{c, ap}	volume do cilindro aparente	$[L^3]$
V _{poros}	volume de poros	$[L^3]$
w	diâmetro de poro	$[L]$

x_i	valor codificado adimensional da variável	[-]
z	carga de valência	[-]
Z''	parte imaginária do espectro de impedância normalizado	[-]

Letras gregas

ϕ_{cem}	Potencial de capilaridade elétrica máxima	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
α	Nível de significância	[-]
ε	Porosidade	[-]
ϵ	Constante dielétrica do meio	[-]
η	Consumo energético específico	$[L^2T^{-3}]$
ι	Força iônica	$[MLT^{-2}]$
κ	Constante de Boltzmann	$[L^2MT^{-2}\theta^{-1}]$
v	Velocidade de varredura	$[L^2MT^{-4}I^{-1}]$
ξ_0	Valor não codificado da variável do ponto central	[-]
ξ_I	Valor não codificado da variável de maior nível	[-]
ξ_j	Valor não codificado da variável	[-]
ρ_{ap}	Densidade aparente	$[ML^{-3}]$
ρ_s	Resistividade superficial	$[L^2MT^{-3}]$
σ_0	Densidade de carga superficial	$[ITL^{-2}]$
σ_d	Densidade e de carga na camada difusa	$[ITL^{-2}]$
ψ	Potencial elétrico	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ψ_0	Potencial superficial	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ψ_d	Potencial da camada difusa	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ψ_i	Potencial elétrico da camada externa	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$
ψ_m	Potencial elétrico no plano médio	$[L^2MT^{-3}I^{-1}]$

ω' Frequência [T⁻¹]

Abreviaturas

ANOVA	Análise de variância
ASTB	Tri(sec-butoxido) de alumínio
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CAO	Eletrodo de carvão ativado com deposição de óxidos
CDC	Carbono derivado de carbetto
CM	Carbono mesoporoso
CM-F	Carbono mesoporoso obtido de floroglucinol
CMO	Carbono mesoporoso ordenado
CM-R	Carbono mesoporoso obtido de resorcinol
DCE	Dupla camada elétrica
DIC	Deionização capacitiva
DICM	Deionização capacitiva com membrana
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ED	Eletrodiálise
EDR	Eletrodiálise reversa
ESC	Espuma de carbono
FEC	Filtro de carbono
NA	Negro de acetileno
OR	Osmose reversa

PCA	Potencial de circuito aberto
PCZ	Potencial de carga zero
PPi	Polipirrol
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
TCA	Tecido de carvão ativado
TEC	Tecido de carbono
TEOS	Tetraetilortosilicato
VC	Voltametria cíclica
VEC	Véu de carbono

1. INTRODUÇÃO

Processos que visam a remoção de íons da água são atualmente de grande importância para solucionar problemas como o abastecimento de água potável, tratamento de água para uso residencial e industrial e para tratamento de efluentes industriais. Neste sentido, a deionização capacitiva (DIC) surgiu como uma alternativa tecnológica bastante atrativa, pois utiliza os conceitos de capacitância da dupla camada elétrica (DCE) para a eletrossorção de cátions e ânions. Além disso, durante o ciclo de regeneração, há ainda a possibilidade de recuperação de parte da energia armazenada durante o ciclo de adsorção. Todas estas características tornam o processo de DIC uma promessa bastante competitiva em termos energéticos e financeiros com tecnologias já estabelecidas e utilizadas industrialmente, como a osmose reversa (OR) e a destilação. No entanto, alguns obstáculos ainda devem ser superados para que o processo DIC possa ser efetivamente implantado. Dentre eles, pode-se destacar o desenvolvimento de um eletrodo que tenha boa capacidade de remoção de íons aliada a um baixo custo de produção. Este projeto tratou justamente desta questão: selecionar e desenvolver eletrodos de baixo custo utilizando materiais disponíveis comercialmente, melhorar suas propriedades e analisar seus desempenhos no processo de eletrossorção.

Neste trabalho foram estudados diversos aspectos relativos a DIC, como descritos a seguir:

- Investigou-se as diferentes formas de tecido de carbono e carvão ativado comercial e sua viabilidade de utilização como eletrodos para DIC. Esses materiais foram utilizados assim como recebidos e não foram submetidos a nenhum pré-tratamento ou modificação;
- Modificou-se os eletrodos de carvão ativado a fim de otimizar sua cinética e capacidade de eletrossorção. Estudou-se o efeito da adição de NaCl durante a preparação do eletrodo com a finalidade de criar macroporos os quais melhorariam a permeabilidade da solução a ser dessalinizada. Verificou-se também o efeito da adição de negro de acetileno, uma vez que este material é largamente utilizado na preparação de eletrodos para melhoria da condutividade. Por último, investigou-se o efeito do aumento da massa de carvão ativado na preparação do eletrodo (gerando diferentes espessuras de eletrodo) a fim de verificar se o aumento de massa gerava um aumento linear na quantidade de íons removidos da solução;
- Os eletrodos foram avaliados para a dessalinização de uma água salobra sintética e seu desempenho foi avaliado em termos da cinética de eletrossorção/dessorção, eficiência de carga e consumo energético específico;

- Em uma segunda etapa deste projeto, o eletrodo que apresentou o melhor desempenho nos testes comparativos realizados foi escolhido para tentar ser otimizado através da utilização de: 1) SiO_2 e Al_2O_3 visando obter eletrodos assimétricos capazes de aumentar a capacitância e diminuir o tempo de regeneração; e 2) polímero condutor polipirrol visando aumentar a capacidade de armazenamento de carga decorrente da pseudocapacitância obtida através deste material;
- A caracterização dos materiais utilizados foi realizada através de sua resistividade superficial, morfologia por microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica, distribuição de poros, capacitância na DCE obtida por voltametria cíclica, capacidade e cinética de eletrossorção e dessorção, eficiência de carga e consumo energético específico.

O objetivo final deste trabalho foi obter um material de eletrodo com uma boa capacidade de remoção de íons, uma boa eficiência energética e um baixo custo de produção que possa ser utilizado em células de DIC para aplicação da dessalinização de águas salobras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O problema da demanda por água de qualidade é algo cada vez mais frequente nos dias atuais. Isto se deve, principalmente, ao crescimento populacional associado ao mal uso das fontes naturais, que após sua utilização retornam ao meio-ambiente sem o tratamento adequado. Interessante observar que a utilização da água para consumo humano representa um baixo percentual (8%) quando comparado com a agricultura e a indústria, que consomem 69% e 20%, respectivamente (Phillippi *et al.*, 2004).

O aumento no consumo e as previsões de que haverá uma redução no acesso a água de qualidade levaram a Revista Fortune em 2000 a declarar que a água será tão preciosa no século XXI quanto o petróleo foi no século XX (Tully, 2000).

O Brasil é o país com a maior quantidade de água disponível do planeta, somando 8% das reservas mundiais e 18% de toda água superficial do planeta. Entretanto, esta água não está distribuída de forma homogênea. A região amazônica é o local onde está localizado o maior volume de água no Brasil (atingindo 80% das reservas nacionais), e também, a região com menor densidade populacional, somando apenas 8% da população brasileira. Em contrapartida, a região nordeste brasileira, local que frequentemente sofre com escassez de água, abriga 27% da população do país e tem acesso a somente 3,3% do volume de água total (Paz *et al.*, 2000). Sendo assim, um grande desafio é conseguir fazer com que a população desta região tenha um maior acesso a água de qualidade para consumo.

O semiárido brasileiro é uma região que compreende grande parte do nordeste e pequena parte do sudeste brasileiro. Trata-se de uma região que apresenta altas temperaturas, altos índices de evaporação e baixos índices pluviométricos. A associação destas características leva a água a se tornar uma substância escassa tanto para consumo humano quanto para sua utilização em indústrias e agricultura. Aproximadamente 22,5 milhões de pessoas vivem no semiárido (11,8 % da população brasileira) que por sua vez apresenta um dos menores IDH relativos brasileiros devido à dificuldade de acesso à água.

No entanto, apesar da indisponibilidade de água superficial, a ABAS (Associação Brasileira de Água Subterrânea) estimou que 19,5 bilhões de m³ de água por ano poderiam ser retirados do subsolo sem risco de exaustão. Entretanto, o uso desta água é limitado pela sua quantidade de sais visto que ela esteve em contato com rochas cristalinas por um grande período de tempo com rochas cristalinas, o que a tornou salobra (Soares *et al.*, 2006). Desta forma, como a água é indispensável para o consumo humano e também para o desenvolvimento

econômico da região, faz-se necessário o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de tornar a água salobra potável ou própria para utilização agrícola e industrial.

Em 2004, de acordo com a Associação dos Geógrafos Brasileiros, existiam mais de 3000 sistemas de dessalinização instalados na região semiárida brasileira. Infelizmente, a maior parte deles não está funcionando adequadamente devido à falta de manutenção ou devido ao mal uso.

Atualmente, os principais métodos existentes para dessalinização são a osmose reversa (OR), a destilação flash de múltiplos efeitos (DFE) e a eletrodialise (ED). Entretanto, um grande limitante de todos os métodos é o alto consumo energético associado a dificuldades de manutenção. Desta forma, se faz necessária uma tecnologia que possua um baixo consumo energético, associado a facilidade de manutenção que possa desta forma ser utilizada em larga escalada em regiões mais necessitadas. A tecnologia de deionização capacitiva (DIC) é uma possível alternativa que começou a ser estudada em meados dos anos 60 e que se baseia na aplicação de baixos potenciais elétricos para remoção de íons de uma solução aquosa. Trata-se de uma tecnologia de fácil manutenção e que apresenta baixo consumo energético devido a aplicação de baixos potenciais.

2.1. Tecnologias usadas para dessalinização

As técnicas para dessalinização visam ao provimento de água de qualidade para as mais diversas áreas, principalmente, para o suprimento de água potável. As três categorias básicas usadas para dessalinização são: processos térmicos, tecnologias de membranas e processos químicos.

2.1.1. Destilação

A necessidade de produzir água para consumo humano vem de longa data. Os primórdios datam da época das embarcações nas quais se fazia necessário o tratamento da água do mar para o consumo dos tripulantes. Desenhos da época de 200 AC chegam a ilustrar os tripulantes fervendo a água do mar e utilizando uma esponja sobre a água fervente para absorver a água sem o sal e, então, consumi-la.

O processo de destilação solar (DS) para dessalinização de águas é o processo de destilação mais antigo que se conhece. De acordo com Malik *et al.* (1985), houve um relato feito por Mouchot em 1869 da utilização deste método por um alquimista árabe no século XV que utilizou espelhos de damasco polido para a destilação solar (Kalogirou, 2005).

A DS é considerada uma das alternativas mais promissoras para dessalinização da água do mar, já que pode ser utilizada em lugares áridos com regiões ensolaradas. Um destilador solar possui uma estrutura muito simples geralmente composta de duas partes: o equipamento de coleta e o destilador. Entretanto, sua baixa eficiência tem levado os pesquisadores a tentar buscar formas alternativas para reduzir a perda térmica nestes equipamentos (Mathioulakis *et al.*, 2007).

Atualmente, a técnica ainda mais comum para dessalinização é a destilação de múltiplos estágios (DFE), especialmente aonde a energia não é um problema (Semiat, 2008). Isto porquê o processo de destilação térmica possui diversas desvantagens energéticas associadas a irreversibilidades no processo, além do próprio processo se basear no fornecimento de energia térmica. De acordo com Semiat (2008) o consumo energético da DME está na faixa de 15 a 58 kW h m⁻³.

O processo da destilação flash de múltiplos estágios baseia-se no princípio da evaporação flash. Nesta técnica, a água do mar é evaporada através da redução de pressão e aumento da temperatura, como observado na Figura 2.1. A economia que pode ser obtida pela DFE é obtida através do aquecimento regenerativo no qual a água que está sofrendo o processo flash em cada compartimento cede uma certa quantidade de calor para a água do mar que está sendo alimentada ao processo. O calor de condensação que é liberado pela condensação da água que era vapor aumenta gradualmente a temperatura da água do mar que entra no processo. Uma planta de DFE consiste de um sistema que fornece calor, um que recupera o calor e seções que rejeitam calor.

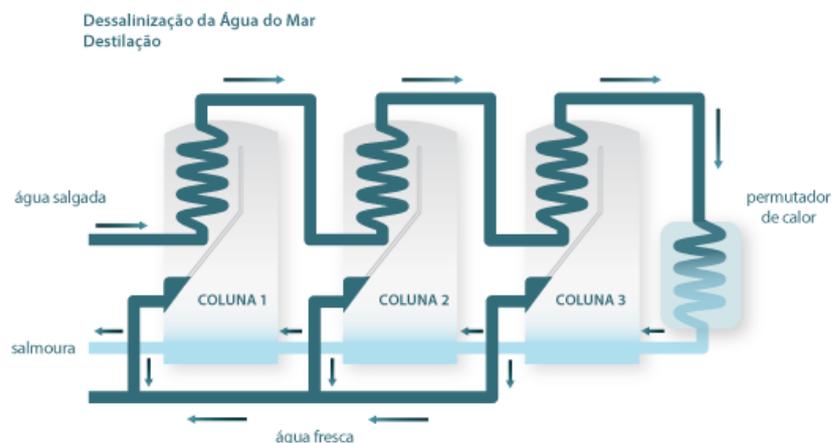


Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de uma unidade de destilação de água marítima
(Fonte: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=223&Itemid=413,
30/11/2014)

A destilação pode remover quase todas as impurezas da água, dentre eles estão o sódio, cálcio e magnésio (que conferem dureza a água), e outros sólidos dissolvidos (incluindo ferro e manganês), fluoreto e nitrato. Se operado de forma correta, este método pode inativar microrganismos tais como bactérias, vírus e protozoários. A destilação também pode remover muitos compostos orgânicos, metais pesados (tais como o chumbo), cloreto, cloro aminas, e radionucleídeos.

Entretanto, nenhum tratamento pode existir sozinho. Todos eles possuem suas limitações, e, frequentemente, se faz necessária a utilização de uma sequência de processos para tratar efetivamente a água. A destilação não é diferente, e parte da água que é tratada por este método pode conter traços das impurezas originais antes da destilação. A remoção de compostos orgânicos por destilação varia de acordo com a composição química do contaminante. Alguns pesticidas, solventes voláteis, e compostos orgânicos voláteis, tais como benzeno e tolueno, com pontos de ebulição próximos ou abaixo do da água irão vaporizar junto com a água dentro da coluna. Tais componentes não serão totalmente removidos a menos que outro processo seja empregado antes da condensação.

A utilização do processo de destilação em escalada industrial apresenta algumas desvantagens. Como se faz necessária a utilização de calor para aquecer e vaporizar a água, muitos combustíveis fósseis acabam sendo utilizados o que leva, desta forma, a um aumento da poluição ambiental. Para reduzir estes danos ambientais, muitos sistemas utilizam o sistema flash que reduz a pressão dentro da coluna de destilação o que ajuda a vaporizar a água em temperaturas mais baixas. Mesmo assim, este procedimento leva a um aumento no consumo energético da coluna. A destilação é largamente utilizada em países do oriente médio para dessalinização da água onde o combustível fóssil é abundante e a água é escassa (<http://science.jrank.org/pages/2018/Desalination.html>, 30/11/2014). Porém, na maioria dos países com problemas de falta de água, a utilização do processo de destilação não é economicamente viável.

2.1.2. Osmose reversa

As tecnologias com membranas são as mais utilizadas atualmente nos Estados Unidos, enquanto que as tecnologias térmicas são as menos usadas (Younos e Tulou, 2005).

A osmose reversa (OR) faz parte do grupo de tecnologias de dessalinização que utiliza membranas. No caso da osmose reversa utiliza-se uma membrana de uma fina camada porosa que permite que moléculas de água passem através dela, mas simultaneamente previne

a passagem de componentes indesejáveis como vírus, bactérias, metais e sais (Younos e Tulous, 2005). Em geral, tratamentos que utilizam membranas usam como força motriz a pressão.

Dentre as tecnologias que utilizam membranas, podem-se incluir a nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. A OR e alguns processos de nanofiltração são considerados efetivos na remoção de sais. A Tabela 2.1 apresenta alguns valores de pressão, tamanhos de partículas removidas e aplicação de alguns processos com membranas.

Tabela 2.1 -Características das aplicações dos processos de membrana (Duranceau, 2001)

Processos com membrana	Pressão aplicada (kPa)	Tamanho mínimo de partícula removida	Aplicação e eficiência média
Microfiltração	30-500	0,1-3 μm	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção de partículas/turbidez (>99%); ✓ Remoção de bactérias/protozoários (>99,99%);
Ultrafiltração	30-500	0,01 – 0,1 μm	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção partículas/turbidez (>99%); ✓ Remoção de bactérias/protozoários (>99,999%); ✓ Remoção de Carbono Orgânico Total (<20%); ✓ Remoção parcial de vírus;
Nanofiltração	500-1000	200 – 400 Dalton	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Remoção de turbidez (>99%); ✓ Remoção de cor (> 98%); ✓ Remoção de Carbono Orgânico Total (>95%); ✓ Remoção de dureza (> 90%); ✓ Remoção de contaminantes orgânicos sintéticos (0-100%); ✓ Remoção de sulfato (> 97%); ✓ Remoção de vírus (>95%);
Osiose reversa	1000-5000	50 - 200 Dalton	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dessalinização (> 99%); ✓ Remoção de radionucleídeos (> 97%); ✓ Remoção de nitrato (85 – 95%); ✓ Remoção de vírus (> 95%); ✓ Remoção de As, Cd, Cr, Pb, F (40 até > 98%);

A OR é um processo físico que usa o fenômeno da osmose que se baseia na diferença na pressão osmótica entre a água salgada e a água pura para remover os sais da água (Figura 2.2). Neste processo, uma pressão maior que a osmótica é aplicada na solução salina que irá passar através de membranas porosas sintéticas que irão remover o sal da solução (Figura 2.2 (c)). A solução concentrada é então descartada. O processo de osmose reversa é efetivo para remoção de sólidos dissolvidos totais (SDT) em concentrações de até 45.000 mg L⁻¹, logo pode ser usada para dessalinizar até mesmo água do mar (Younos e Tulou, 2005). De acordo com Anderson *et al.*(2010), a OR representa mais de 80% dos processos de dessalinização que utilizam membranas.

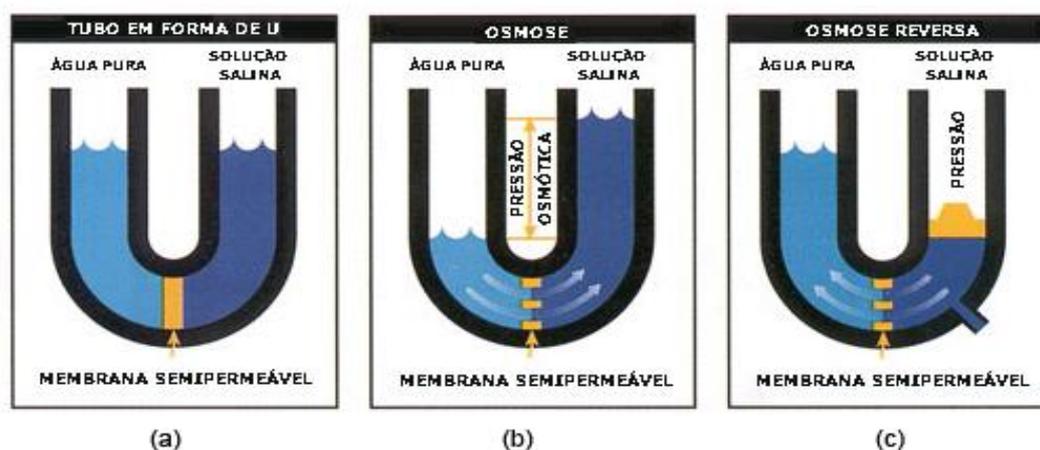


Figura 2.2 - Esquemas demonstrativo do funcionamento da osmose e da osmose reversa (Fonte: http://www.waterworks.com.br/osmosereversa_tecnologia.html, 30/01/2015).

Para a água salobra, a pressão necessária para o processo varia entre 965 até 2758 kPa. Para a água do mar a pressão pode atingir o valor de 8274 kPa. Logo, a concentração de STD está diretamente ligada ao custo total de energia do processo (Younos e Tulou, 2005).

Afim de reduzir custos e melhorar a retenção de sais, se faz necessário um pré-tratamento da água antes do processo de OR. A água alimentada deve estar livre de grandes partículas, materiais orgânicos, bactérias, óleo e graxa. É comum a adição de produtos químicos para prevenir a formação de precipitados e incrustação na membrana. Certas membranas são sensíveis a oxidantes tais como cloro; portanto, outros químicos devem ser adicionados para remover os oxidantes da água de alimentação antes do tratamento com membrana. Um pós-tratamento também pode ser necessário dependendo do uso da água tratada (Younos e Tulou, 2005).

Na Figura 2.3 pode-se observar como funciona a coluna de osmose reversa. A água salgada entra no início da coluna e passa pela membrana semipermeável através da aplicação de uma pressão. No tubo central, a água purificada é recolhida enquanto a água salgada concentrada é descartada.

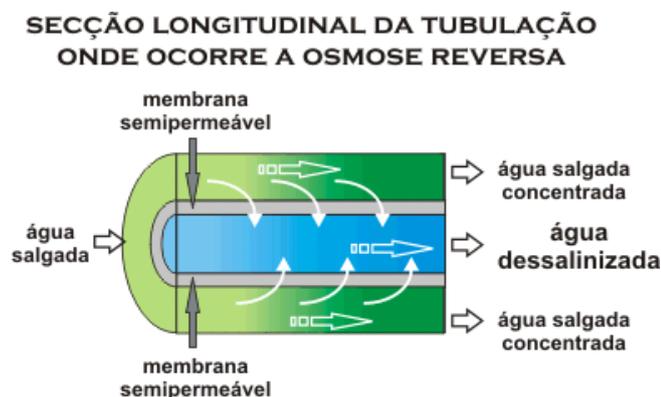


Figura 2.3 - Esquema mostrando a seção de uma coluna de osmose reversa em funcionamento (Fonte: <http://alfaconnection.net/meio%20ambiente/gerenciamento%20das%20aguas.htm>, 01/12/2014).

A relação da quantidade de água alimentada e a quantidade de água tratada no processo de OR está entre 30 a 80 % dependendo da qualidade da água de alimentação, pressão aplicada e outros fatores (Younos e Tulou, 2005).

Dentre as principais desvantagens deste método, pode-se citar o custo das membranas, as quais devem ser trocadas após um determinado período de operação, a necessidade de limpeza periódica da membrana para remover incrustações e sua baixa resistência a cloretos. Por fim, para projetos em grande escala, pode-se destacar que o consumo energético é elevado, com valores entre 2,9 e 3,7 kWh por m³ de água produzida (Anderson *et al.*, 2010), decorrente principalmente da necessidade de aplicação de altas pressões para fazer com que a água a ser tratada flua através da membrana semipermeável.

2.1.3. Eletrodialise e Eletrodialise reversa

Outro processo que envolve o uso de membrana e pode ser utilizado no tratamento de águas salobras é a eletrodialise (ED) e a eletrodialise reversa (EDR). A ED usa como força eletromotriz de separação uma voltagem aplicada a eletrodos paralelos separados por membranas, conforme mostrado na Figura 2.4. A separação dos minerais ocorre em unidades individuais de membranas chamadas de pares de células. Um conjunto unitário de célula consiste de um cátodo, um ânodo, uma membrana de transferência aniônica, uma membrana catiônica e dois espaçadores. O número de células dentro do sistema varia de acordo

com a necessidade do processo. O material do espaçador é importante para distribuir a água de forma homogênea por toda a superfície da membrana.

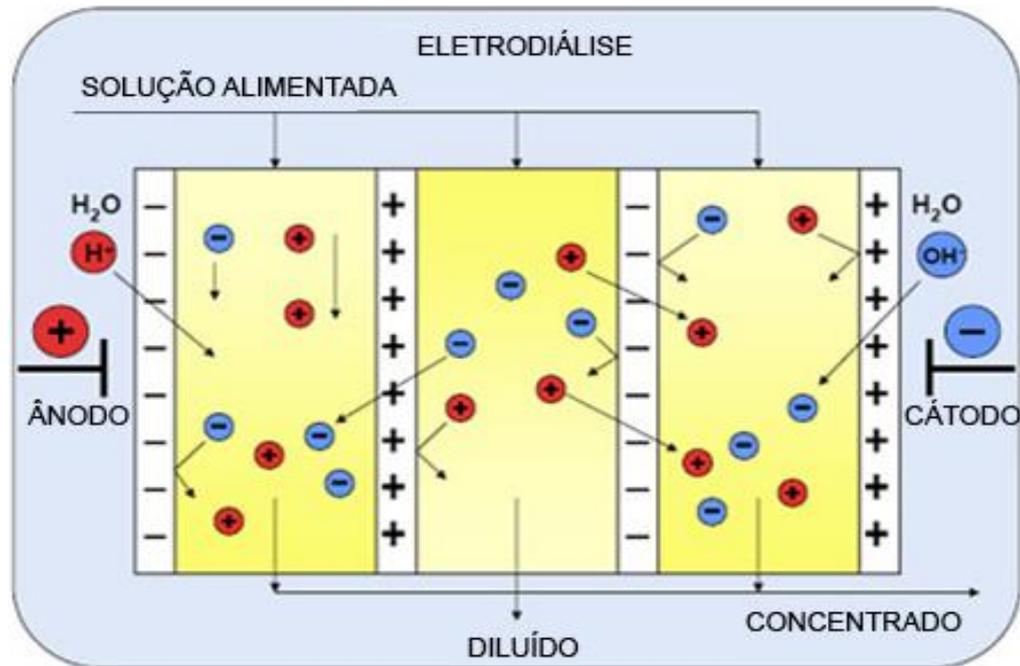


Figura 2.4 -Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.

De acordo com Younos e Tulou (2005) a ED é um processo eficaz para dessalinização de uma solução de cloreto de sódio, pois no cátodo são formados íons hidroxila (OH^-) que atraem os íons sódio e no ânodo são formados íons H^+ que atraem os íons cloreto. A formação destes íons ocorre através da eletrólise da água, portanto, se faz necessária a aplicação de uma voltagem aos eletrodos. A pressão externa que deve ser aplicada ao sistema de ED é muito menor do que a necessária para a OR, chegando a valores entre 483 a 621 kPa. O índice de recuperação de água deste método é alto e pode remover entre 75% e 98% dos STD na água alimentada. A EDR é similar a ED, exceto que existe um processo de regeneração das membranas no qual ocorre uma reversão entre o cátion e o ânion que alterna o fluxo de corrente. A polaridade pode ser invertida até 4 vezes em uma hora, gerando um mecanismo de limpeza que diminui a quantidade de incrustações e reduz o entupimento da membrana. Neste caso, a recuperação de água pode chegar até 94%.

A ED e a EDR são processos que não são sensíveis ao pH ou ao nível de dureza da água de alimentação e é adaptável a vários parâmetros de operação. Além disso, requer uma menor quantidade de energia para operação e seus custos de manutenção são geralmente baixos. Os custos estão diretamente relacionados à concentração de sais na água de alimentação. Estes

processos têm melhor desempenho em concentrações de até 4000 mg de STD L⁻¹ e não são economicamente viáveis para maiores concentrações (Brunner, 1990).

A Figura 2.5 mostra o consumo de energia apresentado por Anderson *et al.* (2010) para o processo de ED em função da concentração de cloreto de sódio, considerando-se uma eficiência de corrente máxima a fim de obter a quantidade mínima de energia necessária para realizar o processo de eletrodialise. Fica claro na Figura 2.5 que em uma situação ideal e para altas concentrações, a ED não é competitiva com a OR, visto que o processo osmótico consome entre 2,9–3,7 kW h m⁻³, conforme mencionado anteriormente.

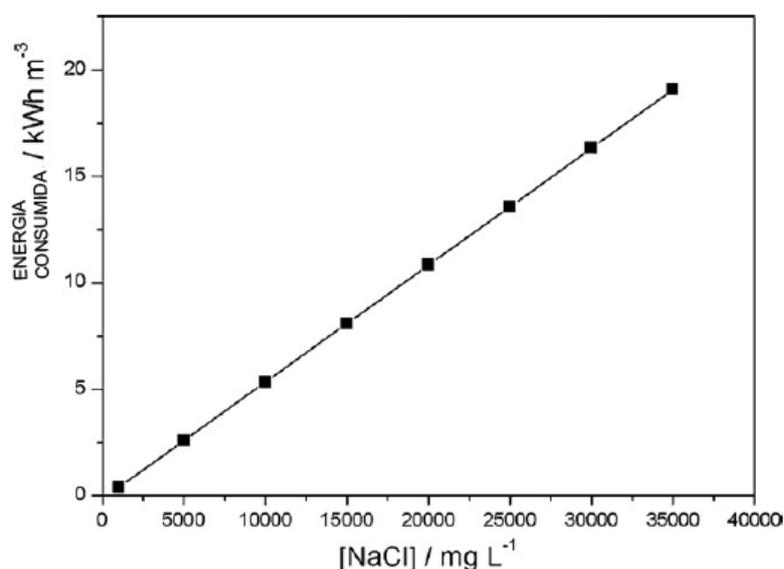


Figura 2.5 - Energia consumida para produzir 1 m³ de água deionizada com concentração de 0,3 g L⁻¹ de NaCl em função da concentração de íons na entrada usando eletrodialise. Voltagem:1,2 V; eficiência de carga:100%. (Anderson *et al.*, 2010)

Dentre as desvantagens do processo de eletrodialise, pode-se destacar que este é um processo que funciona melhor na remoção de espécies com baixa massa molecular. O consumo de energia é diretamente proporcional à salinidade da água; portanto, é um processo praticável quando a salinidade da água não é maior que 6000 mg L⁻¹ de STD. Além disso, o processo não é adequado para água com valor de STD menor que 400 mg L⁻¹ devido à baixa condutividade da solução. É importante mencionar que membranas com maiores áreas tem que ser usadas para satisfazer a necessidade de soluções de baixas concentrações (Anderson *et al.*, 2010). Vale salientar que com a utilização de membranas podem ocorrer problemas como a incrustação e o entupimento e a limpeza e substituição das membranas é um custo que deve ser considerado na utilização deste processo.

2.2. Tecnologia de deionização capacitiva

2.2.1. Evolução da tecnologia

O avanço nas tecnologias com membranas reduziu gradualmente o custo necessário para produzir água potável para o consumo humano, no entanto, elas ainda possuem desafios no que tange à minimização do consumo energético para a dessalinização em larga escala, principalmente em elevadas concentrações, como a água do mar. Essa questão torna-se ainda mais importante quando se considera a aplicação da dessalinização para a produção de água para a indústria e para a agricultura, principalmente porque esses setores representam aproximadamente 85% da água utilizada pela humanidade. Assim, o custo com energia deve diminuir drasticamente nos processos que utilizam membranas para que ele possa ser usado em grande escala na indústria e na agricultura (Welgemoed e Schutte, 2005).

Neste contexto, a tecnologia de DIC surge como uma alternativa promissora em relação as outras tecnologias para dessalinização. Primeiramente, a DIC requer a aplicação de baixos potenciais elétricos para promover a remoção de íons da solução que está sendo tratada. Isto implica em um menor consumo energético por volume de água tratada. Além disso, a eficiência de carga da DIC pode atingir valores próximos a 100%, ou seja, o aproveitamento da energia fornecida ao sistema pode ser quase completo como verificado pelos autores Kim e Choi (2010). Soma-se a isto o fato de que por se tratar de um processo capacitivo, parte da energia utilizada no processo DIC pode ser recuperada no processo de regeneração como mostrado por Długolecki e Wal (2013), tornando o sistema muito mais eficiente em termos energéticos. Não obstante, os eletrodos utilizados em DIC podem ser compostos de materiais baratos e abundantes como por exemplo, o carvão ativado. Por fim, no processo de dessalinização por DIC o único rejeito obtido é uma solução concentrada de sais advinda do processo de regeneração (dessorção). Diante deste cenário, as pesquisas na área de DIC vêm crescendo exponencialmente nos últimos anos no desenvolvimento de novos eletrodos com grandes capacidades de remoção de íons e na investigação dos melhores modos operacionais para dessalinização.

Os primeiros estudos em DIC datam de meados dos anos 60 e início dos anos 70. O conceito foi primeiramente introduzido por Caudle *et al.* (1966), que usaram eletrodos porosos de carbono, feitos de pó de carbono ativado aplicados em um sistema de dessalinização de água com fluxo axial. Posteriormente, Johnson *et al.* (1973) investigaram as propriedades regenerativas dos eletrodos de DIC. Os trabalhos destes autores foram importantes para

estabelecer a base teórica para a DIC. Entretanto, devido à indisponibilidade de materiais adequados para o processo naquela época, os estudos foram paralisados. (Oren, 2008)

No ano de 1996, Farmer *et al.* desenvolveram no *Lawrence Livermore National Laboratory* um tipo de aerogel de carbono que possuía várias propriedades adequadas (tais como boa condutividade, grande área superficial específica, distribuição de poros adequada, etc.) para ser utilizado como eletrodo em DIC. Com o passar dos anos, outros materiais começaram a ser desenvolvidos e caracterizados, e muitos deles apresentaram características muito favoráveis para a utilização em DIC. A partir do ano de 2009 (Figura 2.6) o número de publicações sobre deionização capacitiva passou a crescer exponencialmente devido aos avanços tecnológicos associados ao tema, tais como melhorias na capacidade de eletrossorção e eficiência de carga dos eletrodos e das propriedades dos materiais, tais como molhabilidade, condutividade, entre outras.

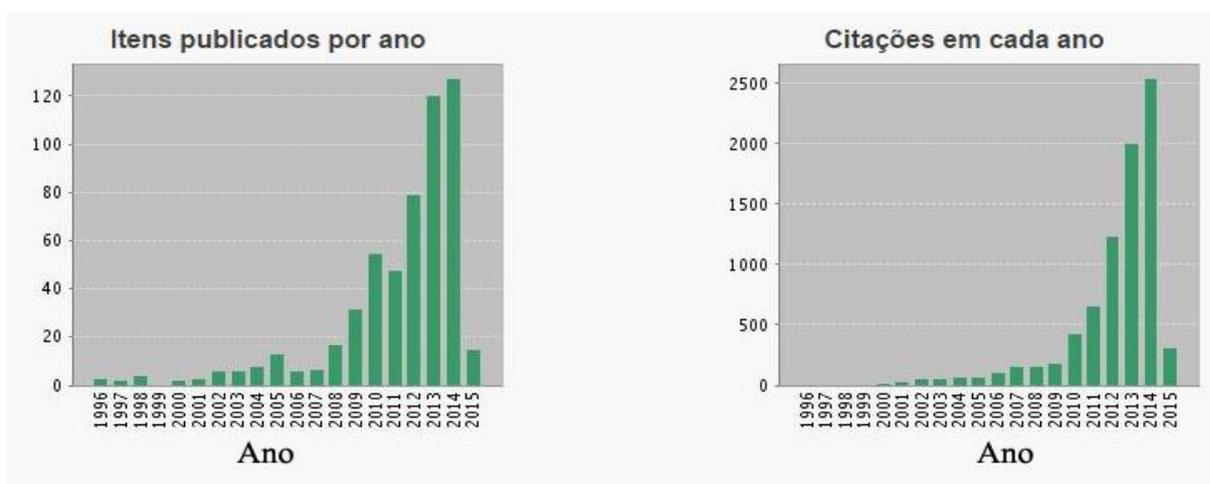


Figura 2.6 -Número de publicações e número de citações em deionização capacitiva (Fonte: Web of science 05/03/2015).

2.2.2. A tecnologia de DIC

Também conhecido como processo de eletrossorção, a tecnologia de DIC se baseia na aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos que irão produzir um campo elétrico que irá atrair os íons presentes na água a ser tratada. Estes íons ficarão retidos na superfície destes eletrodos até que se inicie o processo de regeneração, o qual pode ser realizado invertendo-se a polaridade dos eletrodos ou então, deixando-os em condições de circuito aberto. A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática de como funciona o processo de dessalinização. No início, durante o processo de eletrossorção, os ânions são atraídos para o cátodo e os cátions para o ânodo. Já na dessorção, estes íons são liberados para solução de descarte.

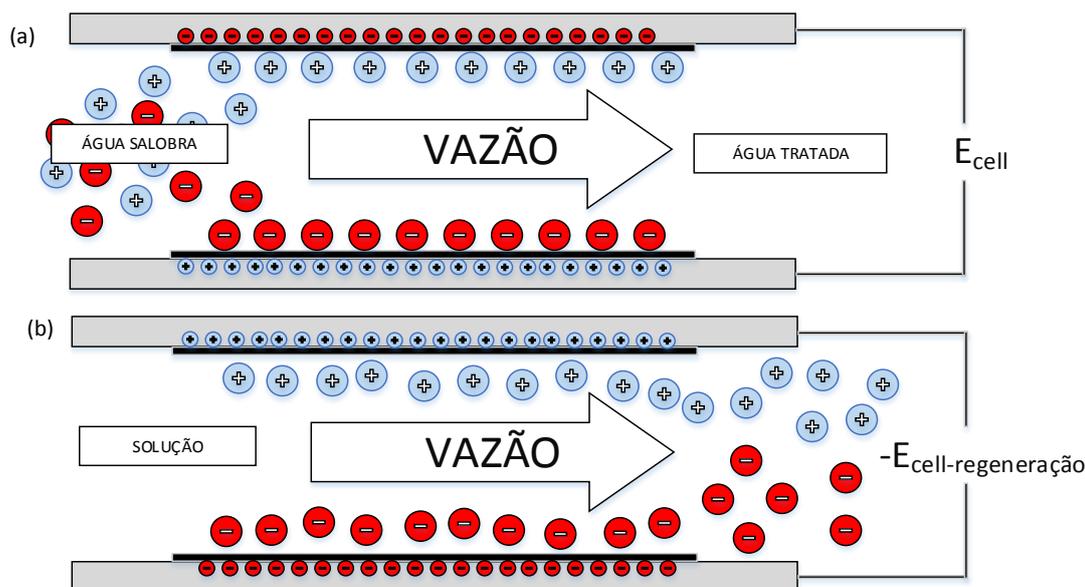


Figura 2.7 -Representação esquemática do processo DIC em que cátions são sequestrados no eletrodo negativo e ânions são sequestrados no eletrodo positivo durante o processo de eletrossorção (a). Durante a regeneração, cátions e ânions são dessorvidos e liberados em solução (b).

Em um processo ideal, nenhuma reação redox (reação faradáica) ocorre nos eletrodos de DIC e, como consequência, o processo pode ser considerado reversível e a resposta eletroquímica seria somente capacitiva.

Em relação ao consumo energético específico, o processo de DIC tem grande vantagem em relação às demais tecnologias de dessalinização. Enquanto a OR consome em média $2,24 \text{ W h L}^{-1}$ e a ED $2,03 \text{ W h L}^{-1}$, a DIC consome apenas algo entre $0,13 - 0,59 \text{ W h L}^{-1}$ para tratamento de águas com concentrações entre $800 - 10.000 \text{ mg L}^{-1}$, considerando a recuperação da energia do sistema capacitivo como parte do processo de regeneração. Outra vantagem é que o processo de regeneração na DIC é realizado eletricamente e, portanto, não existem descartes químicos a serem feitos. Além disso, é um processo que pode ser facilmente automatizado, visto que quase todas as variáveis envolvidas no processo são elétricas (Welgemoed e Schutte, 2005). Todavia, para ser utilizado na dessalinização de águas com altas concentrações de sais, os modos operacionais da DIC ainda precisam ser otimizados para poder competir diretamente com a OR.

Outra vantagem da DIC é a utilização de baixas pressões o que implica em um menor consumo energético. Esta é a principal desvantagem dos sistemas que utilizam membranas. Devido ao fato de ser introduzida uma resistência mecânica no meio, altos valores de pressão são necessários para realizar a dessalinização em sistemas que utilizam membranas (Anderson *et al.*, 2010).

Nos experimentos realizados com DIC se faz necessária a mensuração da quantidade de íons na solução como uma função do tempo, e em casos mais complexos (como no caso de grandes reatores em *single-pass*), em relação a posição. Quando se considera apenas uma solução monocomponente (um tipo de cátion e um tipo de ânion), a medida de concentração pode ser realizada indiretamente através da condutividade da solução, visto que a concentração é proporcional à condutividade. Esta relação é linear, e pode ser diretamente utilizada para obter a variação de concentração de íons. A Figura 2.8 mostra um gráfico típico obtido da variação da condutividade em função do tempo para vários ciclos de eletrossorção seguidos de dessorção. Neste mesmo gráfico pode ser observado a aplicação do potencial elétrico durante a eletrossorção e do curto circuito durante a dessorção. Fica claro que quando o potencial é aplicado à célula, a condutividade, e conseqüentemente a concentração, começam a cair. Este processo ocorre até que a saturação do eletrodo seja atingida. Neste momento, a célula é curto circuitada e os íons que foram retidos nos eletrodos são então liberados, aumentando, desta forma, a condutividade da solução. O tempo de eletrossorção e dessorção dependem das características dos eletrodos. Quanto mais rápido o eletrodo conseguir remover os íons da solução e realizar a dessorção, melhor será o desempenho dele, visto que a quantidade de água tratada em relação a água alimentada será a maior possível.

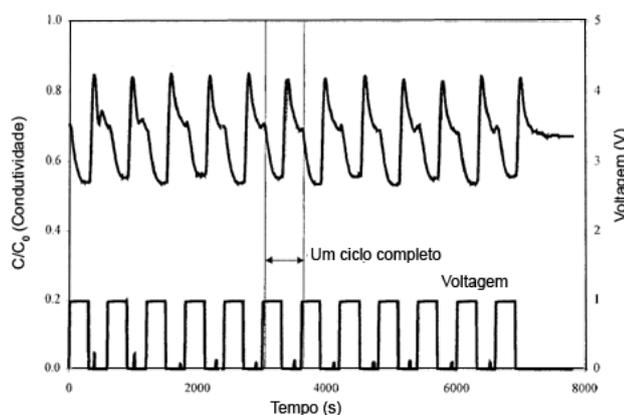


Figura 2.8 -Ciclos de eletrossorção/regeneração em um processo de deionização capacitiva para um sistema operando em batelada (Gabelich *et al.*, 2002).

As características que determinam se um eletrodo será adequado para DIC provêm de suas propriedades de superfície, de sua área superficial específica, da estrutura dos poros e do tempo de vida de operação dos eletrodos. O processo de eletrossorção ocorre na superfície dos eletrodos, mais exatamente, nos poros do material. O campo elétrico é gerado com a aplicação de uma diferença de potencial que induz a formação da dupla camada elétrica a qual irá atrair e reter os íons que estão presentes na solução que está sendo tratada. Esta propriedade do material de eletrodo será abordada no tópico a seguir.

2.2.3. A dupla camada elétrica (DCE)

Historicamente, foram desenvolvidos três modelos para descrever a DCE. O primeiro deles foi proposto por Helmholtz em 1883, e descreve a distribuição de cargas na DCE para o caso de um capacitor: a superfície do eletrodo acumula cargas de uma determinada polaridade, enquanto na solução ocorre o acúmulo de cargas de sinal contrário. Já um segundo modelo desenvolvido por Guoy-Chapman em 1913 levou em consideração as diferenças nas densidades de carga desenvolvidas na superfície do eletrodo. Este efeito, então chamado de distância de blindagem de Thomas-Fermi, que considera os efeitos da distância em relação à superfície do eletrodo, mostra que a distribuição de cargas elétricas na DCE depende do potencial superficial. Neste modelo, foram incluídos outros fatores, tais como os efeitos térmicos previstos na distribuição de Boltzmann. Todavia, este modelo descrevia os íons como cargas pontuais. Desta forma, este modelo previa erroneamente valores muito altos de capacitância devido às distâncias consideradas serem muito pequenas. Finalmente, em 1924, Stern completou o modelo assumindo que a DCE poderia ser dividida em uma região interna na qual a distribuição de íons seguia a isoterma de adsorção de Langmuir, enquanto as regiões adjacentes poderiam ser descritas grosseiramente pelo modelo de Gouy-Chapman. Sendo assim, a capacitância total poderia ser calculada através da associação em série da região interna da DCE e da camada adjacente difusa, como mostrado na Figura 2.9 (Anderson *et al.*, 2010).

A força eletrostática gerada na DCE irá gerar a atração dos íons em solução. Logo, esta propriedade pode ser considerada a mais importante na DIC. Algumas variáveis (por exemplo a concentração da solução ou o potencial de eletrodo) podem alterar a espessura da DCE e assim alterar seu desempenho na atração de íons. A espessura da DCE está diretamente ligada a disponibilidade de um poro para eletrossorção ou não. Isto porque, os materiais de eletrodos de DIC apresentam uma distribuição de poros na ordem de microporos (< 2 nm) e mesoporos (2 – 50 nm). Este diâmetro de poro é da mesma ordem de dimensão da espessura da DCE. Desta forma, quando um poro é muito pequeno, a DCE formada dentro deste poro pode sofrer um fenômeno conhecido como sobreposição (“*overlapping*”). Este fenômeno não permite que íons presentes na solução sejam eletrossorvidos na superfície dos poros e, assim, estes poros se tornam indisponíveis para deionização. Desta forma, o desenvolvimento de um modelo matemático para tratar desta propriedade é mister para sua melhor compreensão e para a otimização do processo.

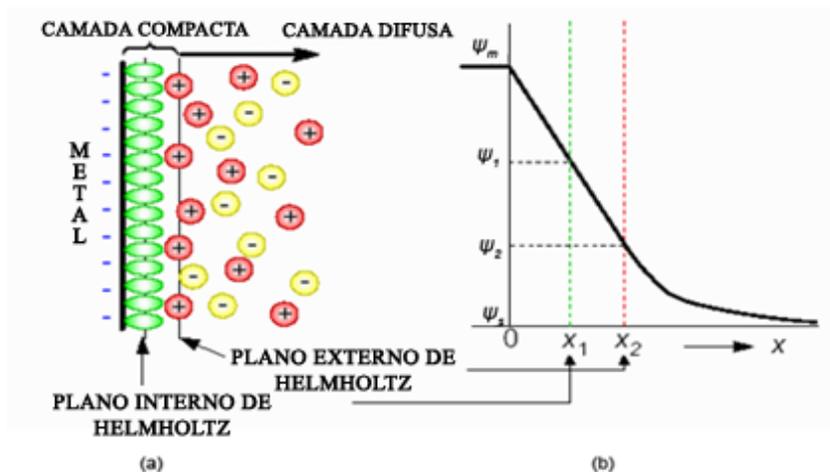


Figura 2.9 - (a) Representação esquemática da DCE e (b) distribuição de potenciais nas camadas interna (X_1) e externa (X_2) de Helmholtz .

Yang *et al.* (2001) desenvolveram um modelo matemático que descreve a DCE e que considera alguns efeitos, como por exemplo, o da sobreposição da DCE. Neste modelo, os autores consideram que a capacidade total de eletrossorção é dada pela soma individual das capacidades desenvolvidas em cada poro dentro do eletrodo de carbono. Portanto, conhecendo-se a distribuição de poros do eletrodo, é possível determinar a capacidade total de eletrossorção através da integração da capacidade da dupla camada elétrica de cada poro individualmente. A Equação 2.1, conhecida como equação de Poisson-Boltzmann, diz que um único poro com diâmetro w pode ser visto como uma abertura formada por duas placas planas separadas por uma distância w .

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2zeN_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{\kappa T}\right) \quad (2.1)$$

onde x representa a distância, ψ é o potencial elétrico, e é a carga do elétron, N_0 é o número total de íons na solução, ϵ é a constante dielétrica do meio, z é a carga de valência, κ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do meio.

Devido à eletroneutralidade da solução, a capacidade total de eletrossorção é limitada tanto pela capacidade de eletrossorção no cátodo quanto pela capacidade no ânodo. Isto quer dizer que mesmo se um eletrodo tiver a capacidade de remover uma quantidade $2X$ de cátions e X de ânions, a quantidade total de cátions removidos será no máximo X . Assim, um eletrodo com resposta catiônica é limitado pela sua capacidade de remover ânions. Por outro lado, um eletrodo com resposta aniônica é limitado pela sua capacidade de remover cátions. No modelo desenvolvido pelos autores, o sistema possui resposta catiônica. Logo, a limitação do modelo é dada pela capacidade do eletrodo remover ânions.

Se a espessura da camada interna da DCE for pequena quando comparada com o diâmetro de poro w , é razoável assumir que as condições de contorno da camada difusa estarão em $x = w/2$ e $x = -w/2$. Além disso, se a origem das coordenadas do sistema for colocada no centro do plano médio formado pelo poro (Figura 2.10), as condições de contorno para a Equação 2.1 valem:

$$\frac{d\psi}{dx} = 0 \text{ e } \psi = \psi_m \text{ em } x = 0 \tag{2.2a}$$

$$\psi = \psi_d \text{ em } x = \pm \frac{w}{2} \tag{2.2b}$$

onde o ψ_m é o potencial elétrico no plano médio e ψ_d é o potencial da camada difusa. Para satisfazer a Equação 2.2 (b) é necessário considerar que o potencial elétrico nas paredes dos poros permaneça constante com a variação da abertura w . Isto é chamado de condição de contorno de potencial constante. Esta condição é razoável para eletrodos formados por materiais que são altamente condutores.

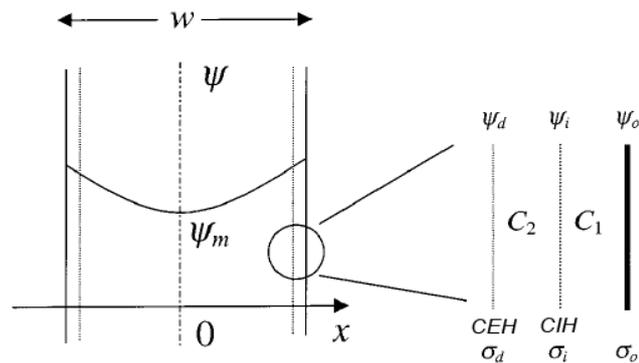


Figura 2.10 - Distribuição teórica de potencial elétrico dentro do poro de largura w (Yang *et al.*, 2001)

A DCE como mostrada na Figura 2.10 é composta por duas camadas. A primeira delas é a camada interna, e sua capacitância possui um valor C_1 . Já a segunda é a camada externa, e sua capacitância possui um valor C_2 . Sendo assim, as seguintes relações podem ser obtidas:

$$\psi_o - \psi_i = \int_0^{\sigma_o} \frac{d\sigma_o}{C_1(\sigma_o)} \tag{2.3a}$$

$$\psi_i - \psi_d = \int_0^{\sigma_d} \frac{d\sigma_d}{C_2(\sigma_d)} \tag{2.3b}$$

onde ψ_o é o potencial superficial, ψ_i é o potencial elétrico da camada externa e σ_o e σ_d são as densidades de carga superficial e da camada difusa, respectivamente.

Se o par de eletrodos forem feitos do mesmo material, o potencial ψ_0 desenvolvido no ânodo após um potencial V ser aplicado pode ser expresso por:

$$\psi_0 = \frac{V}{2} - \phi_{cem} \quad (2.4)$$

no qual ϕ_{cem} representa o potencial de capilaridade elétrica máxima (CEM). Para baixas voltagens, a diferença apresentada na Equação 2.4 pode ser vista como a força motriz de formação da DCE. Considerando que C_1 é constante para baixos valores de voltagens, a Equação 2.3a pode ser integrada e, juntamente com a Equação 2.4, obtém-se:

$$\psi_d = \frac{V}{2} - \phi_{cem} - \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (2.5)$$

Após a integração da Equação 2.1 e a aplicação das condições de contorno 2.2a e 2.2b, obtém-se a distribuição do potencial elétrico ψ . Se o potencial segue uma distribuição simétrica, a densidade de carga na camada difusa pode ser obtida pela diferenciação do potencial elétrico nas condições de contorno da camada difusa. A equação é então expressa por:

$$\sigma_0 = \sqrt{4\epsilon RT} \left[\cosh\left(\frac{e\psi_d}{kT}\right) - \cosh\left(\frac{e\psi_m}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

onde R é a constante dos gases e ι é a força iônica.

Se o potencial utilizado for baixo mais uma simplificação pode ser feita e uma solução analítica para a Equação 2.1 no caso de uma placa plana imersa em uma solução eletrolítica com eletrólitos na concentração de 1:1 é dada por:

$$\frac{\exp\left(\frac{e\psi}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{e\psi}{2kT}\right)+1} = \left[\frac{\exp\left(\frac{e\psi_d}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{e\psi_d}{2kT}\right)+1} \right] \exp(-kx) \quad (2.7)$$

onde k é o parâmetro de Debye-Hückel. Para baixos valores de potenciais elétricos, ψ_m pode ser obtido pela substituição de $w/2$ por x na Equação 2.7 e usando o princípio da sobreposição. Inserindo a expressão de ψ_m na Equação 2.6 a densidade de carga superficial pode ser expressa como:

$$\sigma_0 = \sqrt{4\epsilon RT} \left[\cosh\left(\frac{e\psi_d}{kT}\right) - \cosh\left\{ 8 \left[\frac{\exp\left(\frac{e\psi_d}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{e\psi_d}{2kT}\right)+1} \right] \exp\left(-\frac{kx}{2}\right) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Existe um determinado diâmetro w_m no qual o valor do cosseno hiperbólico do segundo membro do lado direito da Equação 2.6 ou mesmo o valor do logaritmo na Equação 2.9 se aproximam de zero. Isto significa que a densidade de carga superficial também se tornará zero. Logo, pode-se concluir que neste caso os contra-íons não podem acessar os poros que tenham diâmetro menores do que w_m . O significado físico disto é que a DCE só pode existir em poros com diâmetros maiores do que w_m . Desta forma, um ajuste de equação fornece o diâmetro de poro mínimo no qual pode existir a DCE:

$$w_m = \frac{2}{-k} \ln \left\{ \frac{e\psi_d [\exp(\frac{e\psi_d}{2kT}) + 1]}{8kT [\exp(\frac{e\psi_d}{2kT}) - 1]} \right\} \quad (2.9)$$

Este modelo proposto por Yang *et al.* (2001) tem a limitação de não considerar os efeitos do tamanho dos íons que serão eletrossorvidos. Entretanto, ele ajuda a determinar alguns parâmetros que são importantes para DIC, visto que o processo de deionização é diretamente dependente das condições da DCE.

2.2.4. Fatores que afetam a DIC

2.2.4.1. Capacitância Específica

A capacitância específica determina a capacidade de um eletrodo armazenar uma certa quantidade de carga em relação a massa deste eletrodo quando um certo valor de potencial elétrico é aplicado ao sistema. Trata-se de uma forma simples de fazer uma caracterização inicial do material de eletrodo a fim de verificar se o mesmo pode apresentar um bom desempenho para remover íons em uma célula de DIC.

Um das formas de se obter o valor da capacitância específica de um material de eletrodo é através de sua voltametria cíclica (VC). Se o formato do voltamograma obtido através da VC for retangular, o processo será idealmente capacitivo. Porém, na maior parte dos casos, os eletrodos apresentam formatos como os mostrados na Figura 2.11. Estes formatos adversos estão relacionados à resistividade do eletrodo, às reações redox que podem estar ocorrendo na superfície do eletrodo ou mesmo à eletrólise da água.

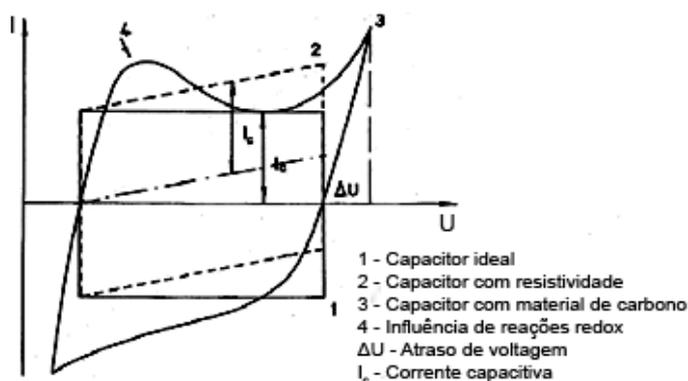


Figura 2.11 - Voltametria padrão de carga/descarga de um capacitor nas situações de: 1. capacitor ideal; 2. capacitor com resistividade; 3. capacitor de material de carbono; 4. influência de reações redox (Frackowiak e Béguin, 2001).

As diferentes velocidades de varredura (v) utilizadas durante a voltametria cíclica também influenciam diretamente no comportamento do voltamograma obtido. Mais do que isso, as diferentes velocidades de varredura irão demonstrar diferentes características do eletrodo que está sendo analisado. Quando um baixo valor de v é utilizado ($v < 10 \text{ mV s}^{-1}$), existe um maior tempo para o acomodamento das cargas dentro dos poros do eletrodo. Como são utilizadas altas concentrações de soluções salinas na VC, este processo irá determinar um valor próximo ao da saturação do eletrodo, indicando que a capacidade de armazenamento dele chegou próximo ao seu valor máximo. Já no caso da utilização de altos valores de v ($50 \text{ mV s}^{-1} \leq v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$), é possível observar o comportamento cinético do eletrodo visto que a alta velocidade de varredura irá determinar se o material tem uma resposta rápida ou não aos diferentes potenciais aplicados.

A Equação 2.10 permite calcular os valores de capacitância em função da corrente, dada uma velocidade de varredura,

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I dt}{dV} = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} = \frac{I}{v} \tag{2.10}$$

onde C é a capacitância, I a corrente em função da carga, V a diferença de potencial e v é a velocidade de varredura de potencial.

A capacitância média pode ser calculada através da integração da corrente gerada durante a VC, em relação ao intervalo em que a VC é realizada (Equação 2.11).

$$C = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I dV}{mv(V_c - V_a)} \tag{2.11}$$

onde V_a e V_c (V) representam os limites inferior e superior de potencial utilizado na VC, m (g) é a massa de material ativo e v (mV s^{-1}) é a velocidade de varredura.

Outra forma de realizar a medida da capacitância de um material para DIC é através da espectroscopia de impedância (Equação 2.12).

$$C = \frac{1}{Z''\omega'} \quad (2.12)$$

onde Z'' é a parte imaginária do espectro de impedância normalizado e ω' é a frequência, em Hertz.

Os valores apresentados na literatura relativos a capacitância de alguns materiais varia de acordo com o método usado. No caso da VC, a capacitância pode variar com a concentração da solução utilizada, com a velocidade de varredura de potencial e com o tipo de íons presentes na solução. Rasines *et al.* (2012), por exemplo, utilizaram uma solução com $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e diferentes velocidades de varredura para analisar a capacitância de eletrodos de aerogel de carbono através de VC em uma janela de potencial de $-0,5$ a $0,5 \text{ V vs. ECS}$. A análise realizada pelos autores visava verificar as diferenças geradas por diferentes proporções de resorcinol/catalisador (R/C) usado para preparar o eletrodo de aerogel de carbono. Os maiores valores obtidos de capacitância foram obtidos para a relação de R/C igual a 200, atingindo valores de 134 F g^{-1} para uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ e 76 F g^{-1} para uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Já Landon *et al.* (2012) analisaram os efeitos do tamanho de poros em eletrodos preparados com xerogel de carbono, um material produzido de forma barata e simples, usando diferentes proporções de formaldeído e resorcinol. Para realizar a comparação entre os materiais, os autores utilizaram a capacitância determinada através de VC. A concentração da solução usada para a VC foi de $0,00445 \text{ mol L}^{-1}$ e a velocidade de varredura utilizada foi de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. A janela de potenciais utilizada foi de $-1,0$ até $1,0 \text{ V vs. ECS}$. O que os autores observaram foi apenas uma leve diferença entre os valores de capacitância obtidos, variando no intervalo de 23 a 30 F g^{-1} .

Desta forma, fica claro que a caracterização eletroquímica através da VC é muito importante para tomar algumas decisões relativas aos eletrodos de DIC. Através dela, por exemplo, é possível avaliar se um determinado material vai ter ou não uma boa performance em um processo de eletrossorção. Além disso, a capacitância é um parâmetro preliminar

interessante para a comparação de materiais e para identificar quais possivelmente serão boas opções para a aplicação em células de DIC.

2.2.4.2. Área superficial específica e distribuição de poros

A eletrossorção é um processo que ocorre na superfície do eletrodo. Logo, é razoável concluir que a análise da área disponível para eletrossorção no eletrodo de DIC é essencial para caracterizá-lo. Isto pode ser feito através da análise da área superficial específica (ASE) e da distribuição de poros do material de eletrodo.

A metodologia comumente empregada para determinar tanto a ASE quanto a distribuição de poros é a adsorção de nitrogênio com tratamento de dados realizado através de análise Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente.

Em uma primeira análise, um valor alto de ASE poderia indicar uma boa capacidade de eletrossorção. Entretanto, a ASE está distribuída através de poros no eletrodo, e nem todos os poros estão acessíveis para eletrossorção. As razões para isto podem variar. Entre elas pode-se citar a sobreposição da DCE, já discutida anteriormente, ou mesmo a restrição do acesso devido ao tamanho do raio hidratado do íon, conforme verificado por Landon *et al.* (2012), em que o tamanho do íon pode chegar a valores muito altos devido à sua solvatação. Desta forma, a distribuição de poros é uma análise tão importante quanto a ASE para determinar se um eletrodo terá uma boa capacidade de remover íons ou não.

A Figura 2.12 mostra um gráfico de distribuição acumulativa de poros para o caso de um aerogel de carbono pirolisado em atmosfera inerte de N₂. Neste caso, pode-se observar que a maior parte da área superficial do aerogel de carbono apresenta diâmetros menores que 10 nm. Gabelich *et al.* (2002) mostraram que os valores de área superficial que são efetivamente utilizados em um eletrodo de aerogel de carbono para a remoção de íons de uma solução era muito menor do que o valor previsto por análises BET. Estes baixos valores condizem com a hipótese de sobreposição da DCE, visto que a espessura da mesma possui a mesma ordem de grandeza dos diâmetros de poro mostrados pelos autores.

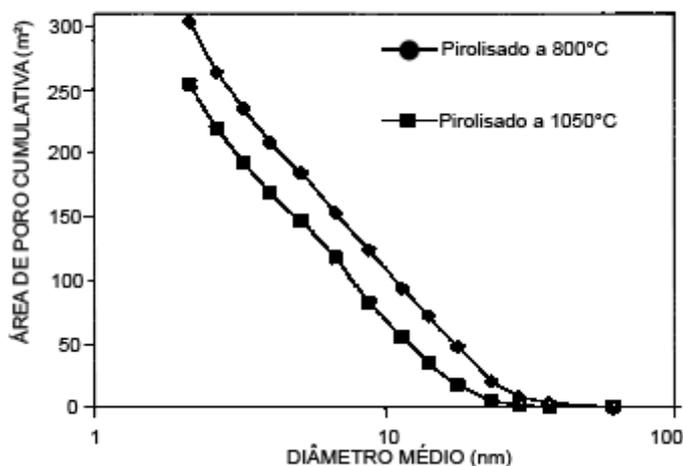


Figura 2.12 - Distribuição de poros do aerogel de carbono pirolisado com N₂. (Gabelich *et al.*, 2002).

Lin *et al.* (1999) e Yang *et al.* (2001) também mostraram que a área medida por métodos tradicionais, como adsorção de N₂ ou porosimetria de intrusão de mercúrio fornecem valores muito maiores de área do que os íons podem realmente ocupar. Yang *et al.* (2001), através do desenvolvimento de um modelo matemático para a DCE, demonstraram que existe um determinado valor w_m que representa matematicamente o diâmetro de corte do poro que está acessível para os íons e, desta forma, demonstraram que nem todos os poros do eletrodo contribuem para a remoção de íons da solução.

Uma grande discussão entre diversos autores permanece sobre qual a melhor distribuição de poros para um material de eletrodo em DIC. Esta questão é recorrente visto que um maior número de microporos geralmente aumenta a ASE, característica desejável em DIC. Por outro lado, há uma maior dificuldade de acesso dos íons aos poros menores. Sendo assim, uma grande quantidade de microporos leva a uma redução da cinética de remoção. Entretanto, em relação a sobreposição da DCE, alguns trabalhos recentes mostraram que poros com diâmetros menores que 1 nm aumentaram a capacitância e a capacidade de eletrossorção, contrariando a teoria sobre a sobreposição da DCE que ocorre em microporos, fazendo com que este tópico ainda esteja aberto para discussões (Porada *et al.*, 2012).

Os microporos possuem uma razão da área superficial/volume elevada e, conseqüentemente, quando existem em grandes proporções eles são os poros que mais contribuem para o aumento da ASE. A dimensão dos microporos é da mesma ordem de tamanho de uma molécula e tem, portanto, um papel importante na seletividade de processos de adsorção, através da restrição à difusão e a um efeito de peneiramento molecular. Além disso,

os microporos apresentam uma maior afinidade entre o adsorvente-adsorbato devido à sobreposição de forças de adsorção vindas de direções opostas das paredes dos poros. Portanto, a adsorção nos microporos pode ocorrer via preenchimento do poro e não somente pelo mecanismo de recobrimento superficial do material. Os mesoporos também contribuem com um aumento na ASE e seus poros maiores permitem uma maior acessibilidade dos íons devido à facilidade de transporte. Os macroporos praticamente não contribuem para o aumento na ASE e sua principal função é criar avenidas de acesso para o interior das partículas de carbono (Pandolfo e Hollenkamp, 2006).

Alguns trabalhos relativos à preparação de materiais altamente mesoporosos descrevem resultados muito bons para DIC. Li *et al.* (2009) prepararam um material de eletrodo denominado *ordered mesoporous carbon* ou carbono mesoporoso ordenado (CMO). Como descrito pelos autores, os materiais que são utilizados para a síntese do CMO têm uma grande influência em suas características. Neste caso, foram utilizados diferentes sais de níquel para produzir os CMO e compará-los com um CMO produzido sem a utilização do níquel. A utilização do metal levou a uma redução do diâmetro médio dos poros, mantendo-os, porém, dentro da faixa de mesoporos. Além disso, os materiais produzidos com níquel produziram ASE muito maiores ($\approx 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) do que aqueles produzidos sem o metal ($950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Nos experimentos de remoção de cloreto de sódio de solução, o desempenho dos CMO produzidos com níquel teve comportamento distinto. O eletrodo produzido utilizando $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou melhores resultados na remoção de NaCl do que aquele produzido utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo que estes materiais, quando comparados com um carvão ativado comercial, em todas as situações, demonstraram desempenhos muito superiores.

Tsouris *et al.* (2011) prepararam materiais de carbono mesoporoso (CM) através da carbonização de resorcinol ou floroglucinol em condições ácidas. Os autores observaram que o tratamento básico do material obtido com KOH levou a um aumento da ASE devido a um aumento de microporos, sem danificar os mesoporos. A ASE para os materiais preparados foi de $488 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $610 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o carbono mesoporoso obtido de resorcinol (CM-R) e floroglucinol (CM-F), respectivamente. Estes valores foram superiores à ASE do aerogel de carbono comercial ($289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que foi o material utilizado para comparação. A principal diferença entre os CM preparados com diferentes precursores foi observada na distribuição de poros dos dois materiais. O CM-F apresentou mesoporos com diâmetro médio de 8 nm, além de uma matriz de carbono macroporosa na qual podem ser observados poros que variam de 50 a 300 nm. De acordo com os autores, esta distribuição proporciona uma maior área superficial disponível para eletrossorção, além de melhorar de transporte de massa no interior dos poros

do material. Estes fatores explicam o melhor desempenho do CM-F. Em relação à preparação dos eletrodos para DIC, os autores ainda ressaltam que há uma grande perda da ASE do material quando ele passa da forma de pó ($1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e é utilizado para a preparação do eletrodo ($364 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) devido a utilização do aglomerante (PVDF) para manter sua estabilidade física. Esta perda ocorre devido ao bloqueio ou preenchimento parcial dos poros do material.

A VC realizada por Tsouris *et al.* (2011) ainda demonstrou uma capacitância muito superior dos CM em relação ao aerogel de carbono. Os resultados que mais chamaram atenção foram obtidos nos experimentos de dessalinização. Quando aplicada uma voltagem de 1,2 V em uma solução com concentração inicial de 3970 mg L^{-1} , os autores observaram uma remoção específica de $14,6 \text{ mg L}^{-1}$ para o eletrodo CM-R. Em concentrações um pouco mais baixas (1230 mg L^{-1}) este valor ainda assim manteve-se alto, chegando a $6,1 \text{ mg L}^{-1}$. O trabalho foi concluído demonstrando que os CM por eles obtidos demonstraram uma capacidade muito superior à do aerogel de carbono, atribuindo tal performance à diferença na distribuição de poros. Como descrito pelos autores, o aerogel de carbono possui muitos microporos que não estão acessíveis aos íons. Além disso, dentre os dois eletrodos testados, aquele que apresentou uma melhor capacidade e cinética de remoção de íons foi o CM-F.

Rasines *et al.* (2012), conforme citado anteriormente, estudaram diferentes razões de resorcinol e catalisador (R/C) para obtenção de diferentes materiais de aerogel de carbono. O material que apresentou melhor capacitância foi aquele em que se utilizou a maior razão R/C e que apresentou o maior volume de mesoporos entre os materiais produzidos.

Em relação à utilização de microporos, Porada *et al.* (2012) estudaram um material conhecido como “carbide-derived carbon” ou carbono derivado de carbetto (CDC). Sua síntese é realizada através da remoção de metais da estrutura do carbetto, tais como silício ou titânio, que após removidos geram os microporos. De acordo com os autores, a produção deste material permite um grande controle do tamanho e distribuição de poros, com uma precisão variando entre 0,5 e 2,2 nm, de acordo com o metal escolhido como precursor. O material que foi utilizado como comparação foi o carvão ativado comercial. O que pôde ser verificado, foi que a redução extrema dos poros ($< 1 \text{ nm}$) nos CDCs gerou uma redução na ASE, entretanto, um aumento na remoção específica de íons de NaCl em um intervalo de potenciais aplicados de 1,2 a 1,4 V e uma concentração de 5 mmol L^{-1} de sal (293 mg L^{-1}), em relação aos eletrodos de carvão ativado comerciais.

Fica claro através do que foi exposto que a análise da ASE e distribuição de poros é fundamental para analisar o comportamento de um material de eletrodo. Muito tem se discutido a respeito da melhor ou pior distribuição de poros, mas existe um certo consenso que

materiais que possuem microporos associados a mesoporos seriam a melhor alternativa para DIC, pois enquanto os microporos agem como sítios de eletrossorção os mesoporos funcionariam como “avenidas” para facilitar o acesso dos íons aos microporos. Vale ressaltar que muitos destes trabalhos citam a remoção de sais em proporções estequiométricas 1:1 que possuem diâmetros de íons com valores muito próximos, como por exemplo o NaCl.

2.2.4.3. Concentração do eletrólito

A concentração do eletrólito interfere diretamente na eficiência do sistema. De fato, por mais que a DIC esteja próxima de competir diretamente com a OR em um processo de dessalinização de águas salobras, o mesmo não pode ser dito em relação às águas marítimas. Isto porque o aumento da concentração de íons implica na necessidade de um eletrodo com maior capacidade de armazenamento de íons, algo que atualmente ainda não ocorre. Por outro lado, o aumento da concentração também implica em uma maior condutividade da solução e em um melhor transporte de íons.

Yang *et al.* (2001) demonstraram que a capacidade de remoção total de íons por um eletrodo varia em função da concentração da solução, mas somente para baixas concentrações. Quando um determinado valor de concentração era atingido a capacidade do eletrodo se mantinha constante, visto que o eletrodo já tinha atingido sua saturação superficial. Além disso, os autores verificaram que de acordo com o modelo matemático proposto em seu trabalho a espessura da DCE sofria uma redução com o aumento da concentração. Isto implicou diretamente na capacidade de remover íons, já que a redução da espessura impede que o efeito da sobreposição da DCE ocorra.

Huyskens *et al.* (2013) realizaram um planejamento fatorial de experimentos para verificar o efeito de diversas variáveis no processo de DIC para um eletrodo de carvão ativado em uma célula com membrana íon seletiva. Dentre elas, analisaram qual o efeito que a concentração de NaCl influente teria sobre a concentração de saída de uma célula *single pass* com relação à remoção de íons da solução, capacidade de acúmulo de carga e eficiência de carga. Os autores observaram que o aumento da concentração de NaCl na alimentação da célula tem um grande efeito sobre a queda de concentração de NaCl na saída da célula e que há um aumento na capacidade de acúmulo de íons com o aumento da concentração, o que está de acordo com a teoria de Gouy-Chapman-Stern para o modelo da DCE. Em relação à eficiência de carga, os autores não observaram efeitos significativos com a variação da concentração. Para o consumo energético, foram realizadas duas análises de formas diferentes. Uma delas foi em

relação ao volume de água tratada. Neste caso, o aumento da concentração gerou um aumento do consumo energético específico, o que pode ser explicado pela maior quantidade de íons removidos. A segunda forma de análise foi em relação à quantidade de íons removidos. Desta vez a quantidade total de íons removidos em relação a quantidade de energia fornecida aumentou com o aumento da concentração da solução tratada, ou seja, a energia foi utilizada de forma mais efetiva para remoção de íons.

Em suma, a concentração da solução tem diferentes efeitos sobre o processo de DIC. Sendo assim, é importante realizar uma análise preliminar para verificar qual a melhor condição na qual a célula de DIC pode atuar. Muito provavelmente, configurações diferentes de células de DIC irão ter diferentes desempenhos para diferentes concentrações de alimentação, como mostrado pelos trabalhos dos diferentes autores.

2.2.4.4. Fluxo cruzado

Um dos principais problemas enfrentados na etapa de regeneração do processo DIC sem utilização de membranas é conhecido como “*cross-over*” ou fluxo cruzado, pois este efeito reduz a eficiência de dessalinização do sistema. Quando os íons são dessorvidos através da inversão da polarização dos eletrodos, os ânions que estavam eletrossorvidos no eletrodo positivo irão ser repelidos devido à força de repulsão. O mesmo acontece para os cátions. No entanto, nada impede que estes íons simplesmente voltem a se eletrossorver no eletrodo oposto, conforme ilustrado na Figura 2.13. Algumas soluções propostas incluem a utilização de membranas seletivas que impedem a adsorção dos íons dessorvidos de um eletrodo durante a regeneração. Outra possível forma seria a utilização de eletrodos assimétricos que apresentem potenciais de superfície diferentes de zero, e que desta forma criem uma repulsão natural ao cátion ou ao ânion.

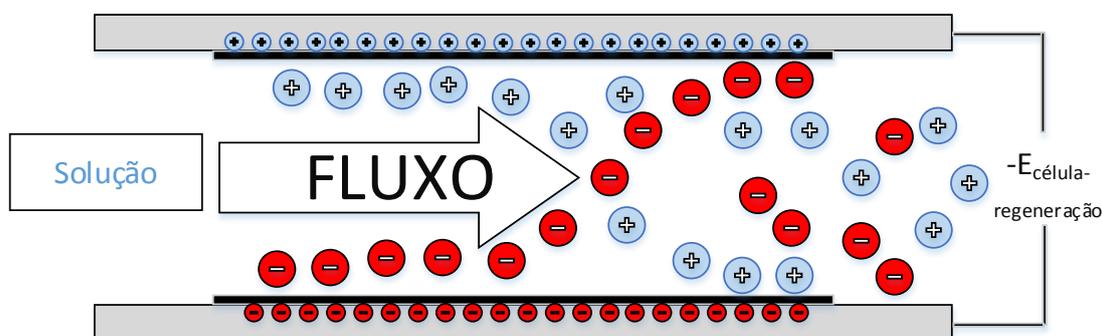


Figura 2.13 -Representação esquemática do efeito de fluxo cruzado que ocorre após a inversão do potencial aplicado sobre os eletrodos.

2.2.4.5. Co-íons

A eficiência de carga de um mesmo eletrodo pode variar muito dependendo do mecanismo que ocorre durante a adsorção e dessorção de íons na DCE. Uma célula de DIC convencional pode ser considerada ineficiente caso haja a presença de sais dissolvidos no interior do poro onde ocorre a eletrossorção. Quando um potencial elétrico é aplicado, os contra-íons (íons que possuem carga oposta à do eletrodo) serão eletrossorvidos no eletrodo enquanto os co-íons (íons que possuem a mesma carga que o eletrodo) serão expelidos do mesmo. Isto significa que um outro processo de eletrossorção/dessorção ocorre simultaneamente no eletrodo, reduzindo seriamente a eficiência de dessalinização do mesmo. Para resolver este problema Lee *et al.* (2006) introduziram uma membrana íon-seletiva à célula (DICM) e constataram um aumento de 19% na eficiência de carga em relação a DIC sem membrana (Kim e Choi, 2010).

Outra forma de alterar o efeito gerado pelos co-íons seria com a modificação da superfície do eletrodo de forma que mudasse o potencial de carga zero (PCZ) o que geraria uma repulsão natural do eletrodo aos co-íons presentes no eletrodo (Anderson *et al.*, 2010). Uma possível forma seria com a utilização alumina e sílica, óxidos que geram a modificação do PCZ quando se trabalha em potenciais próximos ao neutro (Wouters *et al.*, 2012).

Em um processo utilizando membranas, o efeito dos co-íons poderia levar à melhoria do processo de eletrossorção, conforme discutido por Biesheuvel *et al.* (2011). Quando um eletrodo é polarizado negativamente, por exemplo, a DCE irá armazenar as cargas positivas presentes na solução e os íons e co-íons de carga negativa serão impedidos de se difundir para o seio da solução devido à presença de uma membrana catiônica. O excesso de íons negativos na solução atuará na superfície do cátodo atraindo os íons de carga positiva do seio da solução a fim de manter a eletroneutralidade do sistema, fazendo com que o processo se torne mais eficiente.

O efeito dos co-íons tem mostrado certa importância visto que os valores de eficiência de carga têm atingido valores muito altos quando membrana íon-seletivas são utilizadas. Entretanto, a utilização de membranas traz outros inconvenientes, tais como problemas com incrustação e entupimento, aumento de pressão do sistema devido à resistência mecânica, aumento da queda ôhmica e aumento dos custos de capital.

2.2.4.6. Modos operacionais

Os modos operacionais tratam da forma como o sistema de DIC irá funcionar. Dentre eles pode-se citar a vazão, o potencial de célula ou a corrente aplicada em processos potencioestáticos ou galvanostáticos, respectivamente e os períodos de tempo de eletrossorção/dessorção, entre outros.

Em um trabalho já citado anteriormente, Huyskens *et al.* (2013) realizaram um planejamento fatorial de experimentos para verificar o efeito de alguns parâmetros na DICM. Para a variável resposta concentração de NaCl na saída da célula, os autores verificaram que o aumento da vazão e do tempo de eletrossorção geraram um aumento da concentração de saída. Já o aumento no valor do potencial de célula levou a uma redução na concentração de íons na saída da célula. Estes valores já eram esperados, visto que uma menor vazão gera um maior tempo de residência no interior da célula e desta forma há mais tempo para os íons serem eletrossorvidos. Já a maior concentração em relação ao maior tempo de eletrossorção se deve à limitação na capacidade de remoção de íons da solução, ou seja, quanto maior o tempo de eletrossorção mais difícil se torna a remoção dos íons visto que o eletrodo começa a se tornar saturado e os poros presentes na superfície do eletrodo já não estão mais disponíveis para eletrossorção. Se este tempo se estender além do limite de saturação do eletrodo, não haverá mais remoção destes íons e a única alternativa seria realizar a regeneração. Já o aumento do potencial de célula determina uma maior quantidade de carga que pode ser armazenada na DCE, resultando em uma menor concentração no efluente da célula de DIC.

De acordo com os autores, o aumento do potencial de célula aplicado gerou uma redução na eficiência de carga o qual pode ser explicado pelo fenômeno de polarização por concentração. Este fenômeno é comumente observado na ED. Já o aumento da vazão na célula também gerou um aumento na eficiência de carga, o que poderia ser atribuído a uma melhoria do transporte de massa nos macroporos gerada pelo aumento da turbulência, facilitando o transporte de íons para a superfície do eletrodo.

Foi observado um aumento no consumo energético específico com o aumento do potencial de célula tanto em relação ao volume (E_v) quanto em relação a quantidade de íons removidos (E_s). No caso do E_v , isto é facilmente explicado, visto que ocorre um aumento do potencial aplicado, gerando, obviamente, um aumento de energia gasta, sem um aumento no total de volume de água tratada.

Para o consumo energético específico em relação ao volume (E_v) de água tratado e em relação à quantidade de íons removidos (E_s) foi observado um aumento do potencial de

célula, visto que no caso do E_v o aumento do potencial gera um aumento do consumo energético sem alterar o total do volume tratado. Já no caso do E_s , provavelmente, a quantidade de íons removido da solução não foi o suficiente para superar o gasto energético gerado pelo aumento do potencial. O aumento da vazão gerou uma redução no valor de ambas as variáveis. Em relação a E_v , enquanto o aumento da vazão gerou um aumento linear do volume de água tratada, o consumo energético quase não é influenciado por este aumento. Um leve aumento da corrente foi observado com o aumento da vazão. No caso do E_s , a redução no consumo energético específico pode ser explicada pelo aumento da eficiência de carga relativo ao aumento da vazão. Desta forma, a quantidade de íons eletrossorvidos é mais eficiente considerando-se a mesma quantidade de energia fornecida.

O aumento no tempo de eletrossorção gerou uma redução tanto do E_v quanto do E_s . Isto pode ser explicado pelo fato de que o volume de água tratada é diretamente proporcional ao tempo de eletrossorção. Por outro lado, a energia utilizada é muito menos influenciada por este parâmetro. Primeiramente, a energia é utilizada durante o início da eletrossorção até o eletrodo se tornar saturado. Depois disto, a corrente e, conseqüentemente, o consumo energético específico também diminuem. Qualquer tentativa de eletrossorção após a saturação do eletrodo contribui de forma muito modesta com o total de energia usado. Desta forma, o E_v diminui ao longo do tempo de eletrossorção. Já a redução do E_s pode ser explicada por uma queda mais brusca da energia utilizada em relação à quantidade de íons adsorvidos. O tempo de dessorção não teve qualquer influência sobre o consumo energético específico.

As formas de aplicação da energia (potenciostático ou galvanostático) foram estudadas por Porada *et al.* (2013) que avaliaram a dessalinização utilizando uma célula DICM. De acordo com os autores, a utilização das membranas é essencial para aplicação do modo galvanostático, visto que esta seria a única maneira de fazer com que a concentração na saída da célula permaneça constante, devido ao efeito dos co-íons. Além disso, a corrente constante é a melhor opção para ser utilizada em processos com protótipos reais, visto que no processo *single-pass* se faz necessário que a concentração na saída da célula permaneça constante. Por outro lado, o processo galvanostático deve ser adequadamente controlado para evitar potenciais elevados em que o surgimento de reações faradâicas seriam um problema.

Um novo modo operacional que começa a ser estudado é o de potencial pulsante. Sharma *et al.* (2014) estudaram o efeito da aplicação de potenciais pulsantes sobrepostos a potenciais constantes para remoção de íons em solução aquosa. Foram estudadas diferentes frequências (entre 100 Hz e 100 kHz) e diferentes amplitudes (entre 0,01 e 0,1 V) e observaram que a utilização da frequência de 10 kHz e uma amplitude de 0,1 V gerou uma melhoria na

remoção de íons. Entretanto, o maior efeito foi observado na dessorção dos íons, apresentando uma redução considerável no tempo de regeneração.

Um estudo do potencial aplicado também foi avaliado por Lado *et al.* (2014) utilizando eletrodos recobertos por óxidos de silício e alumínio. De acordo com a teoria de distribuição de potenciais na dupla camada elétrica, o aumento do potencial gera uma redução da espessura da DCE; logo, ocorre uma redução na ocorrência da sobreposição da dupla camada elétrica o que leva a uma melhor utilização da área superficial específica. No entanto, o aumento do potencial pode levar ao surgimento de reações faradáicas indesejadas. Para potenciais superiores a 1,5 V foi observado uma diminuição do pH da solução devido à eletrólise da água. A alteração do pH durante o processo pode mascarar a leitura da condutividade devido à liberação de íons na solução. Já a utilização de um potencial de 1,2 V levou a um pH de aproximadamente 8,0. O potencial ótimo estimado pelos autores está entre 1,0 e 1,2 V nos quais é possível melhorar a eficiência de carga devido à redução da espessura da DCE ao mesmo tempo que se evita a ocorrência de reações faradáicas.

A ampla gama de trabalhos realizados em relação aos modos operacionais demonstra a necessidade de se realizar a transição desta tecnologia para processos em larga escala. Alguns trabalhos tratam da utilização de alguns protótipos, mas os sistemas ainda são muito limitados. Um deles é o trabalho de Mossad *et al.* (2013) no qual foi utilizado um equipamento portátil para tratar água em uma comunidade remota da Austrália. O equipamento possuía 100 pares de eletrodos que após longo tempo de operação não apresentaram degradação.

2.2.4.7. Tipos de íons em solução

Muitos são os desafios que concernem a DIC, e não é algo fácil estimar qual a maior prioridade para o avanço no campo de pesquisa desta tecnologia. Muitos eletrodos já foram preparados, caracterizados, estudados e testados. Entretanto, a maioria dos experimentos realizados é comparativo, e utiliza como fonte salina uma solução contendo sais com proporção estequiométrica 1:1 de cátions e ânions e que possuam tamanhos de íons hidratados semelhantes, tal como o NaCl. No entanto, para se realizar a transição desta tecnologia das bancadas do laboratório para a sua utilização em indústrias, por exemplo, se faz necessário considerar soluções que contenham os mais variados tipos de íons em solução.

A DIC pode ser utilizada para remoção de vários tipos de sais. Desta forma, a tecnologia não está restrita à dessalinização de águas com cloreto de sódio, mas também para o

abrandamento de águas que contenham magnésio e cálcio, ou mesmo para remoção de isótopos radioativos de água provenientes de usinas nucleares.

Por isto mesmo, estudos que estejam relacionados ao comportamento dos eletrodos em relação aos variados tipos de íons são necessários. Um trabalho que serve como uma boa referência em relação aos efeitos de diferentes íons em solução foi realizado por Gabelich *et al.* (2002). Neste trabalho, os autores avaliaram os efeitos das cargas dos íons e de seus diâmetros hidratados sobre a eletrossorção utilizando um eletrodo de aerogel de carbono.

De acordo com os resultados obtidos pelos autores, pôde-se concluir que a carga iônica foi a que apresentou o maior efeito de seletividade para eletrossorção. Já a massa e o raio dos íons praticamente não apresentaram efeito significativo, dentro das condições experimentais realizadas. Além disso, o raio hidratado é uma função da carga iônica e do raio iônico. Sendo assim, o raio hidratado, assim como na troca iônica e nos processos de separação com membranas, é a variável que irá determinar a remoção e seletividade dos íons em relação ao eletrodo.

Os autores também realizaram experimentos com águas naturais do Rio Colorado e do projeto de tratamento de águas do estado da Califórnia. Os dados obtidos pelos autores demonstraram que em um ambiente competitivo, no qual existem diversas espécies iônicas misturadas, a sorção das espécies divalentes é limitada.

2.2.5. Materiais de eletrodo

A seleção de um material para eletrodo é, talvez, o mais importante desafio do processo da DIC. Fato é que após anos de uma estagnação na pesquisa em DIC, a descoberta de um novo material para eletrodo, o aerogel de carbono, deu um novo impulso às pesquisas relativas a este processo. Um bom eletrodo para DIC depende de vários aspectos importantes, dentre eles podem ser citados:

1. Elevada área superficial específica disponível para eletrossorção;
2. Distribuição de poros adequada;
3. Elevada condutividade elétrica;
4. Respostas rápidas de toda a superfície aos ciclos de eletrossorção/dessorção;
5. Estabilidade química e eletroquímica em uma grande faixa de pH e na presença de oxidantes e habilidade para tolerar mudanças frequentes na voltagem;
6. Fácil conformação do eletrodo em função do projeto;

7. Baixa propensão a incrustações, bioincrustações e incrustações orgânicas;
8. Boa molhabilidade;

Os numerosos estudos dedicados às propriedades eletroquímicas fundamentais do carbono e do grafite mostraram que as características da estrutura da DCE e sua habilidade de adsorver grande quantidade de íons tornam esses materiais excelentes candidatos para serem usados como eletrodo em DIC (Oren, 2008). Dentre as várias formas de carbono investigadas estão: carbono ativado comercial (Villar *et al.*, 2010; Mossad *et al.*, 2013), tecido de carbono (Ryoo *et al.*, 2003), feltro de carbono (Ayranci e Conway, 2001), fibra de carbono (Wang *et al.*, 2010), nanotubos de carbono (Yang *et al.*, 2013) e aerogel de carbono (Farmer *et al.* 1996).

O negro de fumo é um material que muitas vezes é citado nos procedimentos de preparação de eletrodos como um aditivo para melhorar a condutividade do material ativo. Adicionalmente, este material também tem certa capacidade de remoção de íons de uma solução salina. Porém, de acordo com Porada *et al.* (2013), o negro de fumo é um material muito denso que possui uma ASE muito pequena (valores em torno de $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e, desta forma, sua utilização como material de eletrodo puro para DIC é muito limitada.

Como estratégia para tentar melhorar a remoção de íons através do aumento da ASE, melhoria da condutividade ou molhabilidade, ou aumento da capacitância dos materiais de eletrodos, muitos autores utilizaram compostos que são depositados sobre a superfície dos materiais de eletrodo. Dentre estes compostos estão os óxidos e os polímeros condutores.

Ryoo *et al.*(2003) verificaram o papel do dióxido de titânio depositado sobre tecido de carvão ativado (TCA) como eletrodo para eletrossorção de NaCl. A adsorção dos íons na superfície do carbono foi classificada como adsorção física e eletrossorção. A adsorção física ocorria devido à interação entre grupos polares da superfície do carbono e os íons da solução, enquanto a eletrossorção ocorria devido à atração eletrostática entre a superfície do eletrodo carregado e os íons. Uma vez que a remoção de íons na DIC é baseada na eletrossorção, a adsorção física diminui sua eficiência através da retenção dos íons durante o processo de regeneração. O TiO_2 foi incorporado de forma homogênea ao TCA e sua função foi criar novos sítios de eletrossorção, resultando em um aumento significativo da remoção de íons e redução considerável da adsorção física no eletrodo. Além disso, foram realizadas VC que demonstraram a reversibilidade dos eletrodos e também um leve aumento na sua capacidade de remoção de íons com a introdução do TiO_2 . Portanto, Ryoo *et al.*(2003) concluíram que a introdução do dióxido de titânio aumenta a eletrossorção e reduz a adsorção física sendo, portanto, uma forma promissora de aumentar o desempenho da DIC.

Leonard *et al.*(2011) investigaram a utilização de óxido de silício (SiO₂) como uma estratégia para melhorar o desempenho de um eletrodo de carbono condutor fornecido pela Porvair. Os autores observaram que os óxidos inorgânicos apresentam valores de capacitância maiores que 120 µF/cm². Este valor excede muito os valores apresentados pelos eletrodos de carbono, que variam de 10-20 µF/cm² em eletrólitos aquosos.

Sendo assim, Leonard *et al.*(2011) realizaram estudos com três tipos de materiais de carbono diferentes. Os resultados mostraram que o eletrodo de espuma de carbono (*carbon foam*) levou a um aumento de capacitância de 28,1 F g⁻¹ para 37,0 F g⁻¹ em uma velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹, após a adição do óxido. Já para o carvão ativado, houve apenas um pequeno aumento no valor da capacitância de 155 F g⁻¹ para 162 F g⁻¹. O mesmo se observou para o pó de carbono, cujo valor da capacitância permaneceu praticamente constante, variando de 102 F g⁻¹ para 100 F g⁻¹ após a adição do óxido.

Yan *et al.* (2012) utilizaram nanotubos de carbono recobertos com polianilina visando um melhor desempenho dos eletrodos para a DIC. O polímero condutor tem como função otimizar a mesoestrutura do eletrodo de carbono enquanto mantém a condutividade do sistema. Além disso, o efeito de pseudocapacitância promovido por reações redox na cadeia polimérica e sua elevada área superficial promoveriam um aumento da capacitância. Desta forma, Yan *et al.*(2012) verificaram um aumento de 70,0% para 78,4% na remoção de sais utilizando o recobrimento com polianilina. Também foi verificado um aumento no volume de mesoporos, e uma grande melhoria da condutividade do sistema. Por fim, o eletrodo mostrou uma excelente regeneração, sendo um processo rápido e eficiente.

Conforme constatado, muitos pesquisadores vêm trabalhando com formas de recobrimento de eletrodos para melhorar suas características. Liu *et al.*(2012), por exemplo, verificaram que o eletrodo recoberto com polipirrol possui maiores valores de eletrossorção do que os materiais puros de carbono. Os autores verificaram também que o desempenho dos eletrodos é afetado significativamente pelos tipos de ânions dopantes, os quais controlam a morfologia, espessura, condutividade e a capacidade de troca iônica da DCE. Além disso, a adsorção específica variava conforme o tipo de dopante utilizado. Os polímeros condutores são materiais muito interessantes para serem utilizados em eletrodos, pois os processos redox que acontecem nestes polímeros são acompanhados de trocas iônicas entre o polímero e o eletrólito, ou seja, uma pseudocapacitância é introduzida. A troca iônica ocorre no interior do eletrodo e não somente na sua superfície, o que indica que os polímeros irão exibir uma maior capacidade de eletrossorção que os materiais de carbono. Por fim, os polímeros condutores podem ser

facilmente alternados entre suas formas condutora e isolante através da aplicação de um potencial anódico ou catódico, respectivamente.

Experimentos realizados por Farmer *et al.*(1996) mostraram que o melhor potencial para ser aplicado nos eletrodos de aerogel de carbono foi de 1,2 V e para valores menores que 0,4 V observou-se um baixo desempenho. Esses autores também realizaram experimentos para verificar o desempenho de uma célula DIC com 192 pares de eletrodos, realizando repetidas cargas e descargas durante meses para deionização de soluções contendo NaCl e NaNO₃. No caso do NaCl, foram utilizadas soluções com condutividades de 10, 100 e 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A voltagem aplicada variou entre 0,4 e 1,2 V. O volume do eletrólito foi de 4 L e o fluxo usado foi de 1 L min^{-1} . Usando a solução com condutividade de 10 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 1,2 V, observou-se uma queda acentuada na concentração de NaCl e, após 32 minutos de deionização, a condutividade da solução de NaCl caiu até aproximadamente 3 $\mu\text{S cm}^{-1}$, ou seja, uma redução de 70%. A regeneração foi maior que 95% e durou 28 min. O processo foi repetido diversas vezes sem degradação do material e não foi observada perda de eficiência de remoção. Usando uma solução com condutividade de 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a capacidade de eletrossorção foi de 20% de remoção de sal. Em outro experimento, os autores utilizaram eletrodos de aerogel de carbono novos. Neste caso, utilizou-se uma solução com condutividade de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e aplicou-se uma voltagem de 1,2 V, atingindo um valor de remoção de 93-95%. Em contraste, eletrodos que já tinham passado por diversos ciclos de utilização atingiram somente 85% de remoção, valor consideravelmente menor que nos eletrodos novos.

Os resultados de Farmer *et al.*(1996), mostraram que o processo de DIC pode ser utilizado por longos períodos sem perder sua capacidade. Além disso, a facilidade de regeneração ficou evidente. Quando se aplicava um potencial inverso, praticamente 100% de regeneração era obtida.

A Tabela 2.2 reúne diversos resultados obtidos por diversos autores os quais analisaram eletrodos de carbono em condições diferentes e avaliaram sua capacidade de remover íons. Como pode ser observado, os melhores desempenhos em relação aos íons removidos da solução foram obtidos em processos realizados em *single-pass*.

Tabela 2.2 – Resumo dos diferentes materiais de eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC (Porada *et al.* 2013)

Primeiro autor / Jornal / ano de publicação	Material de carbono	Condições experimentais				q (mg g ⁻¹)
		C ₀ (mg L ⁻¹)	E _{cel} (V)	m _C (%)	Modo de operação	
J.C. Farmer / J. Electrochem. Soc. / 1996	Aerogel de carbono	~50	1,2	nd	Batelada	1,4
	Aerogel de carbono	~500	1,2	nd	Batelada	2,9
M.W. Ryo / Water Res./ 2003	Tecido de carvão ativado com TiO ₂	~5844	1	nd	Batelada	4,3
K. Daí / Mat. Lett. / 2005	Nanotubos de carbono com multi paredes	~3000	1,2	nd	Batelada	1,7
X.Z. Wang / Electrochem. Solid-State Lett. / 2006	Nanotubos de nanofibras de carbono	~110	1,2	100	Batelada	3,3
L. Zou / Water Res./ 2008	Carbono mesoporos ordenado	~25	1,2	78	Batelada	0,68
L. Li / Carbon / 2009	Carbono mesoporos ordenado	~50	0,8	78	Batelada	0,93
H. Li / J. Mat. Chem. / 2009	Grafeno	~25	2	100	Batelada	1,8
Y.J. Kim / Sep. Purif. Technol. / 2010	Carvão ativado	~200	1,5	nd	<i>Single-pass</i>	3,7
	Carvão ativado	~200	1,5	nd	<i>Single-pass</i>	5,3
R. Zhao / J. Phys. Chem. Lett. / 2010	Carvão ativado	~292	1,2	nd	<i>Single-pass</i>	10,9
	comercial	~1170	1,4	nd	Batelada	13
H. Li / Environ. Sci. Technol. / 2010	Nanoflocos de grafeno	~25	2	80	Batelada	1,3
H. Li / J. Electroanal. Chem. / 2011	Nanotubos de carbono	~23	2	70	Batelada	0,75
P.M. Biesheuvel / J. Colloid. Inter. Sci. / 2011	Carvão ativado	~292	1,2	nd	<i>Single-pass</i>	10,5
	comercial	~292	1,2	nd	<i>Single-pass</i>	12,8
		~292	1,2	nd	<i>Single-pass</i>	14,2

J. Yang / Desalination / 2011	Carvão ativado de MnO ₂	~25	1,2	nd	Batelada	1
G. Wang / Electrochim. Acta / 2012	Redes de nanotubos de carbono	~95	1,6	100	Batelada	4,6
B. Jia / Chem. Phys. Lett. / 2012	Nanocélulas de grafite sulfonado	~250	2	72	Batelada	8,6
D. Zhang / J. Mat. Chem. / 2012	Nanotubos de grafeno	~29	2	90	Batelada	1,4
H. Li / J. Mat. Chem. / 2012	Oxido de grafeno reduzido	~50	1,2	nd	Batelada	2,9
Z. Peng / J. Mat. Chem. / 2012	Carbono mesoporos ordenado	~46	1,2	80	Batelada	0,63
M.E. Suss / Energy Environ. Sci. / 2012	Monólitos de aerogel de carbono	~2922	1,5	100	Batelada	9,6
Z. Wang / Desalination / 2012	Grafite oxidado reduzido	~65	2	80	Batelada	3,2
S. Porada / ACS Appl. Mat. Interf. / 2012	Carvão ativado	~292	1,2	85	<i>Single-pass</i>	6,9
	comercial	~292	1,4	85		8,4
	Carbono derivado de	~292	1,2	85	<i>Single-pass</i>	12,4
	carbeto	~292	1,4	85		14,9

2.2.6. Eletrossorção

A eletrossorção é um processo similar ao de adsorção pois é um fenômeno de superfície, entretanto, sua principal diferença é que ele ocorre devido a aplicação de um potencial elétrico que gera a DCE, conforme discutido anteriormente. Várias tentativas vêm sendo realizadas para tentar melhorar o processo de eletrossorção. Dentre elas, a utilização de membranas por Lee *et al.* (2006) e Kim e Choi (2010). As melhorias na eficiência de carga obtidas por Kim e Choi (2010) estão mostradas na Figura 2.14.

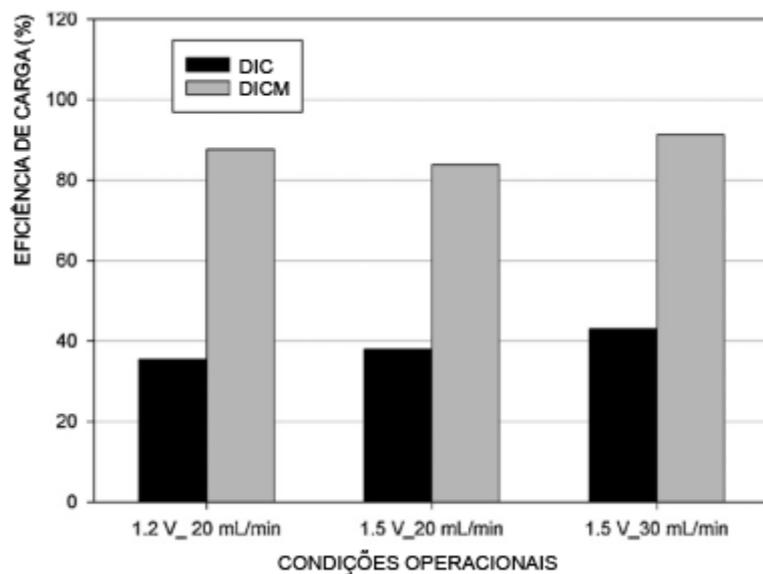


Figura 2.14 -Eficiência de carga em função do potencial aplicado e da vazão para as células DIC e DICM (Kim e Choi, 2010).

Anderson *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de óxidos de silício e alumínio a eletrodos de carbono sobre o processo de eletrossorção. Os autores se valeram do valor do potencial zeta das partículas destes óxidos para evitar o fenômeno do fluxo cruzado e aumentar a capacidade de eletrossorção e também promover um aumento da cinética de regeneração.

As moléculas, partículas ou íons formam em solução uma camada de hidratação que pode ser descrita pelo princípio da DCE. Os íons com carga contrária àquela da superfície ficam mais próximas a ela, formando então uma camada interna (camada de Stern). Como consequência, a diferença de potencial entre a superfície da partícula, molécula ou íons e aquela da solução é estabelecida. Este potencial é conhecido como potencial zeta. O parâmetro que mais afeta o potencial zeta é o pH. Quanto maior for o valor do potencial zeta, maior será a probabilidade de uma suspensão se estabilizar, pois duas partículas carregadas irão se repelir e então superar a tendência natural de se agregarem. O pH no qual o potencial zeta possui valor zero é chamado de pH isoelétrico, e corresponderia ao último pH estável para aquela suspensão.

Anderson *et al.* (2010) observaram que no pH da água (entre 6 e 8), o dióxido de silício apresentava um potencial zeta negativo enquanto o óxido de alumínio possuía um potencial zeta positivo, conforme mostrado na Figura 2.15. Desta forma, quando realizava-se a deposição destes óxidos sobre um eletrodo de carbono, o par de eletrodos assimétricos iria possuir um potencial de circuito aberto (PCA) diferente de zero em pHs próximos de 7. Este efeito gera, assim, a repulsão dos co-íons existentes no eletrodo e ajudam a evitar o processo de fluxo cruzado durante a regeneração em valores pequenos de potencial.

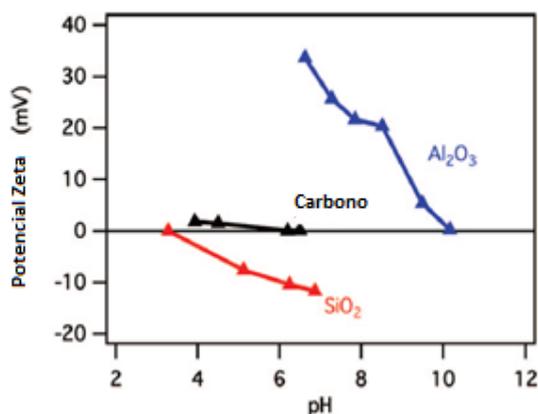


Figura 2.15 - Potencial zeta em função do pH para os óxidos de silício e alumínio (Fonte: Anderson *et al.*, 2010).

2.2.7. Regeneração do eletrodo

A regeneração do eletrodo é realizada para remover os íons que foram eletrossorvidos em sua superfície deixando-o pronto para um novo ciclo de eletrossorção. Esse processo pode ser realizado através do curto circuito da célula ou então pela inversão dos potenciais aplicados. Valores superiores a 95% de regeneração são obtidos em condições de curto circuito e valores próximos a 100% quando inverte-se o potencial.

O principal problema enfrentado no processo de regeneração quando inverte-se o potencial aplicado é o fluxo cruzado. Conforme explicado anteriormente, os íons podem migrar da superfície de um eletrodo para a superfície do eletrodo oposto quando o potencial é invertido.

Lado *et al.* (2014) observaram o efeito de diferentes potenciais aplicados na regeneração após a saturação de um eletrodo preparado com a adição de sílica e alumina. A aplicação de um potencial de -0,6 V e -1,0 V levou ao efeito de fluxo cruzado. Já o curto-circuito não apresentou *cross-over*, e os autores atribuem isto ao efeito dos óxidos adicionados à superfície do eletrodo que modificam o potencial zeta. Além disto, o curto circuito foi a forma de regeneração que apresentou os melhores resultados de dessorção.

Como citado anteriormente, alguns autores sugerem a utilização de uma membrana entre os dois eletrodos durante o processo de regeneração. Entretanto, este é um processo que introduz uma nova resistência no sistema e que gera um aumento no custo de energia, bem como o aumento do custo com a própria membrana.

2.2.8. *Recuperação de energia em sistema de DIC*

Uma das grandes promessas da utilização da DIC é a possibilidade de recuperação de parte da energia utilizada no processo de eletrossorção. O eletrodo funciona como um capacitor e, portanto, há a possibilidade de recuperação da energia armazenada no ciclo de deionização. Anderson *et al.* (2010) indicaram uma possibilidade para o aproveitamento de energia utilizando duas células de DIC. Quando a primeira célula encerra o seu processo de deionização ela entra no processo de regeneração, e a energia que foi armazenada durante a deionização pode ser liberada para a segunda célula que irá iniciar o processo de eletrossorção. Obviamente, mesmo assim, a segunda célula deverá ter um fornecimento de energia externa, visto que existirão perdas de energia durante o processo. Entretanto, com a recuperação de energia, o custo energético do processo de DIC diminuiria consideravelmente, tornando-o ainda mais competitivo com processo de OR, por exemplo.

Długołęcki e Wal (2013) estudaram a recuperação de energia em uma célula DICM. Durante o processo de regeneração, os autores controlaram a corrente de descarga da célula e desta forma calcularam quanta energia poderia ser recuperada. O maior valor de recuperação obtido pelos autores foi de 79,1% quando a eletrossorção e a regeneração foram realizadas com uma corrente constante de 2 A. Além disso, de acordo com os autores, se a recuperação de energia for implantada como parte integral do processo de dessalinização em uma célula DICM, o consumo total de energia pode ser de 0,26 kWh m⁻³ de água produzida para uma salinidade de 585 mg L⁻¹, o que significa que a DICM é energeticamente mais eficiente que a OR. Entretanto, como ressaltam os autores, a recuperação da energia (2,32 %) ainda está muito abaixo de seu valor termodinâmico, portanto novas estratégias seriam necessárias para otimizar o processo de recuperação de energia.

2.2.9. *Algumas aplicações*

É interessante notar que tecnologia de deionização capacitiva já vem sendo utilizada em alguns processos. Oren (2008) relata alguns casos relacionados à ENPAR e à Sandia NL. No caso da ENPAR são citados os seguintes usos:

1. Remoção de nitrato da água para torná-la potável em um país do oriente médio. O principal objetivo do trabalho foi adaptar a tecnologia de deionização para remoção seletiva de nitrato de uma fonte de água com uma concentração média de NO₃⁻ de 155 mg L⁻¹, ao mesmo tempo que

preservasse o gosto original da água. A concentração de nitrato foi reduzida para 50 mg L^{-1} (o que ainda viola o padrão primário americano de água potável) e o total de sólidos dissolvidos SDT foi reduzido de 787 mg L^{-1} para 512 mg L^{-1} , um valor que se aproxima do padrão da USEPA.

2. Tratamento de água altamente contaminada com amônia/nitrato em um local industrial no sudeste de Ontário, Canadá. O sistema de dessalinização foi efetivo na remoção de amônia e nitrato, que apresentavam concentrações iniciais de 500 e 270 mg L^{-1} , respectivamente, acima do nível estabelecido de 10 mg L^{-1} . A recuperação de água atingiu 95% usando um sistema com multiestágios.

3. Tratamento da água de processamento interno no Porto Hamilton. O objetivo dos testes era reduzir a concentração de Ca^{2+} para 40 mg L^{-1} e o de Cl^- para 60 mg L^{-1} na corrente de água. A concentração de SDT na água tratada foi reduzida em mais de 80%. A concentração de Ca^{2+} foi reduzida em 90% (de 55 mg L^{-1} para $5,4 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto que o Cl^- foi reduzido em mais de 80% (de 121 mg L^{-1} para 21 mg L^{-1}).

4. Tratamento da água da cidade de Greater Sudbury, Lago Ramsey, Ontário. O total de água tratada em relação a água que foi alimentada no sistema atingiu um valor de 90% e a concentração dos SDT foi reduzido em 92%.

5. Tratamento da água descartada em uma mina do nordeste do Quebec, Canadá. Um sistema de 4 estágios foi desenvolvido para recuperar 90% da água descartada. A condutividade da água foi reduzida de 30 mS cm^{-1} para um valor menor que $3,2 \text{ mS cm}^{-1}$ após o tratamento.

Já a Sandia utilizou a tecnologia de DIC apenas para a limpeza da água usada em trocadores de calor na produção de metano. Esta tecnologia foi usada por ter sido considerada promissora para o tratamento de grandes volumes de água salobra extraídas junto com o gás natural. Nos testes realizados no laboratório da Sandia foi utilizada uma solução com concentrações de SDT que variaram de 2000-5000 ppm. A remoção de SDT foi de 75 a 90%, sendo que as maiores remoções foram obtidas com as menores concentrações de SDT.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados como eletrodo eram de carbono, uma vez que esses materiais possuem as características adequadas para uso em DIC, conforme discutido no capítulo 2.

Os materiais escolhidos eram de baixo custo e estavam disponíveis comercialmente, sendo eles: o feltro de carbono (FEC), véu de carbono (VEC), espuma de carbono (ESC) e um tecido de carbono denominado Zorflex FM10 (TEC) fornecidos pelas empresas *Mersen* (França), *Hollingsworth & Vose* (EUA), *Complete Filtration Services* (EUA) e *Calgon Carbon* (EUA), respectivamente. Todos estes materiais foram utilizados sem tratamento preliminar.

Carvão ativado 119 (CA), fornecido pela empresa Carbomafra (Brasil), foi utilizado para preparação de filmes de carbono sobre substrato de grafite. Após moagem e peneiramento, o diâmetro médio das partículas utilizadas para a preparação dos eletrodos foi de 85 μm . Como aglomerante para a preparação dos eletrodos foi utilizado PVDF (fluoreto de polivinilideno, Sigma-Aldrich). As placas de grafite utilizadas como substrato foram fornecidas pela Texfiber. As dimensões da placa de grafite utilizada foram 12,5 cm de comprimento x 5 cm de altura x 0,23 cm de espessura.

Negro de acetileno VXC72 (NA) foi fornecido pela Cabot (Brasil) e adicionado aos eletrodos de CA. De acordo com Othmer (2004), o negro de acetileno possui uma quantidade total de carbono maior que 99%. Este material foi utilizado como aditivo aos eletrodos de CA com a finalidade de aumentar sua condutividade (Park *et al.*, 2007). Cloreto de sódio (Synth) também foi adicionado durante a preparação dos filmes de CA com a finalidade de aumentar os espaços interparticulares (macroporos). Ciclopentanona (Sigma-Aldrich) foi utilizada para a dispersão do CA, PVDF, NA e NaCl na preparação dos eletrodos.

Na etapa seguinte deste trabalho, foi realizada a preparação de eletrodos com deposição de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) sobre o eletrodo de CA. Para a preparação da sílica, a fonte de silício utilizada foi o tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich) e a fonte de alumínio foi o tri(sec-butoxido) de alumínio (Sigma-Aldrich). Durante a preparação dos óxidos também foi utilizado ácido nítrico (Sigma-Aldrich).

Na etapa final do trabalho foi adicionado ao eletrodo de CA o polímero condutor polipirrol (PPi), cuja síntese foi feita utilizando-se o monômero pirrol (Sigma-Aldrich) em

solução contendo ácido clorídrico (J.T. Baker) ou ácido para-toluenosulfônico (Sigma-Aldrich).

Para os experimentos de caracterização eletroquímica (voltametria cíclica) e eletrossorção foram empregadas soluções com diferentes concentrações de NaCl (Synth).

Água deionizada foi utilizada para a preparação de todas as soluções.

3.2. Preparação dos eletrodos de CA

Os eletrodos de CA foram preparados mantendo-se uma composição básica de CA e aglomerante (PVDF). A quantidade mínima de PVDF utilizada foi estabelecida como sendo a mínima necessária para se obter a estabilidade física do eletrodo e que interferisse o mínimo possível na sua condutividade e no seu desempenho na eletrossorção. Tsouris *et al.* (2011) verificaram que o excesso de PVDF pode causar bloqueio dos poros do eletrodo, causando uma perda substancial de ASE e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade total de íons removidos. Park *et al.* (2007) também estudaram o efeito da adição de PVDF e negro de fumo aos eletrodos de CA. De acordo com os autores, existe uma relação ótima entre material ativo/PVDF que aumenta a capacitância dos eletrodos. Baseado nestes resultados e também em testes preliminares, os eletrodos de CA foram preparados com 96% de CA e 4% de PVDF, somente sendo utilizada uma composição diferente para os eletrodos usados na modificação do eletrodo de CA com polímero condutor, como descrito posteriormente.

O procedimento de preparação do eletrodo é mostrado esquematicamente na Figura 3.1. A mistura composta por CA + PVDF foi colocada em um béquer e pesada em uma balança analítica (A&D HR-200). Posteriormente, uma quantidade de ciclopentanona suficiente para transformar a mistura em uma suspensão homogênea foi adicionada ao béquer contendo CA + PVDF. Esta suspensão foi então colocada sobre o substrato de grafite acondicionado em um molde de alumínio (Figura A1 (a) e (b)) que foi então levado a estufa a uma temperatura e um tempo pré-determinados. Após o tempo estabelecido, o molde foi retirado da estufa e deixado resfriar em temperatura ambiente. Após o resfriamento, o eletrodo com dimensões de 5,0 cm x 12,5 cm estava pronto para ser utilizado (Figura A1 (c)).

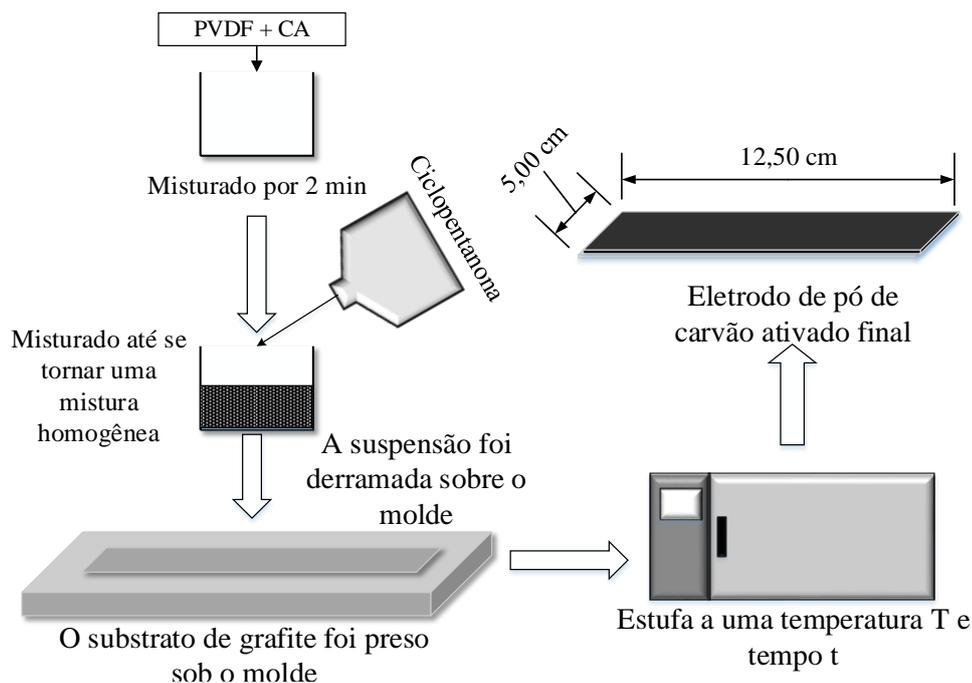


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de preparação do eletrodo de carvão ativado.

A temperatura da estufa e o tempo de secagem dos eletrodos de CA foram modificados conforme as características dos diferentes eletrodos.

3.2.1. Eletrodos de CA modificados com NaCl e NA

Como destacado na revisão bibliográfica, algumas características são muito importantes na seleção de um eletrodo para DIC. Uma delas é o acesso dos íons que estão em solução aos sítios de eletrossorção existentes na superfície do carbono. Outra é a condutividade do eletrodo que permite polarização mais eficiente. Desta forma, o NaCl foi introduzido na preparação do eletrodo de CA como uma tentativa de aumentar sua macroporosidade e melhorar o acesso de íons aos poros do eletrodo. Já o NA tem sido citado em diversos artigos como um aditivo que melhora a condutividade dos materiais de eletrodos e, assim, foi utilizado com este intuito neste trabalho.

O procedimento de preparação dos eletrodos com estes aditivos é semelhante ao mostrado na Figura 3.1, porém na etapa de mistura foram adicionados ao NaCl e o NA à mistura base CA + PVDF. A temperatura da estufa e o tempo de secagem para a preparação destes eletrodos foi de 130 °C e 1 h, respectivamente.

Após a preparação dos eletrodos modificados com NaCl, eles foram mergulhados em um béquer contendo água deionizada por 24 h afim de que todo o sal presente no eletrodo se dissolvesse e desse lugar então aos macroporos.

3.2.2. Eletrodos de CA modificados com SiO₂ e Al₂O₃

Alguns trabalhos, como os de Wouters *et al.* (2012) e Lado *et al.* (2014), citam a utilização da sílica e alumina como aditivos aos eletrodos com a finalidade de melhorar sua ASE, molhabilidade e condutividade. Desta forma, o emprego destes óxidos foi estudado visando melhorar o desempenho dos eletrodos de CA para a eletrossorção.

Para a preparação das nanopartículas de sílica, foram realizados os seguintes passos:

1. Diluiu-se ácido nítrico (HNO₃) em água deionizada em uma proporção de 1/50;
2. Adicionou-se 30,0 mL de água deionizada em um Erlenmeyer, ajustou-se o pH até 3 utilizando-se a solução diluída de HNO₃;
3. Adicionou-se 4,5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS 98%) à solução ácida;
4. Deixou-se o sistema em agitação forte por 24 h até a solução ficar transparente.

Para a preparação das nanopartículas de hidróxido de alumínio (γ -AlOOH), foram realizados os seguintes passos:

1. Adicionou-se 1,5 mL de HNO₃ a 80 mL de água deionizada (em um Erlenmeyer de 125 mL);
2. Adicionou-se 15 mL de tri(sec-butoxido) de alumínio (ASTB 75%) à solução ácida sob agitação constante. Observou-se uma precipitação imediata;
3. Deixou-se o sistema em agitação por 24 h até a solução ficar transparente.

Para a deposição dos óxidos sobre o eletrodo de CA foi feita uma adaptação do procedimento descrito por Wouters *et al.* (2012). O eletrodo de CA foi mergulhado na solução contendo ou SiO₂ ou γ -AlOOH por um período de 1 minuto. Posteriormente, o eletrodo foi removido com cuidado e levado à estufa a 80°C até sua completa secagem. O eletrodo foi então novamente mergulhado nas soluções por mais 1 minuto, secos em estufa a 80°C e então levados à mufla por 2,5 h à 350 °C. Após a secagem em mufla o γ -AlOOH é convertido a Al₂O₃.

3.2.3. Eletrodos de CA modificados com polipirrol dopado com cloreto (PPi-Cl⁻) e para-tolueno sulfonato (PPi-PTS⁻)

A utilização de polímeros condutores é comum na preparação de supercapacitores, como descrito por diversos autores (Frackowiak e Béguin, 2011). O efeito da pseudocapacitância introduzido pelo polímero condutor aumenta a quantidade de íons que podem ser removidos da solução, aumentando então sua capacitância. A estratégia proposta

para a utilização do polímero condutor para a eletrossorção tanto de cátions como de ânions está representada na Figura 3.2.

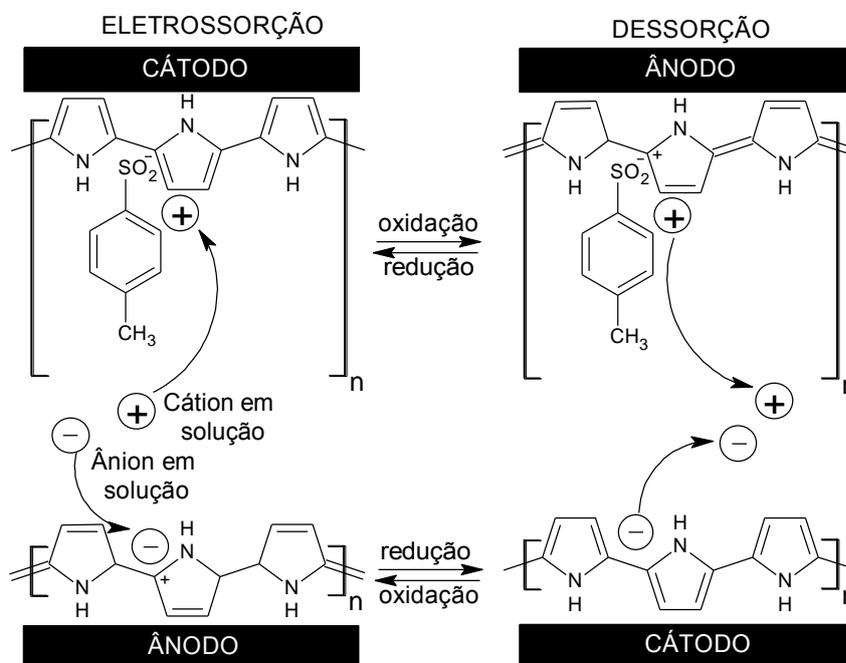


Figura 3.2 – Esquema da polarização de eletrodos gerando o efeito de pseudocapacitância no eletrodo para DIC.

Durante o processo de eletrossorção, o PPI dopado com o ânion PTS^- foi usado como cátodo para a eletrossorção de cátions enquanto o PPI dopado com Cl^- foi usado como ânodo para a eletrossorção de ânions. Durante a eletrossorção, um potencial negativo é aplicado ao eletrodo que contém o PPI/ PTS^- , levando-o ao seu estado reduzido eletricamente neutro. O ânion PTS^- , por ser volumoso, permanece retido na estrutura do PPI, fazendo então com que sua carga negativa seja contrabalanceada pela carga positiva dos íons presentes na solução, neste caso específico, os íons Na^+ .

Após a preparação do eletrodo contendo PPI/ Cl^- e antes de sua utilização no processo de eletrossorção o ânion dopante (Cl^-) foi primeiramente eliminado da estrutura do PPI através da redução eletroquímica do polímero. Como o cloreto é um ânion pequeno, ele é eliminado da estrutura do polímero e liberado na solução. Quando utilizado no processo de eletrossorção, o PPI foi polarizado anódicamente e a carga positiva gerada na estrutura do polímero era compensada pelos ânions em solução, no caso, Cl^- . Em suma, quando uma solução contendo cátions e ânions passar através deste conjunto de eletrodos, o cátion será atraído para o eletrodo de PPI/ PTS^- e o ânion para o eletrodo de PPI polarizado anódicamente. Durante a dessorção, os potenciais são invertidos e assim o eletrodo que contém o PPI/ PTS^- terá sua carga

balanceada pela carga positiva proveniente do PPI (visto que este será agora o eletrodo positivo) e assim liberará o cátion de volta para a solução e a carga positiva do PPI será balanceada pela carga negativa do eletrodo e liberará o ânion para a solução.

A preparação do polipirrol (PPI) dopado com íons Cl^- e PTS^- foi realizada quimicamente através de procedimento adaptado de Bose *et al.* (1992) e Weidlich *et al.* (2001). Primeiramente, o agente oxidante, no caso o persulfato de potássio (Sigma-Aldrich) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionado lentamente a uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou então HPTS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A solução permaneceu sob agitação magnética por $\sim 30 \text{ min}$. Após esse tempo, o precipitado gerado foi filtrado sob vácuo e lavado com água deionizada a fim de remover resíduos dos reagentes e oligômeros que pudessem estar presentes na suspensão. Posteriormente, o filtrado foi levado à estufa para secar a 60°C por 24 h. Por fim, o sólido seco foi coletado e então cominuído em um almofariz até se tornar um pó fino.

A preparação do eletrodo com o PPI seguiu a mesma metodologia mostrada na Figura 3.1. A única diferença ocorreu no momento da mistura do CA + PVDF. Para o cátodo da célula de DIC, a mistura realizada foi de CA + PVDF + PPI/ PTS^- e, para o ânodo, a mistura foi de CA + PVDF + PPI.

Vale a pena salientar que mesmo com a eliminação do Cl^- através da polarização catódica a sua identificação foi mantida como CA/PPI-Cl a fim de facilitar sua citação durante o trabalho e o par de eletrodos composto por CA/PPI-PTS e CA/PPI-Cl foi identificado como CA/PPI. O valor das proporções de PPI utilizadas foram inseridas na frente do nome do eletrodo. Por exemplo, um eletrodo com 5% de PPI- PTS^- foi nomeado como CA/PPI-PTS5 e outro com 5% de PPI/ Cl^- como CA/PPI-Cl5. O par formado pelos eletrodos foi nomeado como CA/PPI5.

Um cuidado especial teve que ser tomado em relação à temperatura da estufa e ao tempo de secagem durante a preparação desses eletrodos. Considerando que a alta temperatura poderia ocasionar a degradação do PPI, buscou-se uma referência alternativa para a preparação dos eletrodos. Neste caso, o método de preparação utilizado foi adaptado de Rasines *et al.* (2012). Assim, a temperatura e tempo em que os eletrodos ficaram na estufa foram 80°C por 4h. Já a composição dos eletrodos foi modificada para a proporção de 90% de CA e 10% de PVDF. Os percentuais mássicos de polímero condutor utilizados foram determinados em relação à massa total CA + PVDF e foram denominados: 5% de PPI (CA/PPI5), 10% de PPI (CA/PPI10) e 20% de PPI (CA/PPI20). A massa de CA utilizada foi de 0,5400 g.

3.3. Planejamento fatorial de experimentos

O planejamento fatorial de experimentos é uma técnica poderosa que é usada para a análise estatística de processos influenciados por diversas variáveis independentes (Montgomery, 1991). Neste estudo, um planejamento fatorial completo (PFC) $2^3 + 2$ pontos centrais foi usado para avaliar o efeito do potencial de célula (E_{cel}), massa de carvão ativado (m_{CA}) usado para preparar o eletrodo, percentagem de negro de acetileno (%NA) utilizado para melhorar a condutividade do eletrodo e percentagem de cloreto de sódio adicionada durante a preparação do eletrodo para criar macroporosidade (%NaCl). O processo de dessalinização foi avaliado em termos do total de íons removidos da solução (R), da eficiência de carga (Q_E) e do consumo energético específico (η).

Os valores codificados das variáveis independentes foram calculados usando a Equação 3.1:

$$x_j = \frac{(\xi_j - \xi_0)}{(\xi_1 - \xi_0)} \quad (3.1)$$

onde x_j é o valor codificado adimensional da variável independente j , ξ_j é o valor não codificado de j , ξ_0 é o valor não codificado da variável do ponto central e ξ_1 é o valor não codificado da variável de maior nível. A escolha dos níveis de E_{cel} foram estabelecidos levando em conta que reações faradáticas poderiam ser geradas a potenciais maiores que 1,4 V. A razão entre AC/PVDF foi mantida constante em uma proporção de 24:1 (4% de PVDF) baseada nos resultados obtidos por Park *et al.* (2007) e também baseado em testes preliminares. Esta razão foi escolhida por parecer a mais adequada para se obter um eletrodo mecanicamente estável e minimizar o efeito do bloqueio de poros gerados pelo aglomerante. O NA foi adicionado em uma tentativa de melhorar a condutividade do eletrodo e as proporções utilizadas foram baseadas em resultados mostrados na literatura (Park *et al.*, 2007). A percentagem mássica de NA e NaCl foram calculadas e expressos considerando-se a soma das massas de CA e PVDF. As quantidades de NaCl utilizadas foram estabelecidas com base em experimentos preliminares. A Tabela 3.1 mostra os valores reais e codificados dos fatores estudados.

Tabela 3.1 – Valores reais e codificados das variáveis independentes

Códigos	Variáveis independentes			
	E_{cel} / V	m_{CA} / g	%NA	%NaCl
-1	1,0	0,576	0,0	0
0	1,2	0,792	4,5	15
+1	1,4	1,008	9,0	30

3.4. Caracterização do eletrodo

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica dos eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 FEG.

3.4.2. Adsorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção de nitrogênio foi a técnica utilizada para a determinação da ASE e da distribuição de poros dos eletrodos. A adsorção-dessorção de N₂ foi realizada a -196 °C usando o equipamento Quantachrome Novawin. O cálculo da ASE foi feito aplicando-se a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) às isotermas de adsorção de N₂. Já a distribuição de poros do eletrodo foi determinada através da curva de dessorção aplicando-se o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.4.3. Resistividade superficial

A resistividade superficial (ρ_s) do material de eletrodo foi determinada adaptando-se o método descrito por Maryniak *et al.* (2013). Utilizando-se uma fonte de corrente Minipa MPL-1303M, uma diferença de potencial foi aplicada e a corrente elétrica resultante foi medida. A diferença de potencial foi aplicada entre dois fios de cobre de comprimento D (3,0 cm) posicionados a uma distância L (1,5 cm) conectados a um cilindro não condutivo pesando 456 g, conforme ilustrado na Figura 3.3. As voltagens aplicadas variaram de 0,5 V até 3,0 V e as correntes geradas foram lidas através de um multímetro (Minipa ET-2076). O procedimento foi repetido por 3 vezes em diferentes regiões da superfície do eletrodo. A Equação 3.2 foi então utilizada para determinar ρ_s , em $\Omega \text{ cm}^{-2}$.

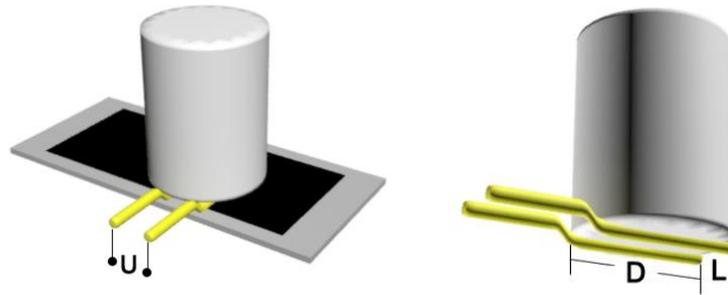


Figura 3.3 – Representação esquemática do dispositivo usado para medir a resistividade superficial do eletrodo de carbono.

$$\rho_s = \frac{UL}{DI} \quad (3.2)$$

Na Equação 3.2, U é o potencial aplicado aos extremos do fio de cobre (V), L a distância entre os fios de cobre (cm), D o comprimento do fio de cobre que entra em contato com o material de carbono (cm) e I a corrente elétrica (A).

3.4.4. Molhabilidade

A molhabilidade foi avaliada indiretamente através dos valores dos ângulos de contato medidos através do método conhecido como da gota séssil. Os ângulos de contato surgem na interrelação de forças entre as fases sólida, líquida e gasosa. O tamanho do ângulo de contato é um indicativo da força de interação entre o sólido e o líquido na interface, sendo, portanto, de grande interesse na caracterização de materiais uma vez que pode fornecer informações sobre as interações químicas na superfície. Uma abordagem interessante e detalhada sobre esta técnica foi mostrada por Teasdale (1993) e demonstra como o ângulo de contato pode fornecer informações sobre tensões superficiais através da Equação de Young.

A utilização do método da gota séssil para caracterização de eletrodos em DIC foi feita por Lee *et al.* (2009). Uma gota de água deionizada foi liberada sobre a superfície do eletrodo de carbono, e o ângulo (θ) que esta gota fez com a superfície foi determinado através de um software de análise de imagens. O método é ilustrado na Figura 3.4.

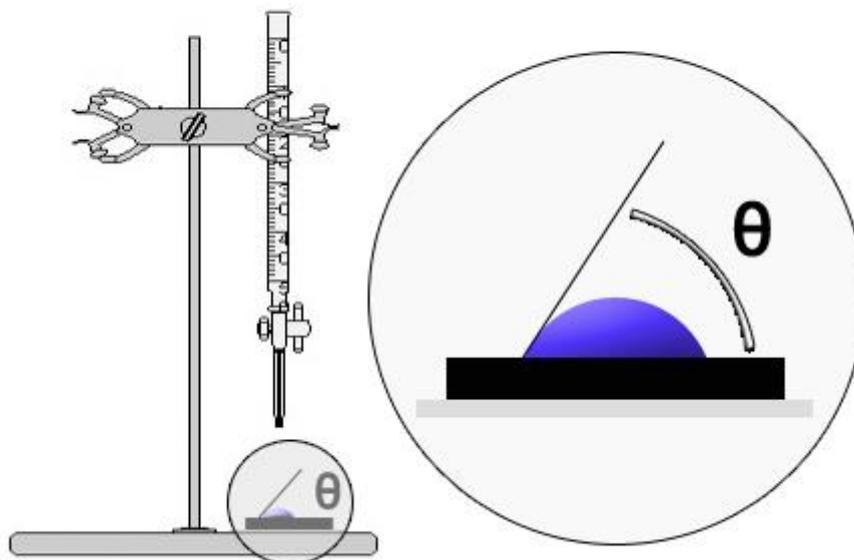


Figura 3.4 – Ilustração do método da gota sésil utilizado para determinar o ângulo de contato dos materiais de eletrodo.

A molhabilidade do eletrodo, ou seja, sua hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade está diretamente relacionado ao ângulo de contato. Quanto maior o valor de θ , mais hidrofóbico será o material analisado e menor será sua molhabilidade. A molhabilidade é algo essencial para a DIC visto que quanto maior seu valor, mais fácil será para os íons permearem os poros do eletrodo durante a eletrossorção, melhorando a cinética de remoção de íons.

3.4.5. Picnometria

Os filmes de carbono depositados sobre a superfície do substrato de grafite possuem uma determinada macroporosidade (porosidade interpartícula de CA) que é responsável pelo transporte dos íons até os micro e mesoporos onde ocorre efetivamente a eletrossorção, conforme ilustrado na Figura 3.5. Uma das formas de se estimar o volume de poros e a densidade real do material é através da picnometria.

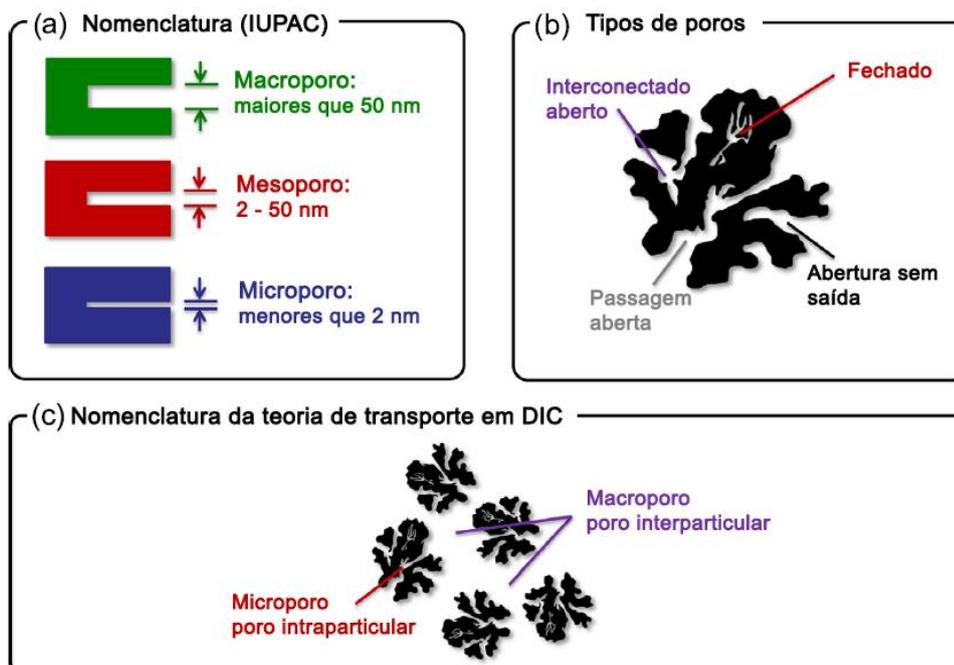


Figura 3.5 – Classificação dos poros de acordo com a IUPAC (a) exemplificação dos diferentes tipos de poros (b) e nomenclatura usada para os poros em DIC (b) (Adaptado de Porada *et al.*, 2013).

Primeiramente, foi preparada uma suspensão de CA + PVDF em meio de ciclopentanona com uma massa conhecida (0,0944 g de CA). Entretanto, neste experimento o material foi acondicionado em um molde cilíndrico com diâmetro e altura de 8,05 mm e 4,63 mm, respectivamente, resultando em um volume igual a 0,24 cm³ (V_{c, ap.}). A densidade aparente do material foi então determinada através da Equação 3.3.

$$\rho_{ap} (g\ cm^{-3}) = \frac{m_{CA+PVDF}}{V_{cilindro}} \quad (3.3)$$

Para a determinação da densidade real, primeiramente calibrou-se o picnômetro de 25 mL utilizando-se álcool etílico em temperatura de 24°C, cuja densidade é 0,7861 g cm⁻³. O cilindro de CA + PVDF com massa conhecida foi adicionado ao picnômetro que teve seu volume completado com álcool etílico. Através de um balanço de massa, determinou-se o volume de CA+PVDF (V_{CA+PVDF}) da amostra. A diferença entre V_{c, ap.} e V_{CA+PVDF} correspondeu ao volume de poros (V_{poros}) do material. A macroporosidade pode ser então calculada através da Equação 3.4.

$$\varepsilon = \frac{V_{poros}}{V_{CA+PVDF}} \quad (3.4)$$

3.4.6. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma caracterização eletroquímica comum na análise de materiais de eletrodo. Como descrito na revisão bibliográfica, esta é uma das principais técnicas utilizadas para determinação da capacitância de um material para DIC.

O sistema experimental utilizado para as medidas de voltametria cíclica e a célula eletroquímica são mostrados esquematicamente na Figura 3.5 (a) e (b) e detalhadamente na Figura A2. Fotos da célula aberta podem ser vistas na Figura A3. A célula é composta por duas placas de acrílico, sendo que nestas placas estão coladas duas placas finas de titânio em formato de T através das quais são feitos os contatos elétricos com os eletrodos de carbono que constituíam o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. As dimensões dos eletrodos utilizados neste reator foram de 2,5 cm x 2,5 cm. Como eletrodo de referência foi usado o Ag/AgCl com KCl saturado. Para gerar o canal central que continha o eletrólito introduzido por uma bomba peristáltica, foi utilizada uma borracha de látex vazada que não permitia que a água vazasse da célula. O eletrólito usado em todas as medidas de voltametria cíclica foi o NaCl 0,2 mol L⁻¹.

A VC foi realizada varrendo-se o potencial e medindo-se a corrente. Essas medidas foram realizadas utilizando-se um potenciostato (Autolab PGSTAT30) a uma velocidade de varredura v em uma janela de potencial determinada em experimentos preliminares. A janela de potencial escolhida, entre -0,1 V e 0,4 V vs. Ag/AgCl, correspondeu àquela em que reações faradáticas eram evitadas. A velocidade de varredura escolhida para comparar os diferentes eletrodos foi 5 mV s⁻¹. No caso dos eletrodos preparados com adição dos óxidos de silício e alumínio, outras velocidades de varreduras foram utilizadas. A capacitância específica do eletrodo (F g⁻¹) foi calculada utilizando-se as Equações 2.10 e 2.11.

3.5. Dessalinização em batelada com recirculação

O processo de dessalinização em batelada com recirculação é o sistema mais utilizado para estudar e comparar a performance de diferentes eletrodos em relação à remoção de íons (R), eficiência de carga (Q_E) e consumo energético específico (η). Nele, a solução salina que passa através da célula é continuamente realimentada à célula. Como a vazão utilizada no sistema é alta, o tempo de residência dentro da célula é baixo e, assim, pode-se considerar a concentração como sendo uma variável dependente apenas do tempo e não de sua posição com relação à direção do escoamento. A Figura 3.7 mostra uma representação esquemática do

sistema experimental utilizado para dessalinização em batelada bem como a célula DIC empregada.

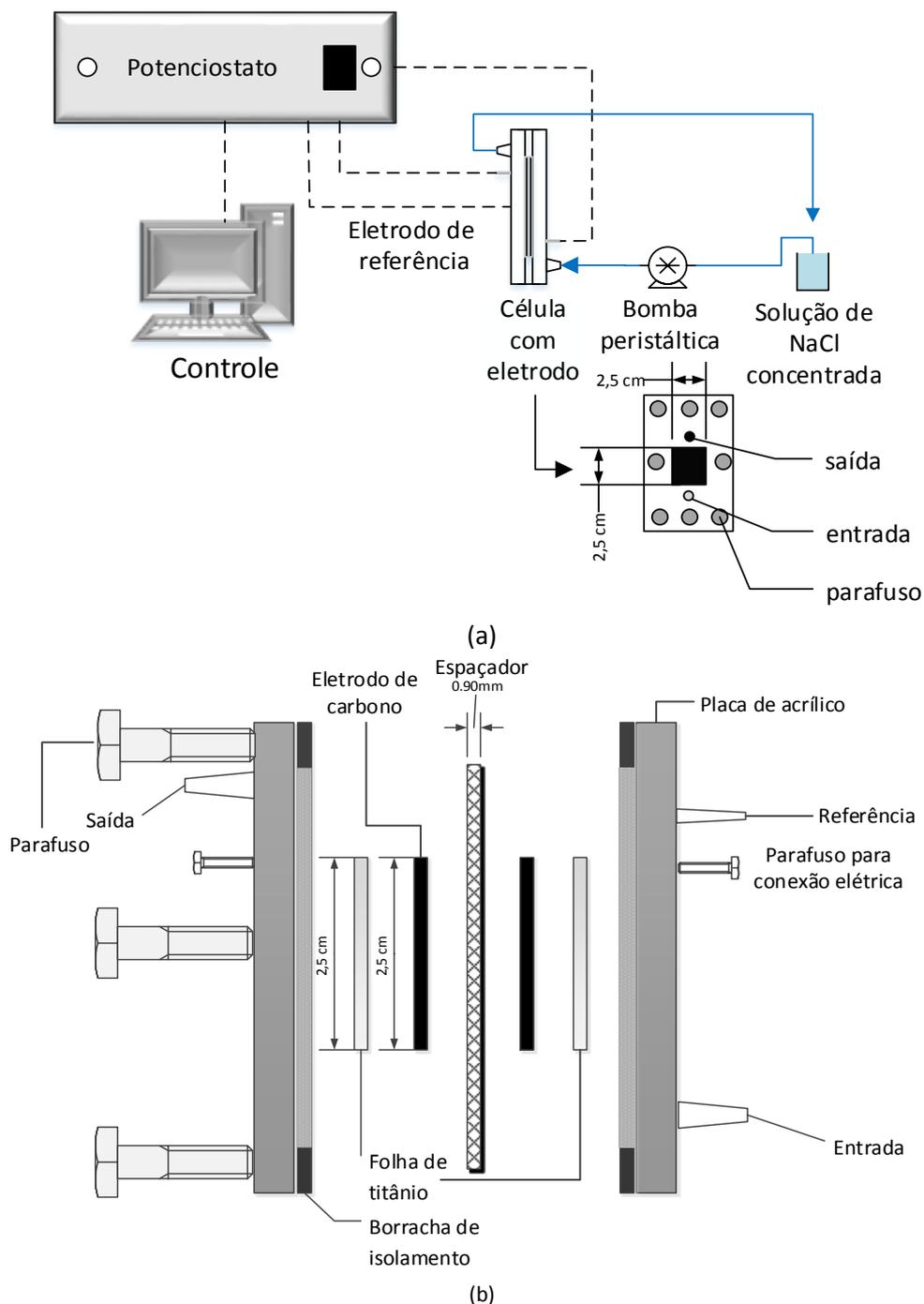


Figura 3.6 – Esquema do procedimento utilizado para realizar a VC com os eletrodos analisados (a) e célula de voltametria cíclica (b).

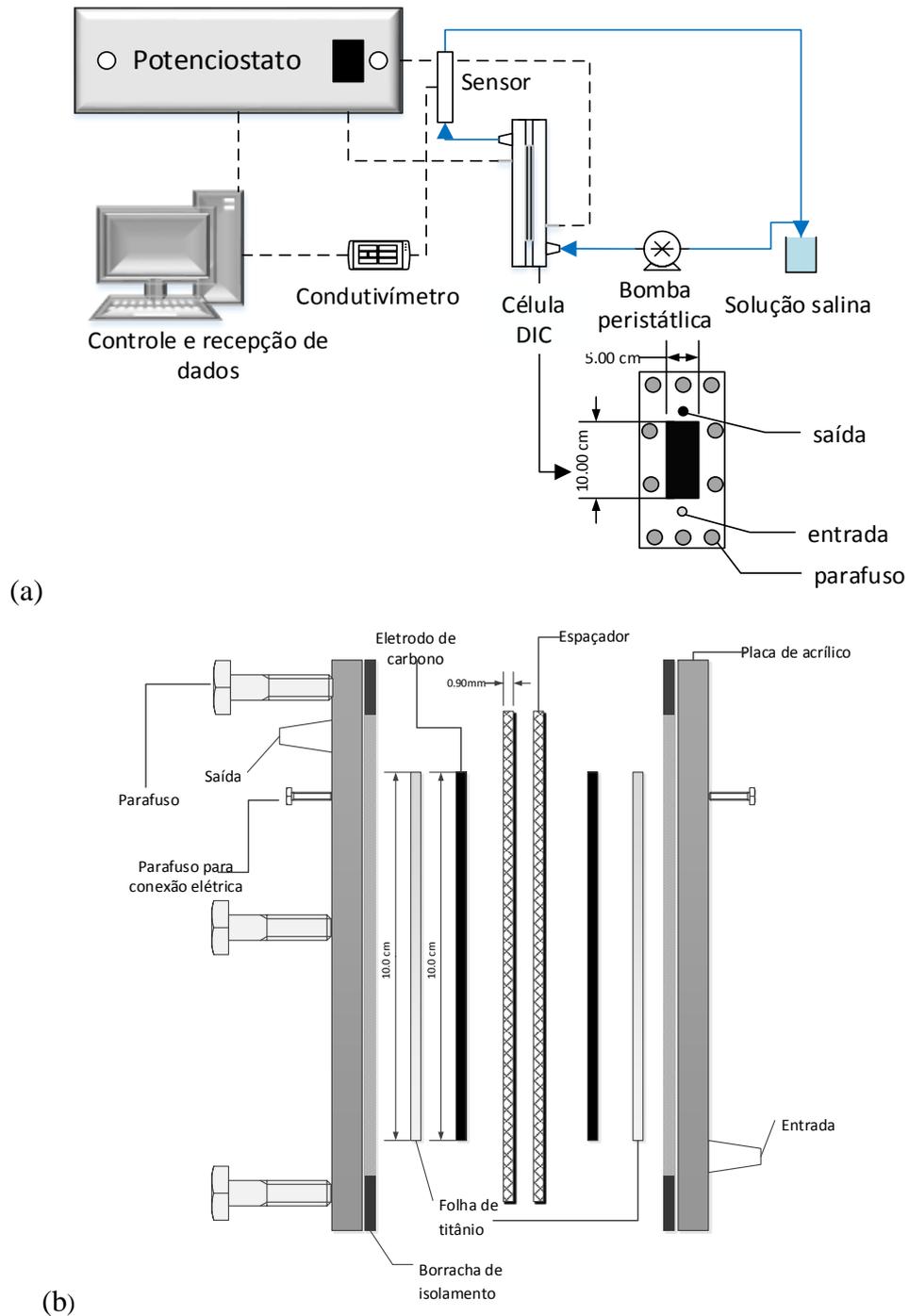


Figura 3.7 - Esquema do procedimento utilizado para realizar a dessalinização em batelada contínua (a) e célula de DIC (b).

A célula de DIC mostrada na Figura 3.7 (b) consiste de duas placas de acrílico paralelas, as quais suportam duas folhas de titânio as quais são usadas como coletores de corrente. A Figura A4 mostra os detalhes de construção desta célula e a Figura A5 apresenta fotos da célula aberta pronta pra ser utilizada no processo de dessalinização. Os eletrodos utilizados nesta célula possuem dimensões de 10 cm x 5,0 cm e são separados por duas telas de

plástico com espessura de 0,9 mm que permitem a passagem do eletrólito e mantêm os eletrodos em contato com os coletores de corrente. Borrachas de látex são utilizadas entre as duas placas de acrílico, constituindo então o canal de escoamento do eletrólito e evitando vazamentos. A célula foi montada por meio de porcas e parafusos. Parafusos também fizeram o contato elétrico entre a fonte e os coletores de corrente.

A vazão da solução salina através da célula foi realizada por uma bomba peristáltica (Ismatec CH-8152) que circulou 32 mL de solução de NaCl nos experimentos realizados para comparar os diferentes materiais de carbono, no planejamento fatorial de experimentos e na deposição de óxidos e 40 mL nos experimentos com polímero condutor. A vazão utilizada foi de 26 mL min⁻¹, um valor alto a fim de que, como mencionado anteriormente, o tempo de residência dentro da célula (~21 s) fosse o menor possível.

A condutividade foi medida online a cada 30 s na saída da célula de DIC usando um condutivímetro (HACH Sension 7). Um pHmetro (Qualxtron 8010) foi utilizado para medir o pH da solução durante os experimentos.

No procedimento experimental o eletrólito foi recirculado entre a célula de DIC e o reservatório de água sob aplicação constante do E_{cel} (modo potenciostático), enquanto a corrente gerada foi registrada pelo potenciostato.

Durante a eletrossorção realizada a potencial constante, os íons que atravessam os eletrodos foram removidos da solução e ficaram retidos na DCE gerando assim uma queda da condutividade na saída da célula. A aplicação do potencial nos primeiros experimentos foi controlada pelo tempo, sendo que este correspondeu a 10 minutos. Nos experimentos finais, o tempo de eletrossorção utilizado correspondeu ao tempo de saturação do eletrodo analisado. Após este período, a regeneração foi realizada com a aplicação de um potencial de -0,3 V por um período que correspondeu a total regeneração do eletrodo. Quando o potencial de regeneração foi aplicado, os íons que estavam retidos na DCE do eletrodo foram repelidos e voltaram para a solução gerando um aumento de condutividade. Todo este processo foi controlado e registrado através de um computador. A Figura A6 apresenta toda a montagem do sistema de dessalinização, mostrando todos os equipamentos que foram utilizados durante o processo.

O desempenho do eletrodo de DIC foi avaliado através da sua capacidade total de remover íons (R), sua eficiência de carga (Q_E), seu consumo energético específico (η) e sua remoção específica (q) que foram calculados pelas Equações 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8.

$$R = \frac{c_0 - C(t)}{c_0} \quad (3.5)$$

$$Q_E = 100 \frac{zFV\Delta C}{\int I dt} \quad (3.6)$$

$$\eta = \frac{E_{cel} \int I dt}{m_{rem}} \quad (3.7)$$

$$q = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m_E} \quad (3.8)$$

Nestas equações o C_0 representa a concentração inicial (mg L^{-1}), $C(t)$ a concentração em um tempo t (mg L^{-1}), z a carga do íon, F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), V o volume do eletrólito (L), E_{cel} o potencial de célula aplicado (V), m_{rem} a quantidade mássica de íons removidos da solução (mg) e m_E a massa do material ativo do eletrodo (g).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização dos materiais de tecido de carbono, carvão ativado e suas modificações em função da capacidade de remover íons NaCl de soluções de diferentes concentrações bem como a avaliação da eficiência energética de cada configuração utilizada.

4.1. Eletrodos de tecido de carbono e carvão ativado

Os eletrodos de tecido de carbono e carvão ativado foram obtidos comercialmente e foram caracterizados e comparados através de processos de eletrossorção sem tratamento prévio a fim de verificar qual apresenta melhor desempenho para utilização em DIC.

4.1.1. Caracterizações dos eletrodos

Os eletrodos investigados foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura, resistividade superficial, molhabilidade e voltametria cíclica. As caracterizações foram utilizadas nesta etapa do trabalho para tentar entender o porquê dos eletrodos apresentarem diferentes comportamentos relativos a capacidade total de remoção de íons bem como as diferenças em suas eficiências energéticas.

4.1.1.1. MEV

A Figura 4.1 mostra imagens MEV dos tecidos de carbono estudados (FEC, VEC, a ESC e TEC), assim como do carvão ativado empregado na preparação dos eletrodos. Como pode ser observado, os tecidos apresentaram fibras dispostas de diferentes maneiras. O FEC e o TEC apresentaram fibras dispostas em uma e duas direções, respectivamente, enquanto no VEC e no ESC as fibras estão dispostas de forma aleatória. Além disso, enquanto todas as outras fibras apresentam uma superfície bastante lisa, a ESC apresenta uma superfície rugosa.

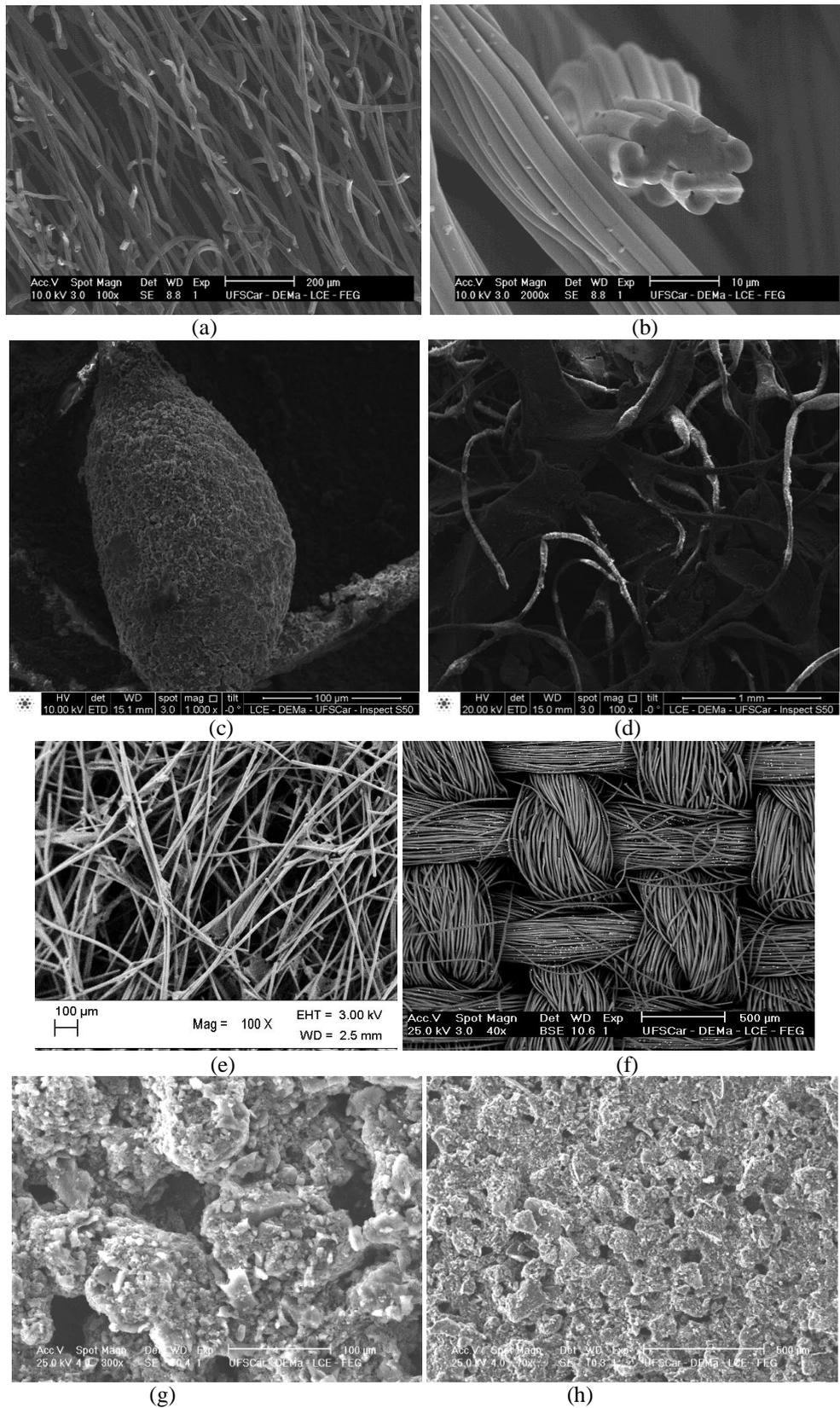


Figura 4.1 - Imagens MEV do FEC (a e b) e ESC (c e d) em duas ampliações diferentes; (e) VEC, (f) TEC e (g e h) carvão ativado + PVDF.

4.1.1.2. Voltametrias cíclicas (VC)

Em um primeiro momento, os tecidos de carbono foram comparados a um eletrodo de CA preparado com 10% de PVDF e 90% de CA (massa total = 1,052 g), de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior. Esta comparação ocorreu em termos da capacidade dos eletrodos de remover íons de uma solução de NaCl 300 mg L⁻¹ em um processo batelada com recirculação, aplicando-se uma voltagem constante de 1,2 V. Observou-se que alguns materiais não apresentaram qualquer eletrossorção e, desta forma, foram descartados como eletrodo para DIC. Este foi o caso do TEC e do FEC, para os quais a concentração de NaCl durante o experimento de eletrossorção permaneceu praticamente constante mesmo após 600 s de processo. Apesar desse material possuir uma elevada ASE (entre 1000-2000 m² g⁻¹, de acordo com o fabricante), esta característica não foi suficiente para garantir bons resultados na eletrossorção. Isto poderia ser explicado pelo fato de que muitos tecidos de carbono serem produzidos através de precursores poliméricos, resultando então em carvões com poros muito estreitos que não estariam disponíveis para a eletrossorção do Na⁺ e do Cl⁻, seja devido a restrições estéricas, seja devido à sobreposição da DCE (Yang *et al.*, 2001). De fato, Hsieh e Teng (2002) verificaram que carvões ativados obtidos usando poliacrilonitrila geraram uma grande quantidade de microporos com um diâmetro médio de 1,92 nm. Para o ESC e o VEC, foram observados valores baixos de remoção de NaCl (em torno de 10% após 600 s).

Os resultados das voltametrias cíclicas dos eletrodos são apresentados na Figura 4.2. A corrente elétrica em função do potencial de eletrodo foi convertida para valores de capacitância através da Equação 2.10.

A VC foi realizada a uma baixa velocidade de varredura (5 mV s⁻¹) de maneira que valores próximos à capacidade máxima do eletrodo pudessem ser determinados quando um determinado potencial fosse aplicado. Desta forma, o valor de varredura utilizado pareceu adequado para realizar a comparação entre os materiais investigados.

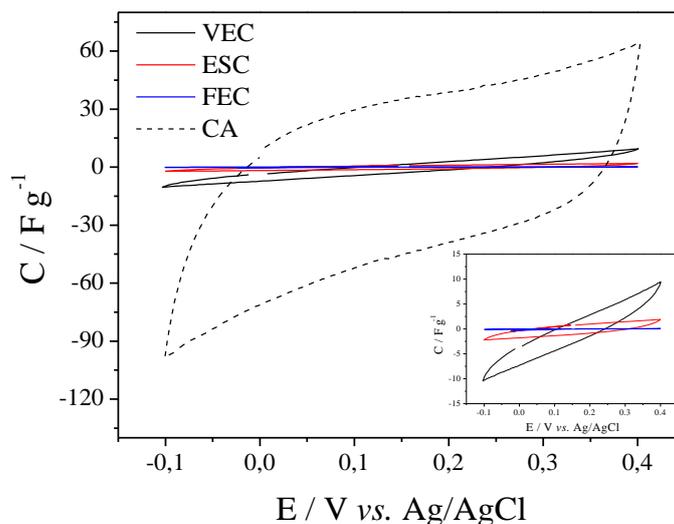


Figura 4.2 – Voltamogramas dos diferentes eletrodos de carbono. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 4.2, o FEC teve o pior desempenho em relação à capacitância, seguido pela ESC e pelo VEC. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado nos experimentos preliminares de eletrossorção. A baixa ASE ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de acordo com González-Garcia *et al.*, 1999) poderia explicar a baixa capacidade de eletrossorção do eletrodo de FEC, muito embora ele tenha apresentado a menor ρ_s ($9,0 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$) entre todos os materiais analisados. Vale ressaltar que apesar da ASE do FEC ser aproximadamente 200 vezes menor que a ASE do TEC, os resultados obtidos em termos do total de íons removidos da solução foram praticamente os mesmos para ambos, indicando que a ASE não é a condição mais expressiva na DIC e sim a distribuição de poros a que esta está associada (Tsouris *et al.*, 2011). De fato, Tsouris *et al.* (2011) e Porada *et al.* (2013) mostraram que os microporos são importantes pois fornecem uma grande ASE para a eletrossorção, enquanto os mesoporos são necessários para aumentar a difusão, facilitando então o acesso dos íons aos microporos.

O voltamograma do VEC não apresentou uma curva retangular ou quasi-retangular característica de processos puramente ou predominantemente capacitivos, respectivamente (Frackowiak e Béguin, 2001; Hsieh e Teng, 2002). Pelo contrário, sua forma é característica de materiais resistivos o que foi confirmado pela medida de sua resistividade superficial, que apresentou um valor de $283 \pm 11 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$, uma das mais altas entre os eletrodos estudados.

A melhor resposta eletroquímica foi obtida com eletrodo de CA, que apesar de sua resistividade superficial de $62 \pm 4 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$, apresentou um voltamograma com formato quasi-retangular, porém com resistividade que fica evidente nos extremos onde o potencial é invertido

(Frackowiak e Béguin, 2001). A capacitância específica do CA, determinada através da Figura 4.2, foi de aproximadamente 40 F g^{-1} (em um potencial de 0,2 V), o qual é de uma ordem de magnitude maior do que aquela observada para o VEC ($\sim 5 \text{ F g}^{-1}$). Desta forma, fica claro que a quantidade de íons de Na^+ e Cl^- que podem ser armazenados no eletrodo de CA é muito maior do que nos outros materiais analisados. Adicionalmente, comparando esses valores de capacitância com aqueles obtidos por Rasines *et al.* (2012) para um eletrodo de aerogel de carbono em condições similares às utilizadas neste trabalho, constata-se que o valor médio de $\sim 50 \text{ F g}^{-1}$ obtido por estes autores é muito próximo àquele obtido para o eletrodo de CA, que é um material de baixo custo obtido a partir da carbonização da casca de coco, sendo assim esse material é promissor para ser utilizado na DIC e apresenta um forte apelo ambiental e de sustentabilidade, uma vez que os aerogéis são obtidos a partir de resinas poliméricas.

4.1.1.3. Molhabilidade

Uma característica de grande importância de um material de eletrodo para DIC é a sua molhabilidade, pois tem uma influência direta na área efetiva usada pra eletrossorção e também sobre a cinética de difusão no interior dos macro e microporos. Portanto, materiais de carbono que possuem altos valores de ASE e uma boa distribuição de poros, mas uma baixa molhabilidade, isto é, hidrofobicidade e grandes ângulos de contato, podem apresentar resultados ruins em termos cinéticos e de remoção de íons (Lee *et al.*, 2009). A molhabilidade é diretamente influenciada pela presença de grupos funcionais na superfície do carbono. Por exemplo, grupos oxigenados podem melhorar a capacitância do material através do aumento da molhabilidade na região microporosa (Vujkovic *et al.*, 2013).

A molhabilidade dos diferentes materiais de eletrodos de carbono foi investigada através do método da gota séssil e expressas em termos do ângulo de contato, mostrados na Tabela 4.1. O VEC mostrou a melhor molhabilidade entre todos os eletrodos estudados, o que demonstra que este é um material muito hidrofílico, com ângulo de contato de 0° . Por outro lado, a ESC e o CA apresentaram ângulos de contato relativamente baixos e parecidos, indicando uma boa molhabilidade, porém com certa hidrofobicidade. Já o FEC apresentou uma grande hidrofobicidade. De acordo com Seo *et al.* (2009), a presença de grupo hidrofílicos tais como carboxila, carbonila e hidroxila bem como a disposição das fibras nos tecidos de carbono podem afetar o fenômeno de capilaridade, o qual é responsável pela boa molhabilidade dos materiais. Uma possível estratégia para melhorar a molhabilidade do eletrodo de carbono seria oxidar sua superfície através de métodos químicos (Hsieh e Teng, 2002) ou então usando

aditivos, tais como a sílica gel (Yang *et al.*, 2005). No entanto, decidiu-se por não empregar nenhum pré-tratamento tanto no ESC como no CA visto que tratamentos químicos poderiam levar à perda na capacidade de eletrossorção dos eletrodos, conforme observado por alguns autores e também constituiriam custos adicionais. Desta maneira, os eletrodos foram utilizados da forma com que foram recebidos.

Tabela 4.1 – Ângulos de contato dos eletrodos

Eletrodo	Ângulo de contato (em graus)
FEC	75
ESC	38
VEC	0
CA	40

4.1.2. Eletrossorção

Após os experimentos preliminares de eletrossorção e das caracterizações voltamétricas, três dos materiais de eletrodo foram escolhidos para a realização dos experimentos de dessalinização: a ESC, o VEC e o CA. Os experimentos foram realizados no sistema e na célula mostrados na Figura 3.7.

Os experimentos de dessalinização em batelada com recirculação foram realizados por dez ciclos contínuos de sorção/dessorção para garantir que o estado estacionário fosse atingido. Durante o processo de eletrossorção, os íons são removidos da solução, portanto, sua concentração e, conseqüentemente, sua condutividade, assim como a corrente do processo (processo potencioestático) diminuem. A situação inversa é obtida durante o processo de regeneração. Para efeito de ilustração, na Figura 4.3 é mostrado um resultado típico de condutividade e corrente ao longo dos 10 ciclos de eletrossorção e dessorção.

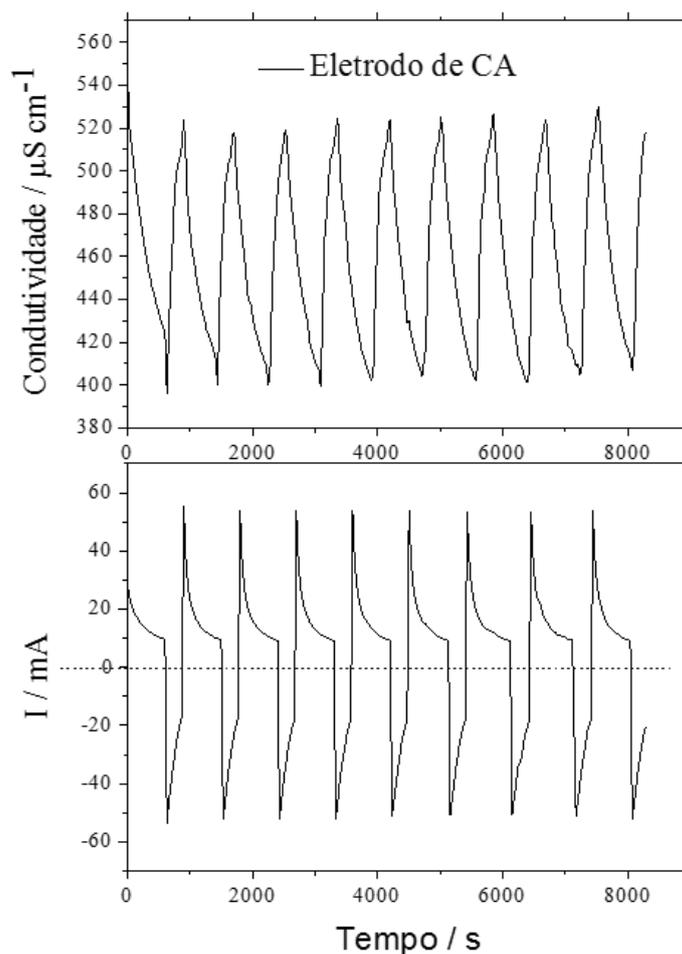


Figura 4.3 – Resultado típico de um experimento com 10 ciclos de eletrossorção/dessorção para o eletrodo de CA. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$, NaCl 300 mg L^{-1} .

O desempenho dos eletrodos para a remoção (R) de NaCl da solução salina com a aplicação de diferentes valores de E_{cel} para os eletrodos de ESC, VEC e CA é mostrado na Figura 4.4. As barras de erro que são exibidas indicam o desvio experimental, calculado levando em consideração somente os ciclos após atingido o estado estacionário. Na maioria dos casos, o estado estacionário foi atingido após 3 ou 4 ciclos. As pequenas barras de erro indicam que o processo de eletrossorção foi bastante reprodutível.

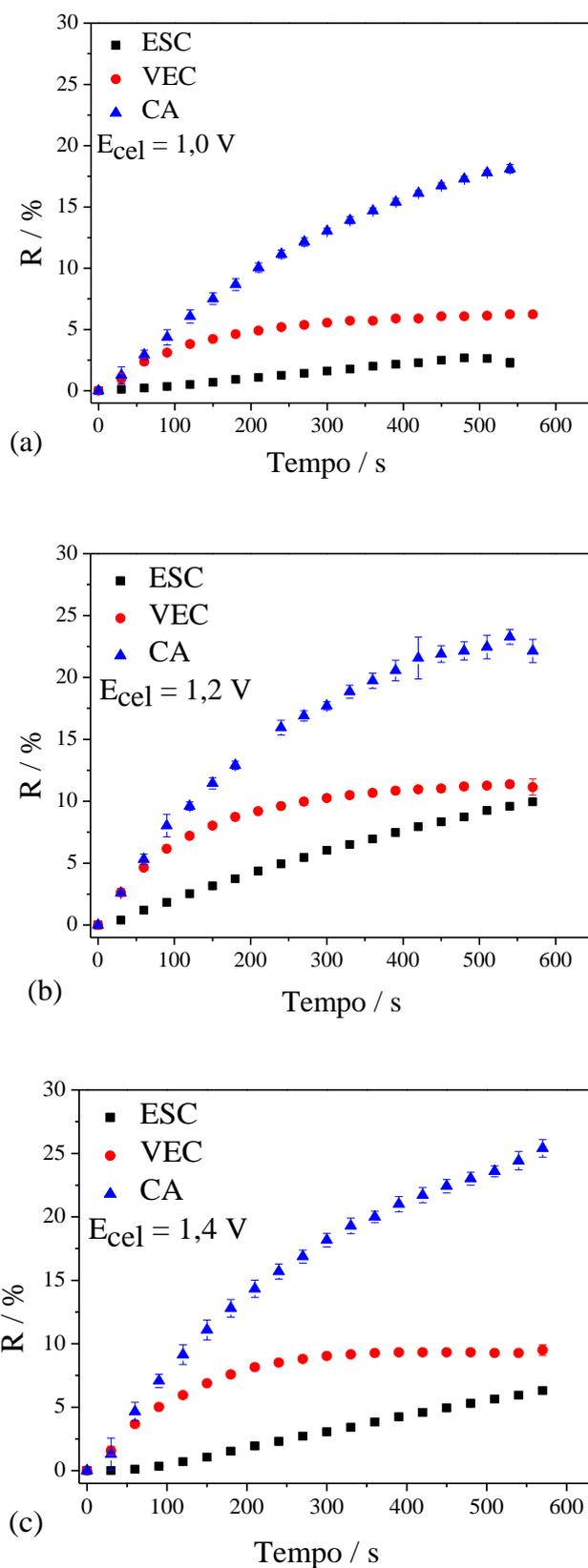


Figura 4.4 – Remoção de NaCl (em porcentagem) em função do tempo para os diferentes eletrodos. Valores de E_{cel} aplicados: (a) 1,0 V (a); (b) 1,2 V e (c) 1,4 V. NaCl 300 mg L⁻¹.

O desempenho dos diferentes eletrodos para remoção do NaCl da solução foi muito diferente e está coerente com os resultados obtidos da VC (Figura 4.2), na qual os eletrodos com maior capacitância removeram maior quantidade de íons. A ESC apresentou o menor valor de R e a menor cinética de remoção de íons, enquanto o VEC e o CA apresentaram cinéticas de remoção de íons parecidas no início da eletrossorção (até 50 s), porém a capacidade final do eletrodo de CA foi muito superior à do VEC, visto que, no estado estacionário, a remoção utilizando o eletrodo de CA foi de 2 a 3 vezes maior que para o VEC, dependendo do E_{cel} aplicado.

Como esperado, quando se aumentou o valor do E_{cel} aplicado de 1,0 V para 1,2 V, a quantidade de íons eletrossorvidos em todos os eletrodos aumentou. No entanto, quando um potencial de 1,4 V foi aplicado à ESC e ao VEC, a capacidade de eletrossorção diminuiu, sugerindo que talvez reações faradáticas pudessem estar ocorrendo no eletrodo, modificando então a condutividade da solução, especialmente pela liberação de prótons, um produto da eletrólise da água no ânodo. Como os íons H^+ possuem altos valores de condutividade iônica ($34,9 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$) e número de transporte, eles podem mascarar os valores de condutividade medidos no condutivímetro quando o pH da solução atinge valores menores que 5, conforme verificaram Lado *et al.*, 2014. Logo, a concentração real do NaCl provavelmente é menor que a mostrada pelo sistema de monitoramento utilizado, no caso, a condutividade. Isto fica implícito observando-se os valores de eficiência de carga (Q_E) e consumo energético específico (η) mostrados na Tabela 4.2. O valor de Q_E aumentou com o aumento do potencial de 1,0 V para 1,2 V tanto para o ESC quanto para o VEC, como era esperado, visto que o aumento do potencial gera uma redução da espessura da DCE e evita o efeito de sua sobreposição (Yang *et al.*, 2001). No entanto, o aumento da voltagem aplicada de 1,2 V para 1,4 V para estes mesmos eletrodos fez com que houvesse uma redução de Q_E e um aumento de η . Isso pode ser entendido considerando-se a Equação 3.6, em que se observa que Q_E depende da concentração dos íons em solução, portanto, se esta concentração é mascarada por reações faradáticas, o valor de Q_E diminui. Da mesma forma, na Equação 3.7 pode-se observar que η depende de Q_E , e se este se reduz, o outro irá aumentar.

Tabela 4.2 - Valores de Q_E e η para a dessalinização utilizando diferentes eletrodos aplicando-se diferentes potenciais de célula

Eletrodo	$E_{cel}(V)$	Q_E (%)	η (kJ mg^{-1})
ESC	1,0	24	6,8
	1,2	43	4,6
	1,4	28	8,4
VEC	1,0	29	5,7
	1,2	41	4,9
	1,4	22	10,2
CA	1,0	34	4,8
	1,2	34	5,8
	1,4	32	7,3

Por outro lado, não foi possível observar uma modificação expressiva de Q_E para o eletrodo de CA quando o valor foi aumentado de 1,2 V para 1,4 V, indicando que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio poderia ter se deslocado para valores mais positivos nos eletrodos de CA e a condutividade da solução não foi alterada devido à existência de reações faradáticas.

Os valores de Q_E e η mostrados na Tabela 4.2 foram calculados considerando-se como limite superior de integração o tempo necessário para remover 90% da concentração inicial de íons da solução. Os baixos valores de Q_E já eram esperados uma vez que a concentração de NaCl era baixa. No caso dos eletrodos de ESC e VEC, o aumento de Q_E quando E_{cel} aumentou de 1,0 V para 1,2 V indica que o carregamento da DCE foi mais efetivo neste último caso.

Muito embora o eletrodo de ESC tenha apresentado o menor valor de η entre todos os eletrodos em 1,2 V, sua baixa cinética de remoção e baixa capacidade de eletrossorção não o tornam um bom candidato para utilização como eletrodo em DIC. Em potenciais mais altos (1,4 V) a ESC e o VEC apresentaram altos valores de η , o que pode ser diretamente atribuído à queda da Q_E . Desta forma, fica claro que os potenciais de 1,0 V e 1,4 V não são adequados para utilização em DIC considerando-se os eletrodos de tecido analisados. Desta forma, o valor de E_{cel} de 1,2 V parece ser a voltagem mais adequada para ser aplicada.

Finalmente, embora o eletrodo de CA tenha mostrado o maior valor de η em 1,2 V, sua rápida cinética de remoção e sua alta capacidade de eletrossorção (Figura 4.4) o torna um candidato promissor para uso em DIC. Além disso, sua molhabilidade é adequada e sua resistividade superficial é menor do que a apresentada pelo VEC. Considerando todos estes aspectos, o eletrodo de CA foi escolhido para análises futuras nas quais diferentes estratégias

foram aplicadas com a finalidade de melhorar sua molhabilidade e condutividade, além de aumentar sua capacidade de eletrossorção e diminuir o valor de η .

4.2. Eletrodos de CA

4.2.1. Análise de parâmetros que influenciam a DIC

A fim de aumentar a capacidade e cinética de eletrossorção, diferentes estratégias foram utilizadas para aumentar a permeabilidade e a condutividade do eletrodo de CA.

Alguns aditivos como o negro de fumo são comumente utilizados para aumentar a condutividade elétrica do eletrodo (Park *et al.*, 2007), mas sua influência no desempenho em DIC é questionável visto que os acessos aos microporos podem ser bloqueados pelas nanopartículas deste material. Desta forma, a influência da adição do negro de fumo, especificamente o negro de acetileno (NA), sobre o processo DIC foi investigada, considerando-se principalmente a possibilidade de interação com outras variáveis independentes, neste caso, E_{cel} , a massa de carvão ativado (m_{CA}) e a macroporosidade.

A estratégia utilizada para aumentar a macroporosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do eletrólito ao interior do filme de CA foi introduzir NaCl na preparação do eletrodo e removê-lo após sua preparação dissolvendo-o em água, criando, desta forma, espaços interparticulares que facilitarão a permeação da solução.

Nesta etapa foi utilizado um planejamento fatorial completo para investigar o efeito individual e de interação de cada fator (E_{cel} , m_{CA} , %NA e %NaCl) sobre as variáveis resposta R, Q_E e η . A codificação do planejamento assim como os resultados experimentais são mostrados na Tabela B1. A fim de realizar a análise estatística, dois pontos centrais foram usados para estimar o erro puro. Foi utilizado um nível de significância de 90% ($\alpha = 0,1$) para R e 95% ($\alpha = 0,05$) para o Q_E e η . A análise estatística (ANOVA) está mostrada na Tabela B2. Uma análise de efeitos também foi realizada para determinar as variáveis principais que afetam o processo de eletrossorção.

De acordo com os diagramas de Pareto dos efeitos mostrado na Figura 4.5 não houve efeito individual significativo das variáveis %NaCl e %NA tanto sobre R como para Q_E e η . Por outro lado, duas interações envolvendo %NaCl e o %NA ($m_{CA} \times \%NaCl$ e $\%NA \times \%NaCl$) sobre Q_E foram significativas necessitando, portanto, de uma investigação mais detalhada. Os diagramas de Pareto mostram que o E_{cel} e m_{CA} foram as principais variáveis que

afetaram o desempenho da DIC, como pode ser confirmado observando-se as superfícies de reposta mostradas na Figura 4.6.

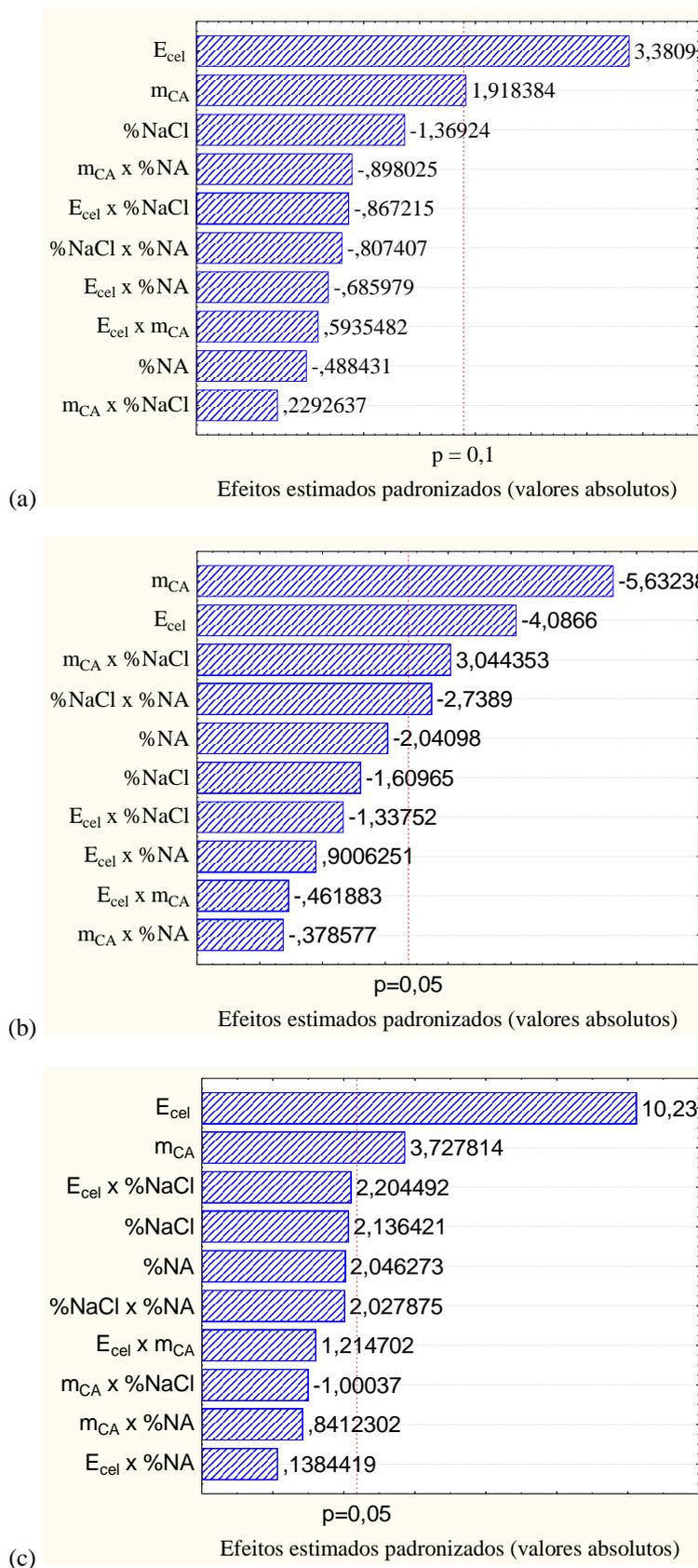
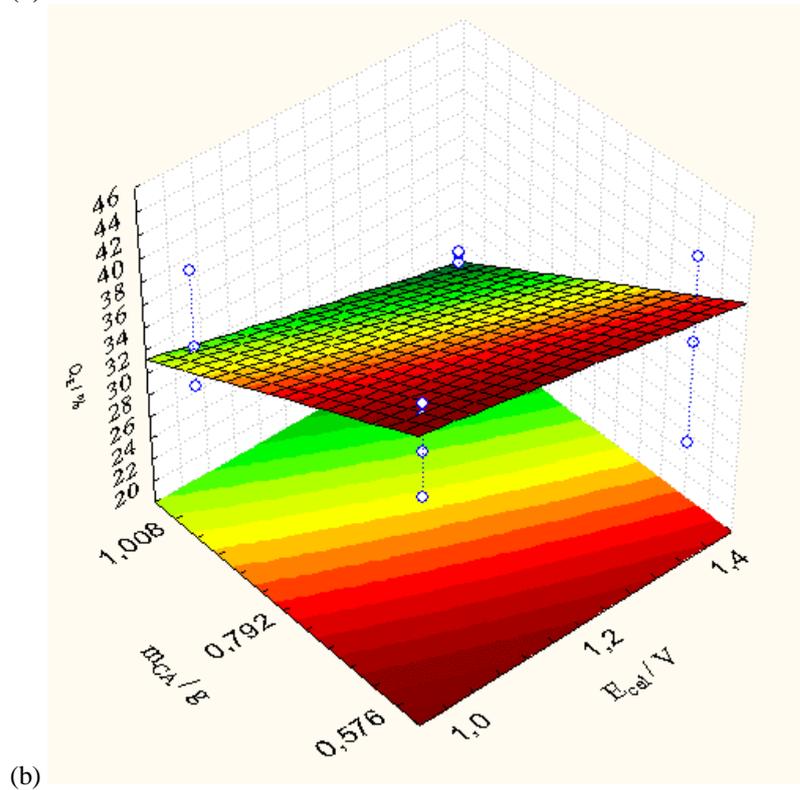
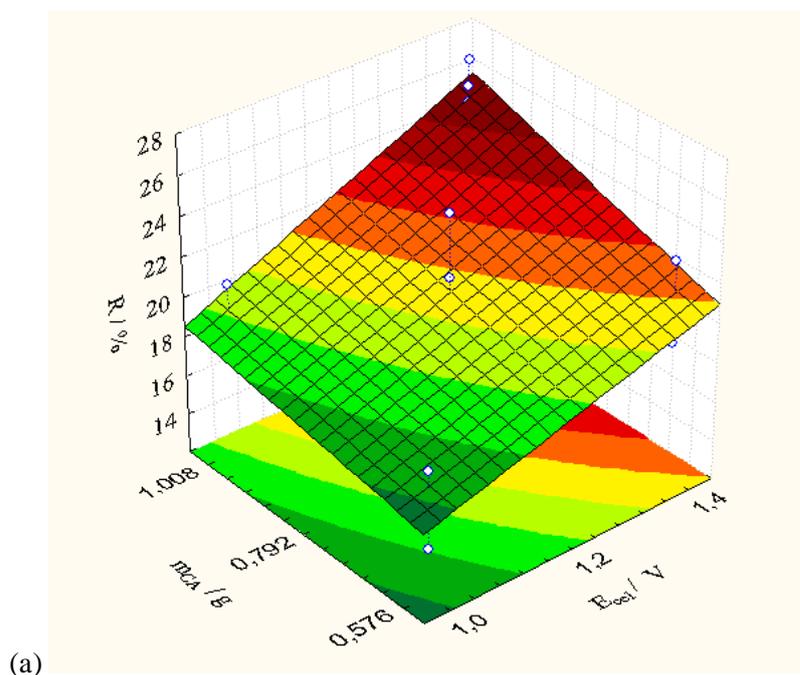


Figura 4.5 – Efeitos do Diagrama de Pareto para R (a), Q_E (b) e η (c). FFD $2^4 + 2CP$.



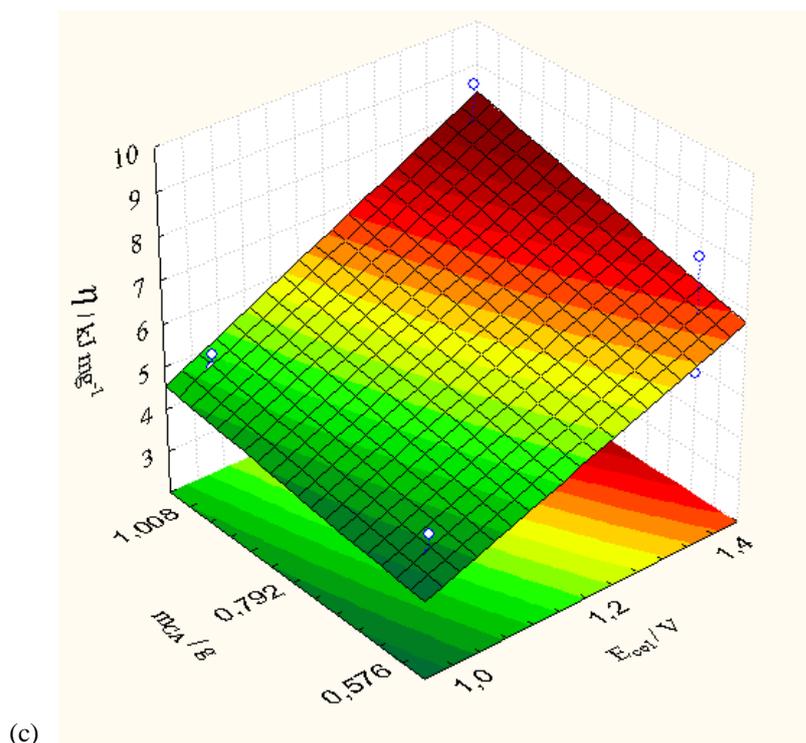


Figura 4.6 – Superfícies de resposta: (a) R em função de m_{CA} e E_{cel} (%NA = 4,5 e %NaCl = 15); (b) Q_E em função de m_{CA} e E_{cel} (%NA = 0 e %NaCl = 0), (c) η em função de m_{CA} e E_{cel} (%NA = 4,5 e %NaCl = 15).

Como esperado, foi observado um aumento no total de remoção de íons com o aumento de m_{CA} , visto que o eletrodo tinha uma quantidade de material ativo em sua composição, contudo uma análise mais detalhada se faz necessária na qual seja levada em consideração a cinética de eletrossorção destes íons. Por outro lado, de acordo com a Figura 4.6(b) houve uma perda de Q_E , indicando que a eficiência do uso da carga ao eletrodo não estava sendo tão efetiva quanto na situação em que menores valores de m_{CA} foram usados e, desta forma, parte do CA não estava sendo utilizado para eletrossorção. Como consequência, η também aumentou. De fato, quando uma maior quantidade de CA foi utilizada, a espessura do eletrodo aumentou de forma proporcional, afetando, assim, a resistência e a capacidade de armazenamento de carga pelo eletrodo.

E_{cel} foi a variável que apresentou maior influência na remoção dos sais, já que quanto maior a voltagem, maior o valor de R, porém um comportamento oposto foi observado para Q_E . A menor influência de E_{cel} sobre Q_E foi constatada para o eletrodo mais fino ($m_{CA} = 0,576$ g), mas mesmo para o eletrodo mais espesso ($m_{CA} = 1,008$ g), a redução de Q_E quando E_{cel} aumentou de 1,0 V para 1,4 V foi de somente ~18% (Figura 4.6(b) para o eletrodo preparado sem NA e sem NaCl), confirmando que o eletrodo de CA é menos sensível ao E_{cel} dos que outros materiais estudados anteriormente (tecidos de carbono).

De acordo com as Equações 3.5, 3.6 e 3.7, o valor de η depende de E_{cel} , R e Q_E , assim, a análise de η , de certa forma, representa indiretamente a análise destas três variáveis combinadas. A Figura 4.6(c) mostra a superfície de resposta considerando as variáveis independentes que apresentaram efeitos significativos para η . Quanto menor o valor de E_{cel} aplicado, menor será η uma vez que uma menor quantidade de energia ($I.E_{\text{cel}}.t$) será consumida no processo de eletrossorção, muito embora a quantidade de íons removidos seja reduzida. Apesar da quantidade de íons removidos da solução aumentar com o aumento do E_{cel} , Q_E não aumenta proporcionalmente e assim observa-se um aumento do valor de η , especialmente para o eletrodo mais espesso. O aumento da espessura do eletrodo (como consequência do aumento da m_{CA}) causa um aumento da resistência do eletrodo que, por sua vez, faz com que o valor de η também aumente. Considerando que Q_E é pouco sensível à E_{cel} , principalmente no caso do eletrodo de menor espessura, pode-se concluir que E_{cel} tem o papel mais importante na determinação de η . De acordo com o que foi discutido na seção anterior, o melhor valor de E_{cel} parece ser 1,2 V já que um alto valor de R e um baixo η podem ser obtidos sem a ocorrência de reações faradáicas. Outros autores, tais como Farmer *et al.* (1996), utilizando aerogel de carbono, e Tsouris *et al.* (2011) usando o eletrodo mesoporoso ordenado, também determinaram o valor de 1,2 V como sendo o mais adequado para o processo de DIC.

A fim de confirmar se a adição de NA e NaCl realmente não tiveram efeito sobre as variáveis resposta, um novo planejamento fatorial de experimentos foi empregado para estudar os efeitos de m_{CA} , %NA e %NaCl usando os mesmos níveis mostrados na Tabela B1, porém mantendo o E_{cel} em 1,2 V. A codificação dos fatores e os resultados experimentais do planejamento fatorial são mostrados na Tabela B3. A ANOVA é mostrada na Tabela B4. Utilizou-se um nível de significância de 90%, porém não foi possível encontrar uma correlação estatística para a variável R . Assim, os valores de R mostrados na Tabela B3 podem ser representados por seu valor médio e seu desvio padrão, no caso $19,57 \pm 2,38\%$. Isto significa que a variação dos valores de R não é explicada pelos diferentes níveis das variáveis estudadas, ou seja, a variabilidade observada pode ser explicada pelo erro puro.

Por outro lado, de acordo com a ANOVA da Tabela B3, um modelo estatístico pode ser usado para correlacionar as variáveis resposta Q_E e η e as variáveis independentes. Os diagramas de Pareto mostrados na Figura 4.7 mostram que não houve efeitos individuais das três variáveis, no entanto um efeito de interação entre m_{CA} e %NaCl foi significativo. As superfícies de resposta para Q_E e η são mostradas na Figura 4.8 e suas morfologias complexas sugerem duas situações distintas: para o eletrodo fino ($m_{\text{CA}} = 0,576$ g), a adição de NaCl durante a preparação do eletrodo levou a uma diminuição de Q_E e um aumento de η , porém, de maneira

oposta para o eletrodo espesso ($m_{CA} = 1,008$ g), Q_E aumentou enquanto η diminuiu. A fim de entender de forma mais clara o papel de m_{CA} e da %NaCl no processo de eletrossorção, estas variáveis foram investigadas separadamente nas próximas seções.

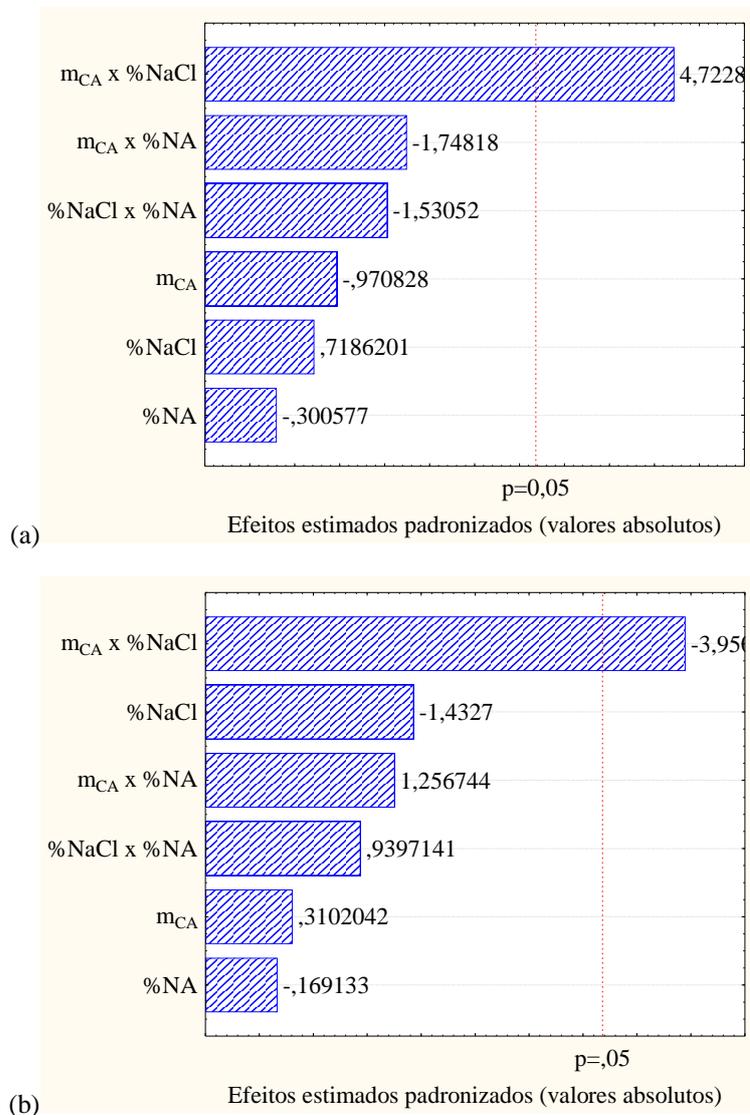


Figura 4.7 – Diagrama de Pareto para Q_E (a) e η (b). PFC $2^3 + 2PC$.

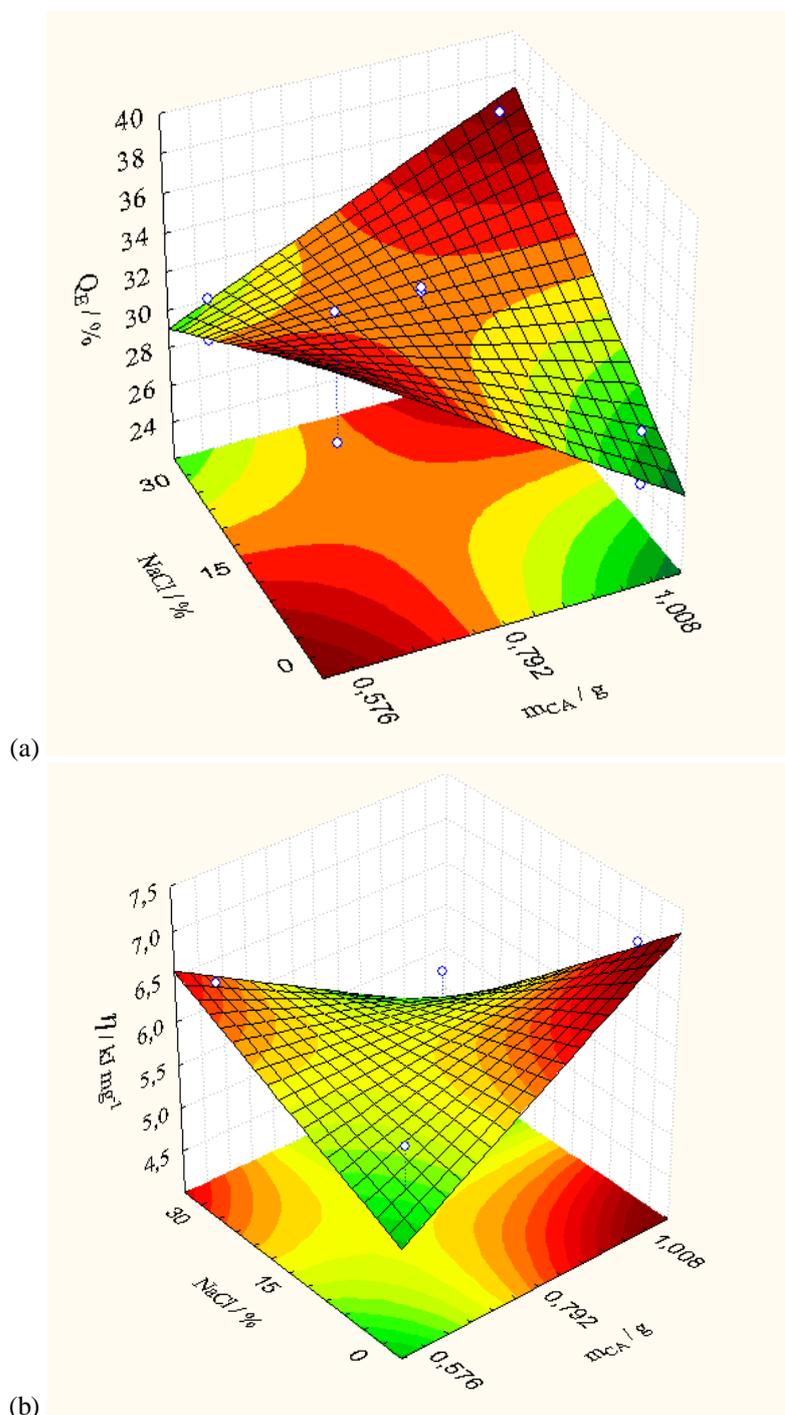


Figura 4.8 – Superfícies de resposta para Q_E (a) e η (b) em função de m_{CA} e %NaCl. %NA = 4,5% e $E_{cel} = 1,2$ V.

Analisando a Tabela B3 e a Figura 4.5 é possível afirmar que o negro de acetileno não teve influência sobre os valores de R, Q_E e η . O NA é frequentemente utilizado para melhorar a condutividade dos eletrodos de CA a fim de melhorar o processo de eletrossorção. De fato, os eletrodos de CA modificados com NA realmente mostraram uma melhoria em sua condutividade (diminuição da resistividade superficial), conforme mostrado na Tabela 4.3, porém a análise estatística revelou que não houve nenhuma melhoria estatisticamente

significativa no processo de eletrossorção quando o NA foi usado como aditivo na preparação do eletrodo.

Tabela 4.3 – Resistividade superficial e espessura dos filmes de CA (determinada por MEV)

Eletrodo	Descrição	Espessura do eletrodo (μm)	Resistividade superficial ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
1	m _{CA} (-1)	150	42,0 \pm 4,9
5	m _{CA} (+1)	-	62,1 \pm 4,2
2	m _{CA} (-1); %NA (+1)	-	14,1 \pm 0,4
6	m _{CA} (+1); %NA (+1)	294	18,6 \pm 1,3
3	m _{CA} (-1); %NaCl (+1)	150	49,3 \pm 4,2
7	m _{CA} (+1); %NaCl (+1)	300	73,4 \pm 5,2

A fim de entender o porquê da adição do NA ao eletrodo não ter melhorado o processo de eletrossorção, determinou-se então a ASE e a distribuição de poros do eletrodo através de adsorção de N₂. Os resultados são mostrados na Figura 4.9. O CA puro, o CA + PVDF e o CA+PVDF+NA apresentam isotermas do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, o que indica uma preponderância de microporos com um recobrimento de monocamada nos quais os poros são um pouco maiores que o diâmetro do adsorbato. A histerese do tipo H4 observada durante a dessorção em valores de p/p₀ de 0,5 indica a contribuição de pequenos mesoporos presentes nos materiais (Figura 4.9(a)).

Quando o NA foi adicionado ao eletrodo, a histerese diminuiu e a contribuição dos mesoporos foi menor e o eletrodo tornou-se predominantemente microporoso, conforme pode ser observado na Figura 4.9(b). É interessante observar também que a adição de PVDF levou a uma redução da ASE, mas não afetou a distribuição de poros, que permaneceu micro e mesoporosa, com um diâmetro médio de poro de 4,0 nm. Por outro lado, a adição de NA causou uma redução ainda maior da ASE, indicando que o NA estaria se depositando nos mesoporos e bloqueando os microporos. Desta forma, o material tornou-se menos mesoporoso uma vez que a quantidade de poros existentes entre 4 e 6 nm foi reduzida. Conclui-se, portanto, que a adição do NA ao eletrodo, apesar de ter causado um aumento de sua condutividade, teve um efeito adverso que foi a redução da ASE e a alteração do diâmetro médio de poros. Assim, o efeito positivo da utilização do NA teria sido anulado por um efeito negativo e como consequência não foi possível observar uma piora do processo de eletrossorção, mas, por outro lado, também não houve uma melhoria que justificasse sua adição ao eletrodo de CA.

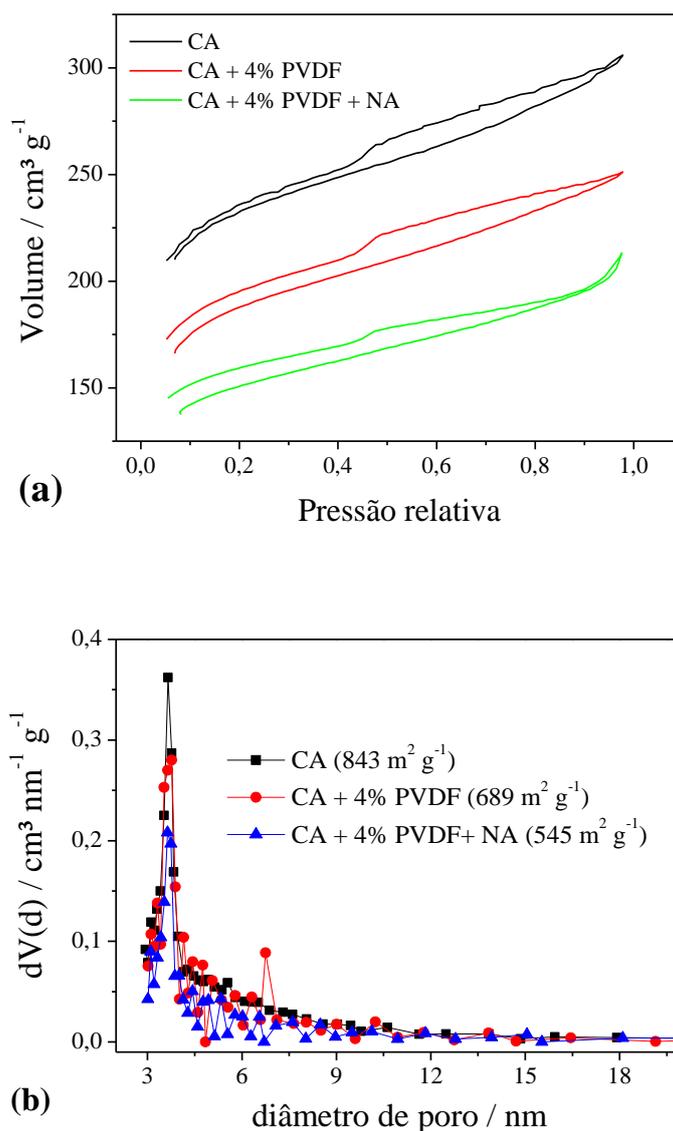


Figura 4.9 - (a) Isotermas de adsorção de N₂ e (b) distribuição de poros determinada de acordo com o método BJT.

4.2.2. Análise detalhada do efeito do NaCl e da espessura do eletrodo

Novos experimentos foram realizados com a adição de NaCl na preparação do eletrodo de CA a fim de avaliar seu papel no processo de eletrossorção. Nestes experimentos, a dessalinização foi realizada aplicando-se uma diferença de potencial constante de 1,2 V. Estudou-se dois eletrodos com espessuras diferentes preparados com adição e sem adição de NaCl. As espessuras dos eletrodos são mostradas na Tabela 4.3 e foram determinadas a partir das imagens de MEV mostradas na Figura 4.10. A variável que mais afetou a espessura do eletrodo foi a massa de CA usada para preparar o eletrodo. O uso de NA e NaCl praticamente não alteraram a espessura do eletrodo, visto que sua variação ficou dentro da margem de erro

da medida. Portanto, qualquer evidência da ocorrência de um aumento da porosidade interpartícula causada pela adição de NaCl não pôde ser observada através das imagens de MEV. A porosidade do filme foi de 42% e foi determinada através de picnometria. Esse valor foi utilizado para determinar a densidade real ($1,0641 \text{ g cm}^{-3}$) e a densidade aparente ($0,6168 \text{ g cm}^{-3}$) do filme. Os eletrodos finos e espessos tiveram sua espessura estimada em $150 \mu\text{m}$ e $263 \mu\text{m}$, respectivamente. O valor de espessura para o eletrodo fino foi a mesma determinada através das imagens MEV mostrada na Tabela 4.3, enquanto o eletrodo mais espesso apresentou um desvio de 12,3%, o que pode ser explicado pela variabilidade no valor da espessura inerente à imagem de MEV. Decidiu-se, portanto, referir aos valores de espessura calculados a partir dos valores de densidade e porosidade do filme.

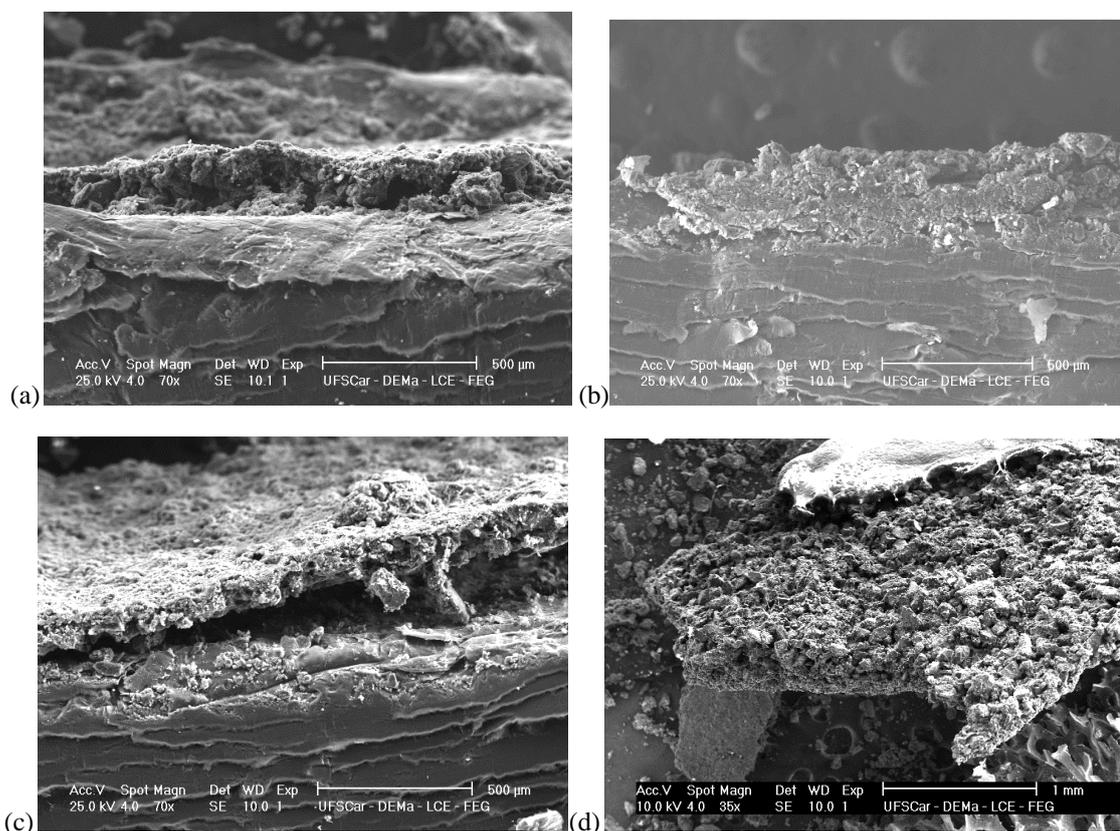


Figura 4.10 – Imagens MEV dos eletrodos de CA: (a) $m_{CA} = 0,576 \text{ g}$, $\%NA = 0$, $\%NaCl = 0$; (b) $m_{CA} = 1,008 \text{ g}$, $\%NA = 9$, $\%NaCl = 0$; (c) $m_{CA} = 0,576 \text{ g}$, $\%NA = 0$, $\%NaCl = 30$; (d) $m_{CA} = 1,008 \text{ g}$, $\%NA = 0$, $\%NaCl = 30$.

A Figura 4.11(a) mostra o desempenho no processo de eletrossorção dos eletrodos preparados com diferentes espessuras com e sem a adição de NaCl. Os resultados mostraram que o processo de dessalinização depende não somente da espessura do eletrodo, mas também da sua macroporosidade. Embora o NaCl tenha sido adicionado para criar um

espaço interparticular com a finalidade de facilitar o acesso da solução ao interior do filme de CA, o aumento da macroporosidade com a adição de NaCl não pôde ser comprovada através das imagens de MEV das secções transversais dos filmes (Figura 4.10), uma vez que não foi possível observar nenhuma diferença de tamanho dos macroporos entre os eletrodos preparados com ou sem no NaCl. Por outro lado, as diferenças nos valores de concentração de equilíbrio mostradas na Figura 4.11(a) sugerem uma influência da macroporosidade no processo de eletrossorção. Como esperado, quando utilizou-se uma maior quantidade de CA (eletrodo espesso), a quantidade de íons removidos da solução também foi maior; porém, para o eletrodo espesso, a adição de NaCl fez com que a concentração de equilíbrio aumentasse, provavelmente devido ao aumento da macroporosidade. Contudo, esse mesmo efeito não foi observado para o filme de menor espessura. É interessante observar também que a cinética de eletrossorção para os diferentes eletrodos foi praticamente a mesma durante os primeiros 200 s e o valor da constante cinética de ordem zero (k_0) está na faixa entre $0,059 - 0,064 \text{ s}^{-1}$ para todos os eletrodos.

O efeito da espessura pode ser melhor observado considerando-se a concentração na fase sólida (q), em mg de NaCl removido por g de eletrodo de CA, em função do tempo (Figura 4.11(b)). Verifica-se que houve uma grande influência da espessura na concentração de equilíbrio, mas a influência da macroporosidade na transferência de massa foi observada somente para o eletrodo espesso, porém seu efeito sobre a cinética de eletrossorção depende da concentração de sal. A remoção específica também aumentou, sugerindo que um aumento na macroporosidade leva a um aumento no acesso aos poros que antes não estavam disponíveis e, conseqüentemente, a concentração de equilíbrio também aumentou. Porada *et al.* (2013) relatam que muito embora a porosidade interparticular aumente a permeabilidade do eletrólito, ele também torna o caminho difusional mais longo. Além disso, a eletrossorção dos íons leva à redução da condutividade iônica da solução durante a dessalinização, aumentando desta forma a resistividade do eletrólito. Também foi observado que a adição do NaCl aumentou a resistividade superficial dos eletrodos (Tabela 4.3). Portanto, existe um compromisso entre a melhoria do transporte e massa, o aumento do caminho difusional e o aumento da resistividade do eletrólito no interior dos poros, sugerindo então que existe um valor ótimo de eletrossorção em relação aos espaços interparticulares. No caso deste trabalho, a macroporosidade ocasionada pela adição do NaCl durante a preparação do eletrodo resultou em uma melhoria na eletrossorção somente para o eletrodo mais espesso.

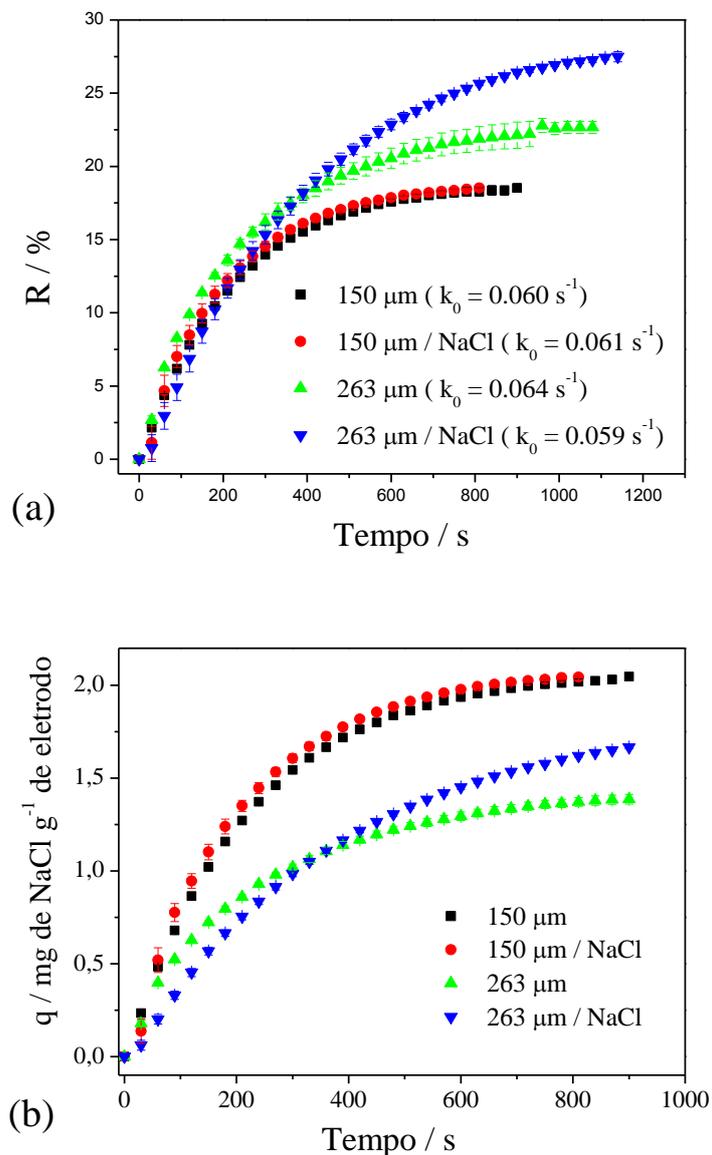


Figura 4.11 – Percentagem de remoção (a) e concentração na fase sólida (b) em função do tempo para o eletrodo de CA com diferentes espessuras preparados com e sem NaCl. $E_{cel} = 1,2 \text{ V}$, $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação ao Q_E e η , de acordo com a Figura 4.12, não foi possível observar uma relação evidente entre o desempenho na eletrossorção e a espessura ou a macroporosidade. Os valores médios de Q_E e η foram $45,4 \pm 2,0 \%$ e $5,01 \pm 0,33 \text{ kJ mg}^{-1}$, respectivamente.

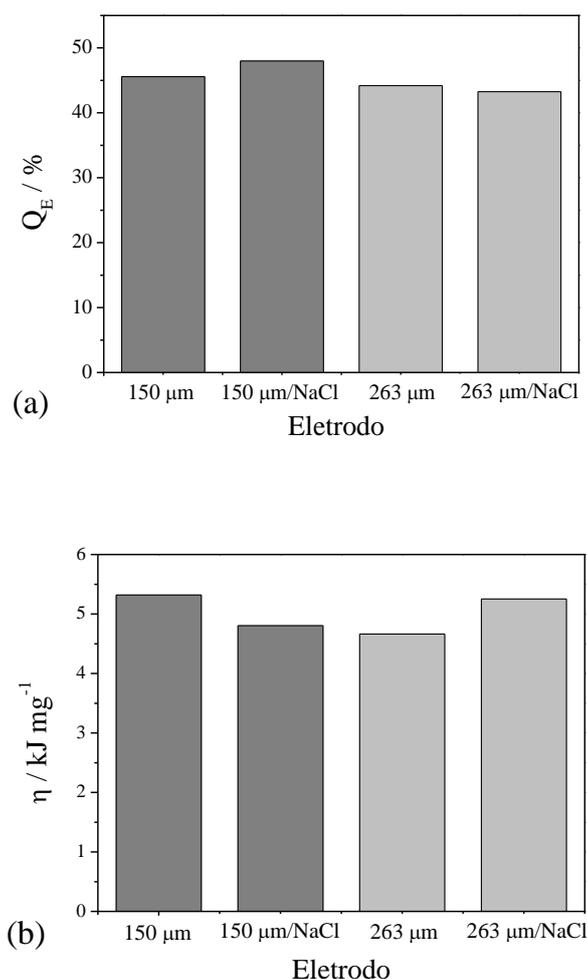


Figura 4.12 – Q_E (a) e η (b) para os eletrodos preparados com e sem NaCl. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$, $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2.3. Efeito da espessura do eletrodo: uma abordagem detalhada

Conforme discutido anteriormente, a espessura do eletrodo teve uma forte influência no processo de eletrossorção visto que ela pode não só alterar o transporte difusivo nos macroporos mas também afetar a atividade eletroquímica no filme poroso. Nesta seção foram estudadas três diferentes espessuras, cujos valores foram estimados através da porosidade do filme e da densidade aparente. Os eletrodos com espessuras de 150 μm e 263 μm foram preparados usando a mesma massa de CA e PVDF descritas anteriormente. O eletrodo mais espesso (375 μm) foi preparado seguindo-se o mesmo procedimento experimental, porém utilizando-se 1,440 g de CA e a mesma percentagem de PVDF (4%).

A remoção total de íons está mostrada na Figura 4.13 e, como esperado, o eletrodo que possui maior espessura foi capaz de remover uma maior quantidade de íons da solução. Contudo, embora tenha havido uma remoção praticamente linear em função do

aumento da espessura (Figura 4.13(b)), quando fosse levada em consideração a remoção específica (q), mostrada na Figura 4.14(a), esperar-se-ia que todos os eletrodos tivessem removido a mesma massa de NaCl por massa de eletrodo de CA e, conseqüentemente, as curvas para as três diferentes espessuras deveriam estar superpostas. Porém, verificou-se que houve uma queda linear na capacidade de eletrossorção (Figura 4.14(b)) quando a espessura do eletrodo aumentou. Isto significa que parte da massa do eletrodo estava sendo pouco utilizada ou até mesmo inutilizada para a eletrossorção. Considerando-se que o processo de eletrossorção ocorreu até a saturação do eletrodo, este efeito não poderia ser explicado por limitações de transporte de massa. De fato, é sabido que os eletrodos porosos apresentam uma distribuição de potencial que gera uma distribuição irregular de corrente na direção do campo elétrico, resultando em zonas com diferentes atividades de eletrossorção (Rica *et al.*, 2013; Porada *et al.*, 2013). Como o potencial é uma das variáveis mais importantes no processo de eletrossorção, o aumento da espessura do eletrodo causaria um aumento da área total que apresenta uma baixa atividade de eletrossorção e, conseqüentemente, o valor de q irá diminuir, significando que uma porção maior do eletrodo estaria sendo subutilizada.

A cinética de remoção foi constante, de ordem-zero e praticamente igual para todos os eletrodos até ~200 s de processo. Surpreendentemente, a cinética para o eletrodo de menor espessura foi um pouco mais lenta que a do eletrodo mais espesso. Os eletrodos de 263 μm e 375 μm também apresentaram uma cinética de ordem zero até ~500 s de processo. Estes resultados também estão de acordo com os resultados cinéticos mostrados na Figura 4.11. Estes resultados mostram também que não houve uma limitação da cinética de eletrossorção devido à restrição de transporte de massa por difusão uma vez que a constante cinética permaneceu praticamente constante no início do processo, independentemente da espessura do eletrodo. Por outro lado, de acordo com a Figura 4.15(a) houve uma grande influência do processo de transferência de massa sobre o processo de dessorção. Considerando somente a região na qual a cinética de eletrossorção é constante e de ordem zero, o eletrodo mais espesso apresentou a cinética de dessorção mais lenta (Figura 4.15(b)). Sendo assim, ao contrário do que ocorre durante a eletrossorção, este resultado indica que durante a dessorção, os íons armazenados nos microporos são influenciados pelas diferentes espessuras dos eletrodos provavelmente devido ao maior caminho difusional nos eletrodos mais espessos.

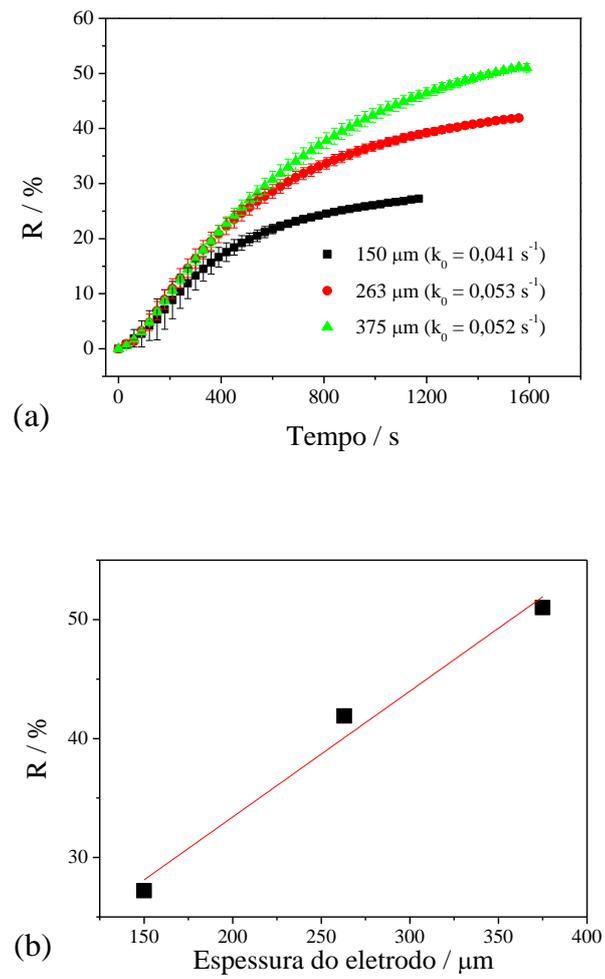


Figura 4.13 – (a) R em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) R em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

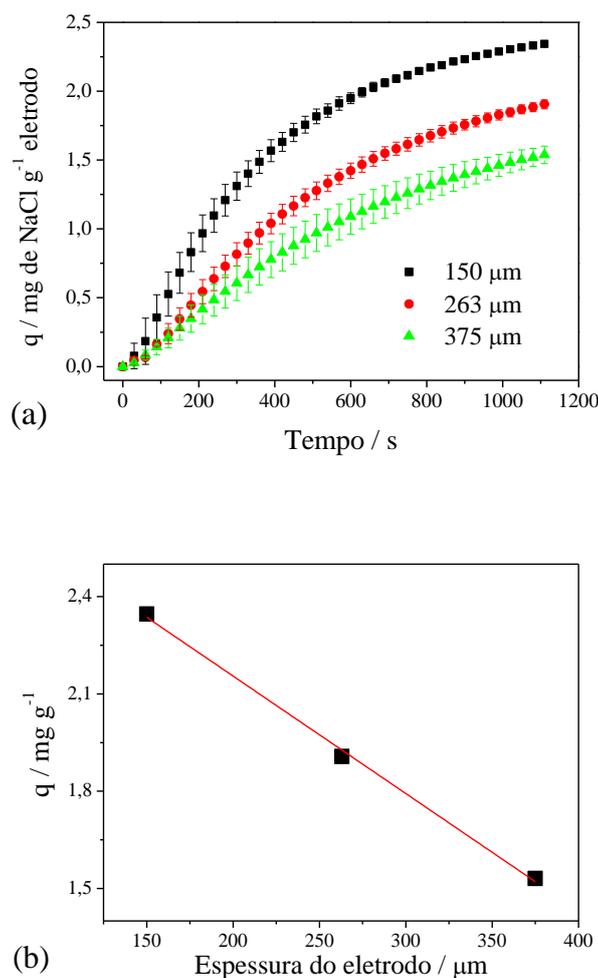


Figura 4.14 – (a) q em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) q em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

Não foi possível observar nenhuma relação evidente entre Q_E e η e a espessura do eletrodo. De acordo com a Figura 4.16, os valores médios de Q_E e η e seus desvios padrões para os três eletrodos foram $35,2 \pm 1,9 \%$ e $5,65 \pm 0,30 \text{ kJ mg}^{-1}$, respectivamente. É interessante observar que apesar do aumento de espessura ocasionar o aumento da resistência do eletrodo, os valores de Q_E e η permaneceram praticamente constantes, indicando que a carga armazenada no eletrodo não foi modificada e que o aumento da queda ôhmica foi compensado pela maior quantidade de íons removidos. Estes resultados são similares àqueles obtidos no planejamento fatorial de experimentos (Figura 4.6(b) e 4.6(c)).

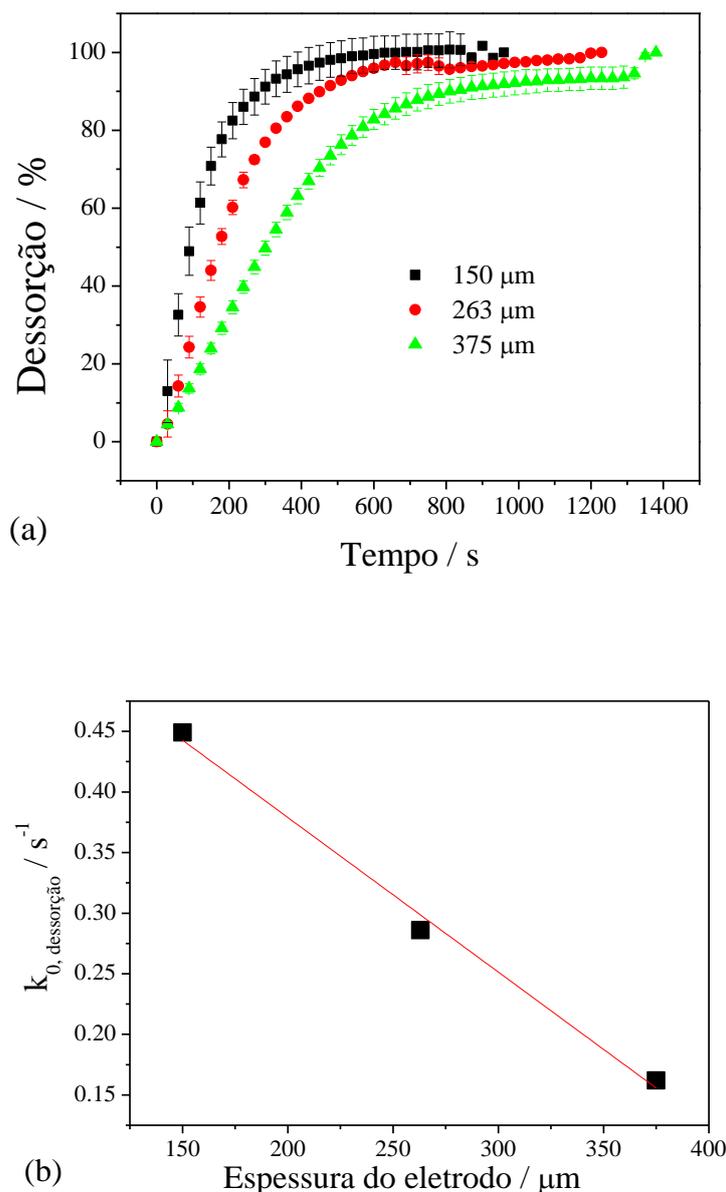


Figura 4.15 – (a) Dessorção em função do tempo para os eletrodos de CA com diferentes espessuras, (b) constante cinética de desorção em função da espessura. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $\text{NaCl } 300 \text{ mg L}^{-1}$.

Por fim, demonstrou-se que uma maior quantidade de íons pode ser removida com o aumento da espessura do eletrodo, embora parte do material de eletrodo, no caso o CA, estivesse sendo subutilizada. Se o material não tiver um alto custo de produção, como no caso do CA usado neste trabalho, o uso de um eletrodo mais espesso não seria um impeditivo para a eletrossorção e então uma maior remoção seria preferida. No entanto, a cinética de desorção foi fortemente influenciada pela espessura do eletrodo, levando a uma cinética muito lenta para os eletrodos mais espessos. Esses resultados sugerem que existe uma espessura de eletrodo ideal que otimiza a quantidade de íons removidos e a cinética de desorção.

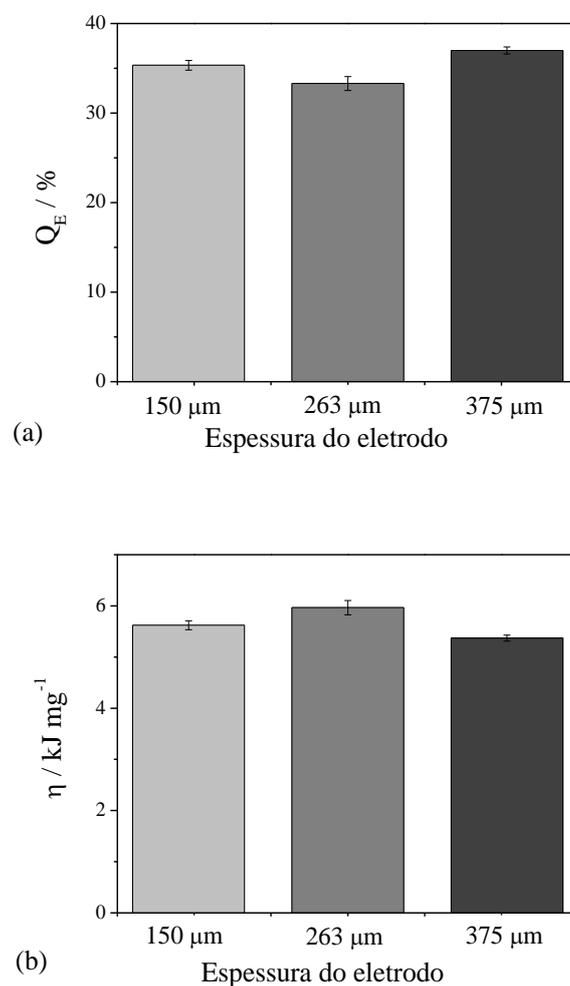


Figura 4.16 - Q_E (a) e η (b) para os eletrodos com diferentes espessuras. $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$; $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3. Eletrodos de CA decorados com nanopartículas de SiO_2 e Al_2O_3

A sílica (SiO_2) e a γ -Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) são óxidos que, como já descrito anteriormente, possuem um grande valor de capacitância, sendo maior que a dos materiais de carbono. Além disso, a sílica possui potencial zeta negativo e a alumina positivo em pHs próximos a neutralidade (as águas salobras possuem pH próximo de 7) sendo utilizadas durante a regeneração para evitar o fenômeno de fluxo cruzado. Outros autores também descrevem melhorias na molhabilidade, eficiência de carga e cinética de dessorção ocasionadas pela deposição destes óxidos sobre o eletrodo de carbono (Leonard *et al.*, 2009 e Wouters *et al.*, 2012).

Os eletrodos de CA sobre os quais foram depositadas as nanopartículas de sílica e alumina foram preparados a 130°C e com a utilização de 96% de CA e 4% de PVDF. A massa de CA (m_{CA}) utilizada para a preparação destes eletrodos foi 0,574 g.

4.3.1. Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos de CA decorados com partículas de óxidos foram caracterizados através de MEV para verificar a presença das partículas depositadas, através de sua molhabilidade e por meio de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura.

4.3.1.1. MEV

As imagens de MEV obtidas para o eletrodo de CA e para os eletrodos de CA modificados com óxidos de silício e alumínio são mostradas na Figura 4.17. Comparando-se esses eletrodos não se verificou nenhuma evidência visual da presença das partículas dos óxidos, porém evidências de sua presença foram detectadas na análise de molhabilidade e nas voltametrias cíclicas.

4.3.1.2. Molhabilidade

Ambos os eletrodos apresentaram ângulo de contato de 0°, mostrando assim que a presença dos óxidos promove uma redução significativa da hidrofobicidade uma vez que o ângulo de contato diminuiu de 40° para 0° estando de acordo com os resultados obtidos por Yang *et al.* (2005), que utilizaram sílica depositada sobre aerogel de carbono.

4.3.1.3. Voltametria cíclica

A Figura 4.18 mostra os voltamogramas dos eletrodos de CA sem e com a deposição dos óxidos (CAO) obtidos aplicando-se diferentes velocidades de varredura. Nestes experimentos, durante a eletrossorção, os eletrodos decorados com sílica e alumina constituíram os polos negativo e positivo, respectivamente.

A inclinação das curvas para o CAO e o desvio de seu comportamento de um capacitor ideal, mesmo em baixas velocidades de varredura, mostram que esses eletrodos apresentaram uma maior resistividade, o que era esperado uma vez que as partículas dos óxidos são não condutoras. O aumento da velocidade de varredura faz com que a capacitância específica diminua, demonstrando que há uma maior limitação na transferência de massa dos íons à superfície do eletrodo.

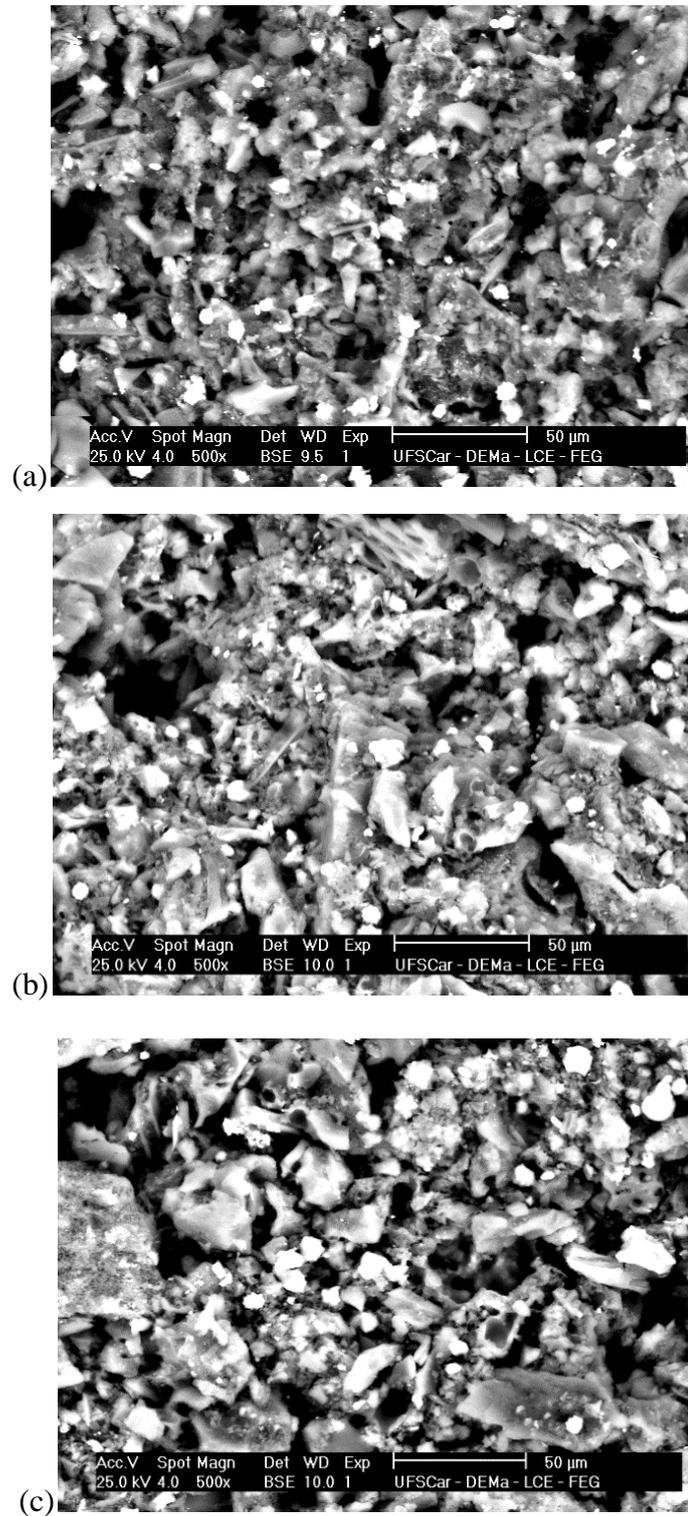


Figura 4.17 – Imagens MEV do eletrodo de CA (a) e dos eletrodos de CA decorados com sílica (b) e alumina (c).

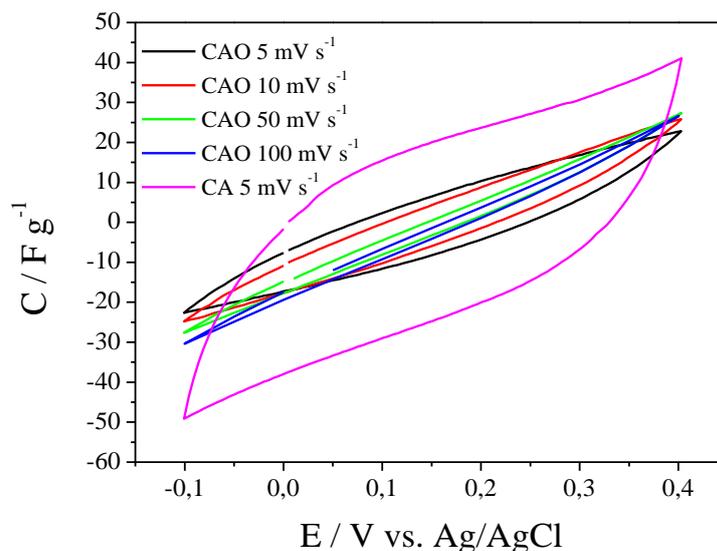


Figura 4.18 – Voltamograma dos eletrodos de CA e CAO em diferentes velocidades de varredura.

A capacitância dos eletrodos de CAO diminuiu drasticamente quando comparada à capacitância do eletrodo de CA, indicando uma redução do número de poros disponíveis para eletrossorção, os quais teriam sido bloqueados pelas nanopartículas dos óxidos. Estes resultados diferem daqueles obtidos por Wouters *et al.* (2012) para um eletrodo de carbono da Porvair recoberto com óxidos, mas está de acordo com os resultados de Lado *et al.* (2014) obtidos para o tecido de carbono VEC. Enquanto estes últimos observaram uma leve diminuição da ASE após o recobrimento do eletrodo com os óxidos (de $1630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\sim 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e uma leve diminuição de sua capacitância, Wouters *et al.* (2012) observaram um aumento da ASE (de $1,88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para valores entre $11\text{-}48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Entretanto, o eletrodo que os autores utilizaram possuía uma baixíssima ASE e a deposição dos óxidos causou o seu aumento visto que os próprios óxidos possuíam uma ASE muito superior à do eletrodo utilizado. Desta forma, para Wouters *et al.* (2012) houve uma melhora considerável do eletrodo, que foi comprovada pelo aumento de sua capacitância. Em suma, fica evidente que o efeito da capacitância em relação à presença ou não dos óxidos depende fortemente do tipo de eletrodo utilizado.

4.3.2 Eletrossorção

O experimento de dessalinização foi realizado aplicando-se um valor de E_{cel} de 1,2 V e uma solução de 600 mg L^{-1} . Além disso, a eletrossorção foi realizada por um período correspondente ao tempo necessário para a saturação do eletrodo. A Figura 4.19a mostra uma comparação das performances dos eletrodos de CA e CAO em termos de percentagem de

remoção de sais. Observa-se que há uma diminuição da cinética de eletrossorção quando na presença de óxidos o que pode ser resultado da menor condutividade do eletrodo, implicando em uma maior dificuldade de polarização destes eletrodos. Além disso, a quantidade total de íons removidos da solução foi levemente menor para os eletrodos de CAO. Este resultado está de acordo com o observado nos experimentos de VC e indica que houve uma pequena redução da capacidade de eletrossorção (provavelmente devido a uma menor ASE disponível), como também sugerido por Lado *et al.* (2014). A Figura 4.19b mostra a curva que foi obtida no processo de regeneração dos eletrodos de CA e CAO com a aplicação de um $E_{cel} = -0,3$ V. Fica claro que houve uma redução na cinética de regeneração, provavelmente devido à dificuldade de polarização gerada pelo óxido, demonstrando novamente um piora em relação ao eletrodo de CA. Este resultado é contrário àquele obtido por Leonard *et al.* (2009) que observaram uma grande melhoria na dessorção com a utilização de óxidos. No entanto, ressalta-se que estes autores utilizaram um material de carbono de baixa porosidade, baixa ASE e durante a regeneração aplicaram um valor alto de E_{cel} (-1,0 V). Além disso, os experimentos foram realizados com Ca^{2+} , ou seja, um íon diferente do que foi utilizado neste trabalho. Logo, isto torna mais claro que a melhoria causada pelo uso do óxido é fortemente depende do tipo de eletrodo que está sendo utilizado no processo de DIC.

Verificou-se que os valores de Q_E , para os eletrodos de CA e CAO apresentaram valores muito próximos, porém houve uma diminuição do seu valor quando os óxidos foram adicionados (de $54,4\% \pm 0,1\%$ para $50,4\% \pm 0,1\%$). Como o valor de Q_E é dado pela razão da quantidade de íons removidos pela carga fornecida, e como os óxidos aumentam a resistividade do meio, torna-se claro que parte da corrente fornecida ao eletrodo acaba não sendo utilizada o que implica na redução de Q_E . Com relação ao consumo energético específico houve um pequeno aumento de seu valor, de 3,65 para 3,94 kJ mg^{-1} decorrente da diminuição tanto da quantidade de íons removidos quanto do valor de Q_E .

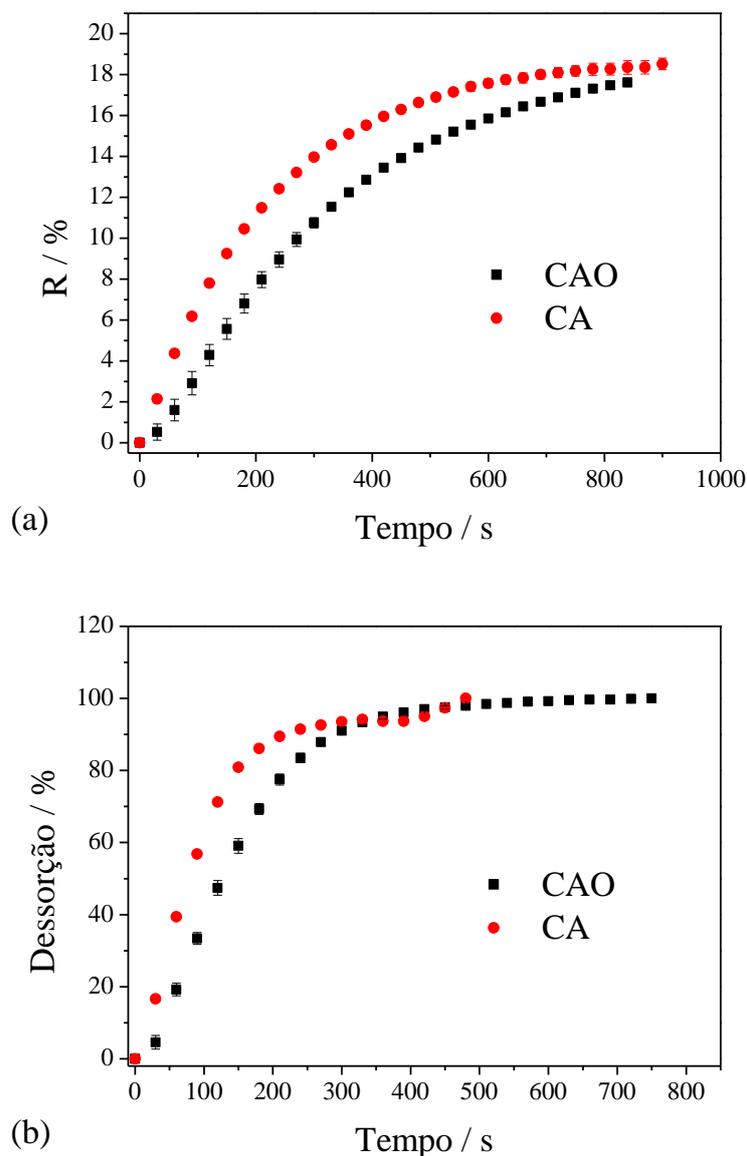


Figura 4.19 – Remoção percentual para $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$ (a) e dessorção para $E_{\text{cel}} = -0,3 \text{ V}$ (b) em função do tempo para os eletrodos de CA e CAO. $\text{NaCl } 600 \text{ mg L}^{-1}$.

Considerando-se os resultados obtidos, conclui-se que a deposição de sílica e alumina sobre o eletrodo de CA não levou a nenhuma melhoria do processo de eletrossorção, apesar do aumento da molhabilidade do eletrodo.

4.4. Eletrodos de CA modificados com polipirrol

Os eletrodos de CA modificados com PPI seguiram o mesmo procedimento de preparação mostrado na Figura 3.1, com exceção da temperatura utilizada durante a secagem na estufa, que foi modificada de 130°C para 80°C . Este procedimento foi realizado a fim de evitar a degradação do polímero pela temperatura. Como o método de preparação do eletrodo

foi alterado, decidiu-se então, para fins de comparação, preparar eletrodos de CA utilizando essas duas temperaturas. Desta forma, foram confeccionados dois eletrodos com $m_{CA} = 0,540$ g e 10% de PVDF, porém com temperatura de secagem de 130°C por 1 h e o outro a 80°C por 4 h na estufa. Os demais eletrodos modificados com PPI foram preparados a uma temperatura de secagem de 80°C por 4 h, visto que os trabalhos de Truong (1992) e Saville (2005) mostram que nesta temperatura não ocorre degradação do PPI.

4.4.1. Caracterização dos eletrodos

4.4.1.1 MEV

As Figuras 4.20 (a), (b) e (c) mostram as imagens de MEV obtidas para os eletrodos de CA com adição de polipirrol dopado com Cl^- (CA/PPi- Cl^-) antes de sua redução e PTS^- (CA/PPi/ PTS^-). Observa-se nas áreas demarcadas com círculos a presença do PPI com morfologia semelhante à obtida nos trabalhos de Weidlich *et al.* (2001) e Liu *et al.* (2012). Verifica-se que o polímero está uniformemente distribuído na superfície dos eletrodos e apresentam, em ambos os casos, uma morfologia esponjosa, com elevada rugosidade. Não fica evidente pelas imagens MEV qualquer efeito da dopagem sobre a morfologia do polímero.

4.4.1.2. Resistividade superficial

A Tabela 4.4 mostra os valores das resistividades superficiais dos eletrodos de CA preparados usando diferentes temperaturas e modificados com PPI.

Tabela 4.4 – Resistividade superficial dos eletrodos de CA preparados a diferentes temperaturas e modificados com PPI dopado com Cl^- e PTS^- .

Eletrodo	Temperatura de secagem em estufa / °C	Porcentagem de PPI no eletrodo / %	Resistividade superficial / $\Omega \text{ cm}^{-2}$
CA130	130	0	$85,1 \pm 5,9$
CA80	80	0	$60,5 \pm 9,9$
CA/PPi- Cl^- 5	80	5	---
CA/PPi- Cl^- 10	80	10	$167,8 \pm 55,9$
CA/PPi- PTS^- 10	80	10	$140,5 \pm 47,2$
CA/PPi- Cl^- 20	80	20	$407,0 \pm 78,0$

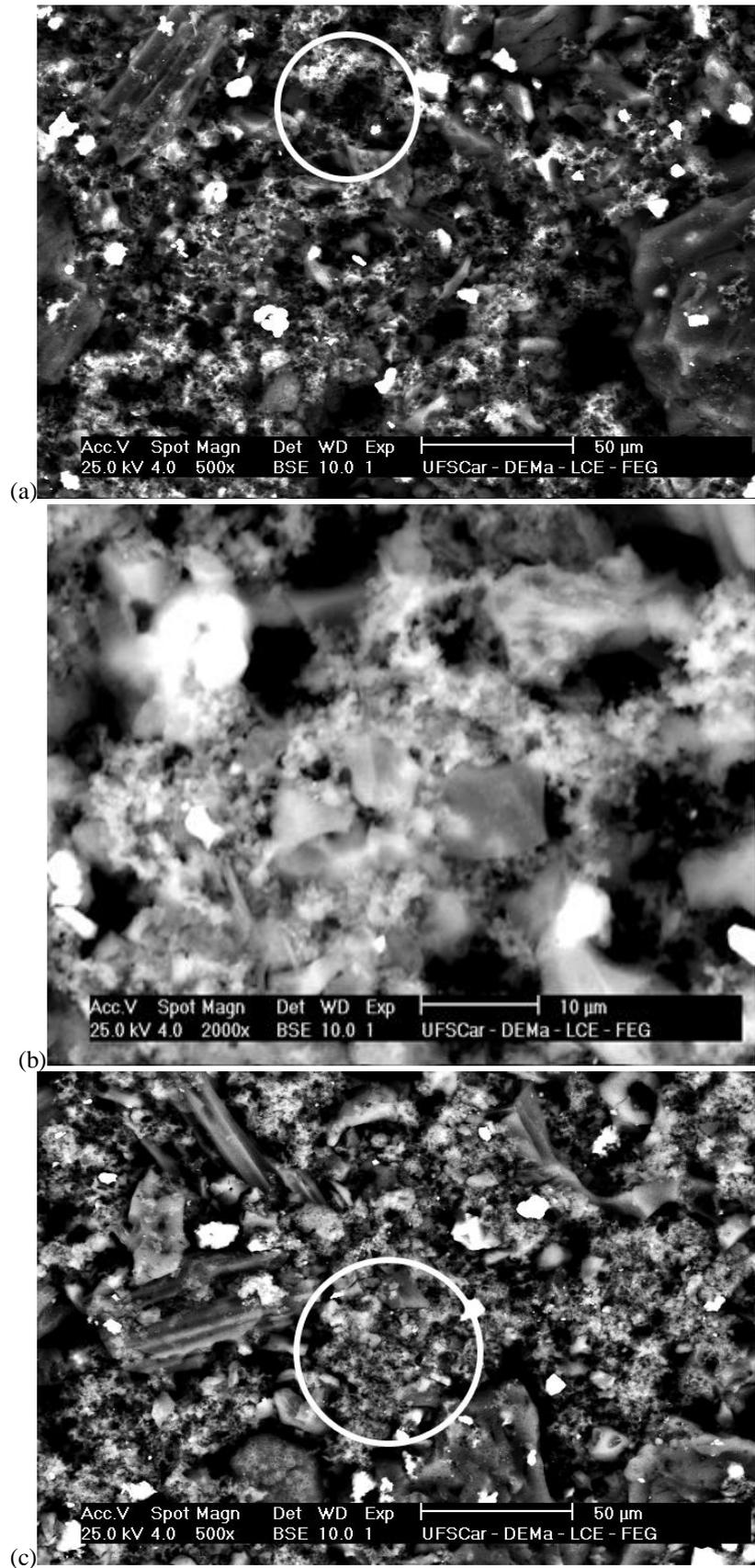


Figura 4.20 – Imagens MEV dos eletrodos de CA com incorporação de PPI/Cl⁻ (a e b) e PPI/PTS⁻ (c).

Como pode ser visto na Tabela 4.4 o eletrodo de CA preparado a 130°C (CA130) apresentou uma resistividade superficial maior que o preparado a 80°C (CA80), o que pode ter sido ocasionado pelo efeito da maior temperatura sobre o aglomerante (PVDF). Uma possível explicação para isto seria que o fato de que a utilização da temperatura de 130°C levaria a uma maior fluidez do PVDF (Silva, 2011), levando a um maior recobrimento das partículas de CA por este polímero isolante e causando então uma redução do contato entre partículas de carbono, diminuindo assim a condutividade do eletrodo como um todo. Observa-se também que a adição e o aumento da quantidade de PPI (de 10% para 20%) levou a um aumento da resistividade superficial do eletrodo. Uma vez que o PPI é menos condutor que os carvões ativados (12,22 S cm⁻¹ para o PPI-Cl⁻ e 14,11 S cm⁻¹ para o PPI-PTS⁻ reportado por Liu *et al.*, 2012 e valores > 50 S cm⁻¹ para o CA reportado por Pollak *et al.*, 2006), sua adição ao eletrodo levou a uma diminuição da sua condutividade. Resultado semelhante também foi obtido por Wang *et al.* (2014), que também verificaram uma diminuição da condutividade do eletrodo quando adicionaram PPI a nanotubos de carbono. Observa-se também que a modificação do dopante de Cl⁻ para PTS⁻ não alterou muito a resistividade do eletrodo de PPI (Tabela 4.4) como também verificado por Liu *et al.* (2012).

4.4.1.3. ASE e distribuição de poros

A Figura 4.21 mostra os resultados da análise textural para os eletrodos de CA modificados com diferentes proporções de dopantes.

Na Figura 4.21(a) pode-se observar que as isotermas obtidas para os diferentes eletrodos são todas do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, o que indica uma preponderância de microporos com um recobrimento de monocamada nos quais os poros são um pouco maiores que o diâmetro do adsorbato. A histerese é do tipo H4 durante a dessorção em valores de p/p_0 de 0,4, indicando então a presença de pequenos mesoporos. Já a redução do volume específico de poros (Figura 4.21(a)) com o aumento da quantidade de PPI indica que a baixa ASE do PPI interfere no valor da ASE do CA.

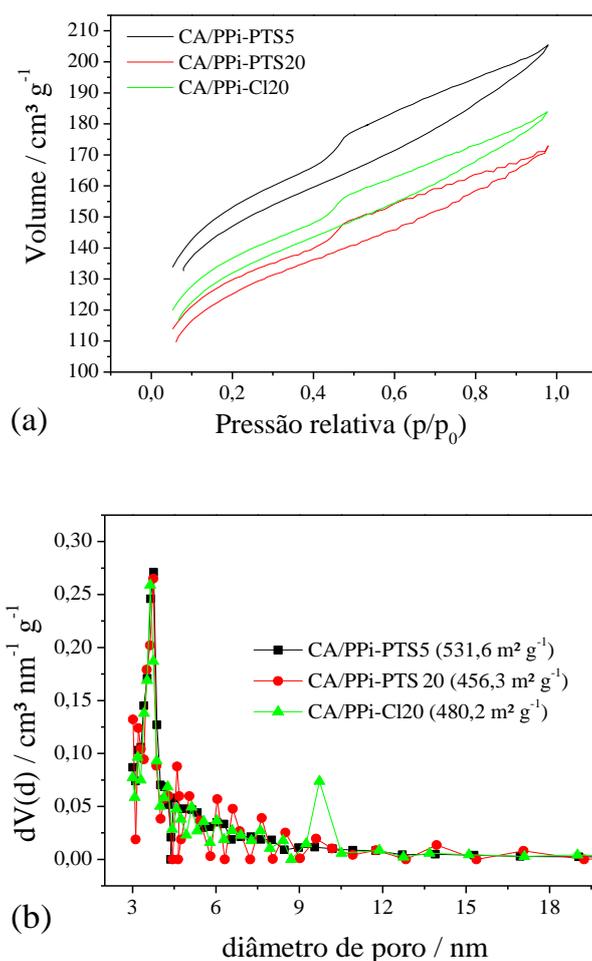


Figura 4.21 – Isothermas de adsorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) para os eletrodos preparados com PPI com diferentes dopagens (Cl^- e PTS^-) e proporções (5% e 20%).

A Figura 4.21 (b) mostra a distribuição de poros calculada pelo método BJT e os valores de ASE dos eletrodos. A análise destes eletrodos permite uma análise individual dos efeitos da dopagem e da quantidade de PPI adicionado ao eletrodo. O aumento da quantidade de PPI causou uma redução da ASE total do eletrodo, porém sem modificar significativamente a distribuição de poros, o que seria um indicativo de que o PPI possui uma ASE menor que a do eletrodo de CA. Além disso, observa-se que a modificação da dopagem de Cl^- para PTS^- também gerou uma pequena redução na ASE o que já era esperado, pois o PTS^- é um ânion volumoso e pode acabar gerando um impedimento estérico durante a análise com a adsorção de N_2 . Desta forma, a quantidade de moléculas de N_2 que adsorvem sobre o eletrodo de CA/PPi-PTS será menor do que no CA/PPi-Cl. A única referência encontrada na literatura sobre a utilização de PPI e PPI dopado com PTS^- incorporados a um eletrodo de carbono foi a dos autores Liu *et al.* (2012), na qual é relatada a utilização de eletrodos de grafite modificados com PPI/ Cl^- , PPI/ PTS^- e também outro dopante, o dodecilbenzenosulfonato (DBS^-). Os autores

verificaram que a ASE do eletrodo de PPI/DBS⁻ era substancialmente menor que a dos outros eletrodos e atribuíram essa redução ao maior tamanho e densidade do ânion DBS⁻. É importante salientar que as áreas superficiais específicas obtidas por estes autores foram extremamente pequenas (0,1203 m² g⁻¹ para o Cl⁻, 0,1407 m² g⁻¹ para o PTS⁻ e 0,01530 m² g⁻¹ para o DBS⁻) para o material de PPI.

Finalmente, apesar da diminuição da ASE, a distribuição de poros parece não ter sido alterada com a adição de PPI. De acordo com a Figura 4.21(b), a maior parte dos poros possui diâmetros entre 3 nm e 4,5 nm, o que ainda confere ao material uma característica mesoporosa.

4.4.1.4. Molhabilidade

Na Tabela 4.5 é possível observar os valores dos ângulos de contato medidos para os eletrodos preparados com PPI.

Tabela 4.5 – Ângulo de contato dos eletrodos contendo PPI.

Eletrodo	Porcentagem de PPI / %	Ângulo de contato (em graus)
CA + PVDF (80°C)	0	40
CA + PVDF (130°C)	0	39
CA/PPI-Cl5	5	41
CA/PPI-PTS5	5	104
CA/PPI-Cl10	10	28
CA/PPI-PTS10	10	52
CA/PPI-Cl20	20	45
CA/PPI-PTS20	20	29

O que se pode observar na Tabela 4.5 é que a adição de PPI/PTS⁻ ao eletrodo tende a deixá-lo mais hidrofílico, ou seja, reduzindo o ângulo de contato e melhorando sua molhabilidade. Isto pode ser explicado pelo fato de que o íon PTS⁻ ter uma maior interação com a molécula de água do que os grupos funcionais presentes tanto no polipirrol quanto no carvão ativado. De acordo com Teasdale (1993), o PPI puro é hidrofóbico devido à grande quantidade de moléculas não polares, à baixa porosidade e ao alto grau de rugosidade. A adição de uma pequena proporção de PTS⁻ (5%) surpreendentemente causou um grande aumento da hidrofobicidade. Por outro lado, aumentando-se a quantidade de PPI para valores de 10% e 20%, ocorreu uma diminuição do ângulo de contato e o eletrodo tornou-se mais hidrofílico, provavelmente porque a estrutura do polímero tornou-se menos apolar. Esta tendência não foi

observada com a adição de Cl^- , visto que este ânion não permanece retido na estrutura do PPI. Teasdale (1993) também faz uma comparação entre o ângulo de contato de uma folha de carbono e de diferentes polímeros condutores e, da mesma forma que neste trabalho, esse autor observou que o polímero condutor apresenta uma hidrofobicidade menor que a do carbono.

4.4.1.5. Voltametria cíclica

Como pode ser observado na Figura 4.22 a capacitância específica do eletrodo preparado a 130°C é muito menor do que a do eletrodo preparado a 80°C . Este resultado poderia ser explicado pelo aumento da resistividade superficial do eletrodo, conforme constatado anteriormente (Tabela 4.4) e que, por sua vez, teria sido causada por uma maior oxidação do eletrodo na temperatura de 130°C . No entanto, acredita-se que a oxidação não seja o efeito determinante da maior resistividade deste eletrodo, mas sim o efeito da temperatura de 130°C sobre o PVDF, que leva a um efeito isolante, conforme discutido anteriormente na seção 4.4.1.2. Também observa-se que o eletrodo contendo 10% de PPI apresentou uma capacitância em um formato mais próximo ao capacitivo (quasi-retangular) do que os eletrodos de CA130 e CA80, e como consequência uma melhora na capacitância do eletrodo introduzida pelo efeito de pseudocapacitância.

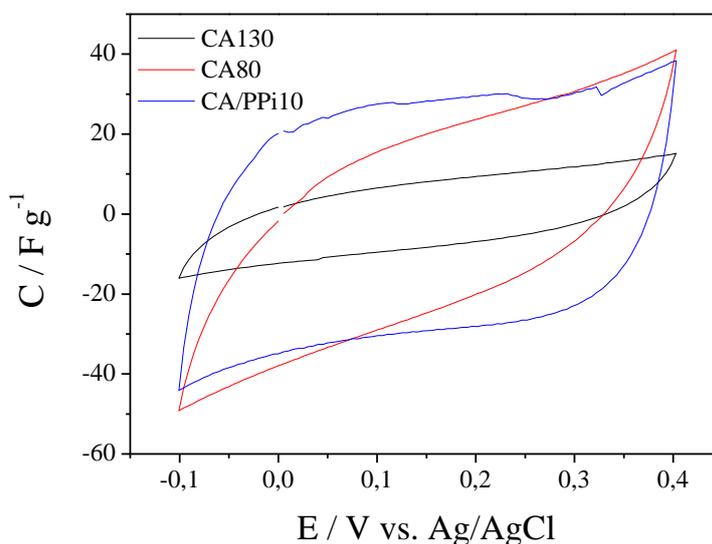


Figura 4.22 – Voltamogramas dos eletrodos de CA preparados em diferentes temperaturas e com 10% de PPI. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 4.23 mostra os voltamogramas dos eletrodos de CA com diferentes proporções de PPI. Neste caso, fica claro através da VC que o aumento da quantidade de PPI adicionada ao eletrodo de CA gerou um aumento na capacitância do eletrodo através do efeito da pseudocapacitância. Além disso, o eletrodo CA/PPI20 apresentou um aumento de sua resistividade, como pode ser constatado qualitativamente analisando-se o aumento da inclinação do voltamograma nos potenciais de vértice (Frackowiak e Béguin, 2001). Este resultado, juntamente com aquele mostrado na Tabela 4.4, confirmam que a adição de PPI aumenta a resistividade do eletrodo de CA. No entanto, segundo os resultados de voltametria, por mais que o PPI promova um aumento da capacidade do eletrodo para remover íons, ele teria um efeito ruim sobre a cinética do processo.

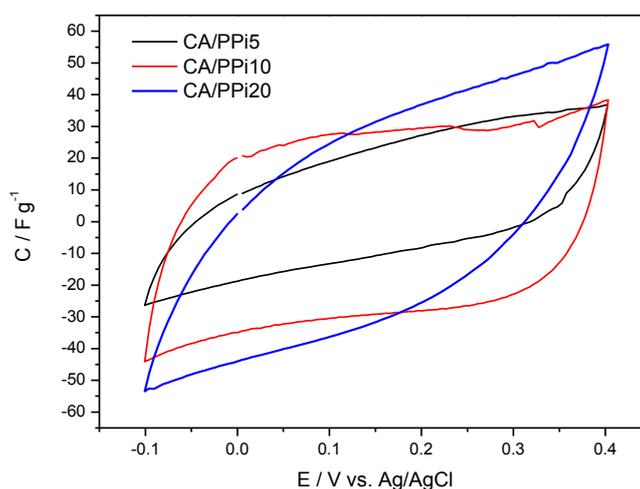


Figura 4.23 – Voltamogramas dos eletrodos preparados com diferentes quantidades de PPI. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.2 Eletrossorção

Os experimentos de eletrossorção foram realizados utilizando uma solução de NaCl 600 mg L^{-1} , aplicando-se $1,2 \text{ V}$ até a saturação do eletrodo. A regeneração foi realizada com a aplicação de um potencial de $-0,3 \text{ V}$ pelo tempo necessário para a completa regeneração do eletrodo.

A Figura 4.24 mostra a remoção específica (q) de NaCl em função do tempo para os eletrodos de CA preparados nas temperaturas de 80°C e 130°C . As pequenas barras de erro demonstram que os ciclos analisados têm alta reprodutibilidade. Observa-se que o eletrodo preparado a 80°C tem uma capacidade muito maior de remoção de íons que o eletrodo preparado a 130°C , estando, portanto, de acordo com os resultados da VC. Acredita-se que este

resultado seja consequência da maior resistividade do eletrodo causada pelo aumento da temperatura e seu possível efeito sobre o PVDF, já discutido anteriormente.

Outra possível explicação para os melhores resultados de eletrossorção obtidos com o eletrodo preparado a 80°C é que o bloqueio dos poros causado pelo PVDF, comprovado na Figura 4.9, seria menos intenso quando se utilizou uma temperatura menor. No entanto, é importante salientar que para os eletrodos preparados a 130°C utilizados anteriormente, a quantidade de PVDF utilizada era de apenas 4%, enquanto que para a preparação dos eletrodos contendo polipirrol, essa quantidade foi aumentada para 10% para garantir a estabilidade física do eletrodo.

Apesar dos eletrodos preparados a 130°C possuírem uma capacidade de eletrossorção menor, os resultados de eletrossorção utilizando este eletrodo ainda foram bastante superiores àqueles obtidos com os dos tecidos de carbono (Figura 4.11).

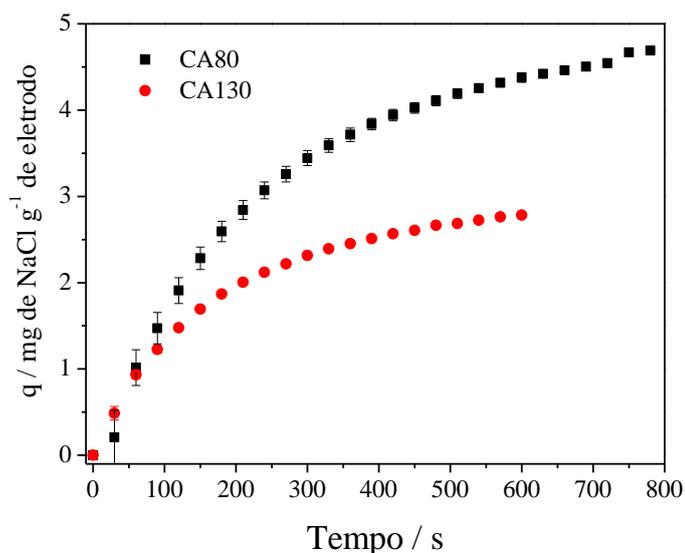


Figura 4.24 – Concentração de NaCl na fase sólida em função do tempo para os eletrodos de CA preparados em diferentes temperaturas. NaCl 600 mg L⁻¹, E_{cel} = 1,2 V.

As Figuras 4.25 (a) e (b) mostram a remoção de íons em função do tempo para os eletrodos de CA sem e com a presença de PPI. Nota-se que o aumento da quantidade de PPI adicionado ao eletrodo não melhora seu desempenho; pelo contrário, a adição de mais PPI levou a uma cinética mais lenta e a uma diminuição da capacidade de remoção de íons. O melhor resultado foi obtido para o eletrodo contendo 5% de PPI. Este resultado não é condizente com aqueles observados nos experimentos de VC (Figura 4.23), nos quais se observou uma melhoria na capacitância do eletrodo com a adição de PPI. Porém, é importante ressaltar que os voltamogramas foram obtidos utilizando uma solução de NaCl com concentração muito

superior à utilizada nos experimentos de eletrossorção, indicando assim que a concentração da solução é uma variável importante quando se trabalha com eletrodos modificados com polímero condutor.

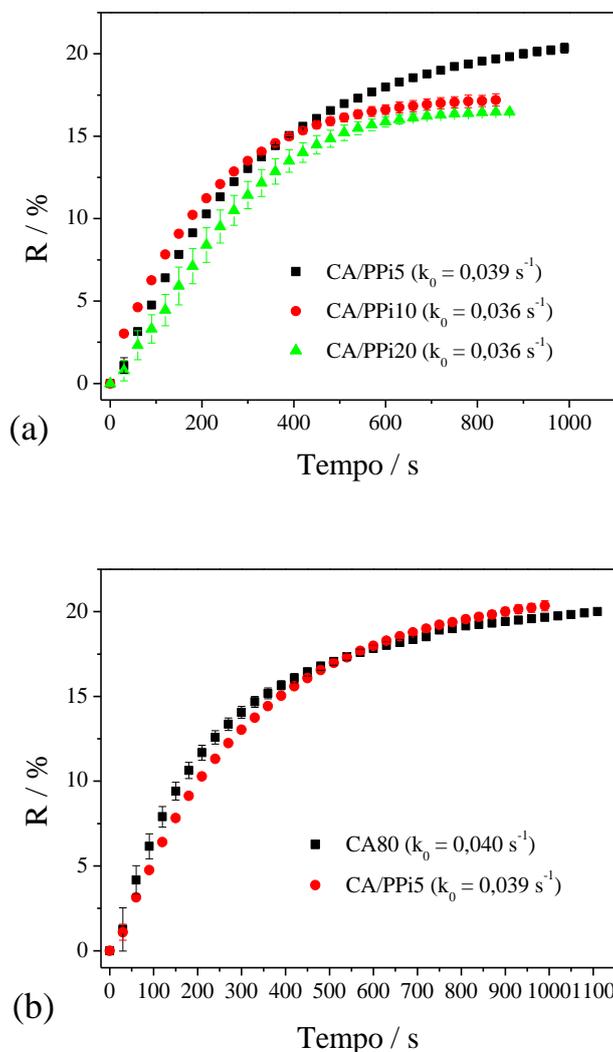


Figura 4.25 – Remoção total para os eletrodos de CA modificados com diferentes quantidades de PPI (a) e de CA preparado a 80°C e o de CA modificado com 5% de PPI (b) para uma solução de NaCl 600 mg L⁻¹ e E_{cel} = 1,2 V.

Comparando-se o eletrodo de CA com o eletrodo de CA/PPi que apresentou o melhor desempenho na eletrossorção, no caso o CA/PPi5 (Figura 4.25(b)), verifica-se que a adição de PPI ao eletrodo não causou nenhuma melhoria evidente no processo de eletrossorção. A cinética para estes eletrodos até ~400 s permaneceu praticamente constante e de ordem zero, com valores de k₀ praticamente iguais. A capacidade total de remoção de íons foi levemente superior para o eletrodo contendo PPI, indicando talvez, um possível efeito da pseudocapacitância causada pelo PPI. Na Figura 4.26(a), no entanto, constata-se que tanto o

eletrodo de CA80 quanto o eletrodo CA/PPi5 tiveram comportamentos praticamente iguais, o que poderia ser explicado considerando-se o fato de que para o eletrodo de CA/PPi utilizou-se uma maior quantidade de material (CA + PPi) para a construção do eletrodo e, também considerando que a remoção específica é a razão entre a quantidade de NaCl removido e massa total de material ativo, assim pode-se concluir que, apesar da quantidade total de íons removidos pelo eletrodo que contém 5% de PPi ter sido levemente superior à do eletrodo de CA (Figura 4.25(b)), este fato não significou que seu desempenho em termos de remoção específica tenha sido superior, uma vez que o PPi parece ter uma capacidade de remoção muito parecida com a do CA, conforme pode ser constatado na Figura 4.26(a), porém apresentando uma cinética um pouco mais lenta devido provavelmente à sua menor condutividade. Desta forma, se a massa de PPi presente no eletrodo (5% de m_{CA}) fosse substituída por um aumento de 5% da massa de CA, a capacidade de remoção do eletrodo seria similar à do eletrodo CA/PPi, não havendo portanto nenhuma vantagem em se utilizar o polímero devido ao seu custo elevado.

Na Figura 4.27 (a) e (b) são mostrados os comportamentos dos eletrodos preparados a diferentes temperaturas e modificados com PPi em relação à Q_E e η . Novamente, o eletrodo de CA80 foi o que apresentou a melhor eficiência de carga, seguida do eletrodo CA/PPi5. O aumento da quantidade de PPi causou uma grande redução da eficiência de carga e, conseqüentemente, do consumo energético, o que está condizente com os resultados de resistividade para este material, visto que ele apresentou uma baixa condutividade, sugerindo assim, uma maior dificuldade de polarização.

Apenas dois trabalhos foram encontrados na literatura relativos à utilização do PPi como eletrodos para DIC. Entretanto, em ambos os casos os autores utilizaram condições muito diferentes que não permitem compará-los diretamente com este trabalho, ainda assim, é importante destacá-los. Liu *et al.* (2012) verificaram o efeito do tipo de dopante utilizado (Cl^- , PTS^- e DBS^-) em eletrodos de grafite. Os autores utilizaram uma solução de NaCl 1000 mg L⁻¹ num sistema em batelada e aplicaram um potencial de 1,4 V em eletrodos assimétricos (eletrodo de grafite puro como cátodo e eletrodo de grafite modificado com polímero como ânodo). Os resultados mostraram que a modificação do eletrodo de grafite com PPi/ PTS^- foi o que apresentou melhor desempenho em relação ao total de íons removidos da solução, seguido do PPi/ Cl^- . Vale destacar que os autores não realizaram experimentos com eletrodos sem o polímero condutor para demonstrar se houve ou não uma melhoria que teria sido ocasionada pela adição do polímero.

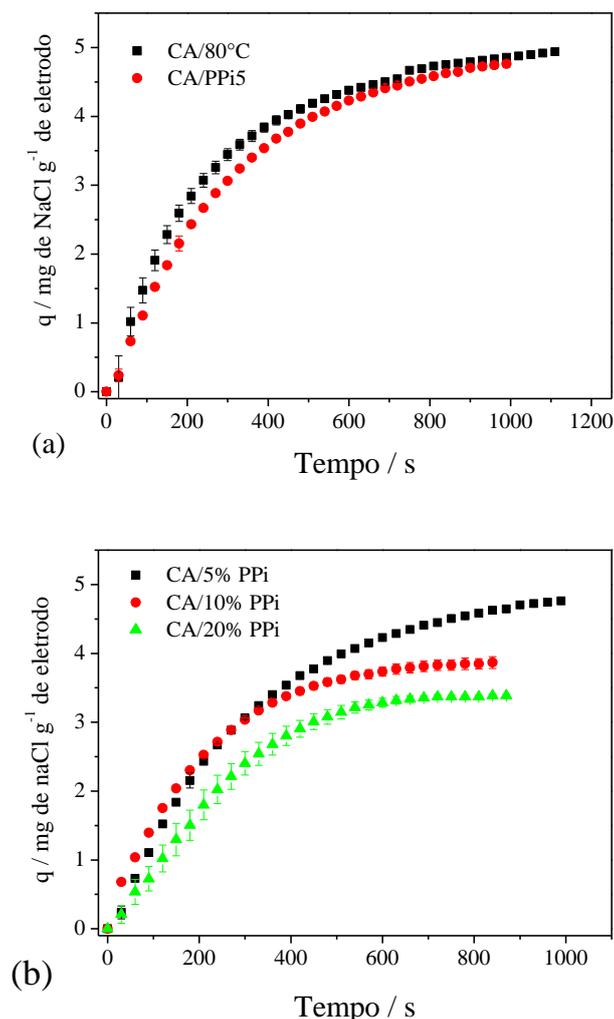


Figura 4.26 – Remoção específica em função do tempo: (a) comparação entre os eletrodos de CA e CA/PPi e (b) efeito da massa de PPi no eletrodo. NaCl 600 mg L^{-1} , $E_{\text{cel}} = 1,2$ V.

Wang *et al.* (2014) estudaram o efeito da deposição química de PPi sobre nanotubos de carbono e utilizaram o eletrodo obtido para eletrossorção de NaCl de uma solução com condutividade de $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$, com a aplicação de um E_{cel} de 1,4 V. Da mesma forma que foi realizado no trabalho de Liu *et al.* (2012), os eletrodos foram imersos na solução salina e a condutividade foi medida ao longo do tempo. As configurações estudadas foram duas: uma utilizando dois eletrodos de nanotubos e outra utilizando um eletrodo de nanotubos e um eletrodo modificado com polímero. Os resultados apresentados mostraram que houve uma grande melhoria na remoção de íons da solução (um aumento de 2% para 8% após 1000 s). Entretanto, vale ressaltar que se trata de um eletrodo para o qual outros autores já haviam demonstrado uma baixa capacidade de remoção total de íons, visto que os nanotubos não possuem uma ASE tão alta quando à do CA.

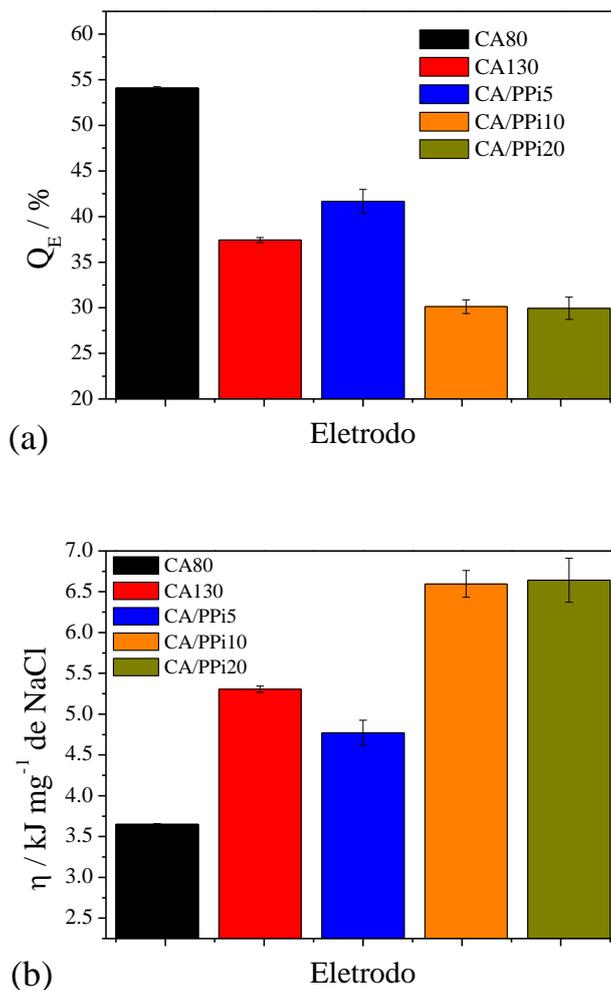


Figura 4.27 – Valores de Q_E (a) e η (b) para os eletrodos preparados utilizando diferentes temperaturas e modificados com PPI. NaCl 600 mg L^{-1} , $E_{\text{cel}} = 1,2 \text{ V}$.

Desta forma, a tentativa de modificação dos eletrodos de CA através da adição de PPI não parece ter sido efetiva para baixas concentrações de NaCl e com a aplicação de E_{cel} de 1,2 V, visto que a capacidade de remoção de íons, na melhor das hipóteses, foi praticamente igual à do eletrodo de CA puro. Porém, em termos de consumo energético, o eletrodo de CA/PPI mostrou um desempenho muito inferior.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões acerca deste trabalho estão mostradas a seguir.

- Verificou-se que dentre os materiais estudados, o eletrodo preparado usando carvão ativado apresentou resultados superiores aos tecidos de carbono, principalmente devido à sua capacidade de remoção de íons estabilidade para diferentes valores de E_{cel}
- Do planejamento fatorial de experimentos concluiu-se:
 - ✓ A utilização de negro de acetileno, apesar de melhorar a condutividade do eletrodo de CA, não levou a uma melhora do processo de eletrossorção nem em relação à capacidade de remover íons e nem na eficiência energética;
 - ✓ O aumento da macroporosidade através da adição de NaCl na preparação do eletrodo levou a um aumento na capacidade de eletrossorção somente para o eletrodo mais espesso.
 - ✓ As variáveis que apresentaram maior efeito estatístico para o processo de DIC foram E_{cel} e m_{CA} ;
- No estudo das diferentes espessuras de eletrodos de CA, constatou-se que o aumento da espessura não implicou em um aumento linear da quantidade de íons Na^+ e Cl^- removidos da solução. Isto quer dizer que parte do material do eletrodo estava sendo subutilizado, o que pode ser atribuído a não-uniformidade do campo elétrico no filme poroso. Mesmo assim, em situações nas quais o material de eletrodo utilizado é barato, como no caso do CA, sua utilização poderia se tornar viável visto que a capacidade total de remoção de íons para o eletrodo mais espesso foi muito superior à do eletrodo de menor espessura.
- Os eletrodos de CA com diferentes espessuras apresentaram cinéticas de remoção de íons iguais e de ordem zero no início do processo de eletrossorção. No entanto, deve-se ressaltar que a cinética de dessorção foi diferente para os diferentes eletrodos, sendo a mais lenta para o eletrodo mais espesso.
- A adição de sílica e alumina ao eletrodo de CA melhorou sua molhabilidade. Entretanto, a resistividade dos eletrodos aumentou e não foram observadas melhorias na eficiência energética e nem na capacidade de remoção de íons da solução.
- A modificação do eletrodo de CA com PPI dopado com os ânions Cl^- e PTS^- demonstraram que o efeito de pseudocapacitância não foi o suficiente para superar a perda de ASE ocasionada pela adição do polímero e, portanto, não se verificou nenhuma melhoria significativa do processo de eletrossorção.

- O eletrodo modificado com 5% de PPI apresentou um desempenho praticamente igual ao eletrodo de CA puro, com uma leve melhoria na capacidade total de remoção de íons, mas com uma piora na eficiência energética do eletrodo, não justificando sua utilização.

Devido às características do polipirrol, a temperatura de secagem do eletrodo teve que ser reduzida de 130°C para 80°C. Reduzindo-se esta temperatura houve uma grande melhoria da capacidade de remoção de íons e da eficiência energética do eletrodo de CA.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o que foi apresentado neste trabalho e as discussões acerca dos resultados, a seguir são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.

- Visto que o PVDF influencia a condutividade do eletrodo e também pode provocar o bloqueio de poros do eletrodo de CA e, considerando que suas propriedades físicas variam em função da temperatura, sugere-se então que seja realizada uma otimização da quantidade de PVDF adicionado ao eletrodo em função da temperatura de maneira a se obter um com as melhores características em termos de textura, molhabilidade e condutividade, porém preservando sua integridade física. Sugere-se também buscar alternativas que possam viabilizar a fabricação de eletrodos sem a necessidade de aglomerante;
- Sugere-se o estudo do modo galvanostático para o processo de eletrossorção e também a viabilidade de se aplicar métodos potenciodinâmicos, como, por exemplo, potenciais de onda quadrada;
- A utilização da sílica, alumina e polímero foram estudadas somente para os eletrodos de CA sem a presença de outros aditivos. Sugere-se, portanto, a deposição destes materiais em eletrodos que contenham negro de acetileno ou o pó de grafite como uma possibilidade de melhorar a condutividade destes eletrodos, tendo em vista que sua principal desvantagem é a alta resistividade;
- O PPI foi preparado quimicamente neste trabalho e adicionado durante a preparação do eletrodo de CA. Uma alternativa poderia ser deposição eletroquímica do PPI sobre o eletrodo visando melhorar sua condutividade.
- Por fim, sugere-se realizar a modelagem matemática do processo de eletrossorção.

7. REFERÊNCIAS

- Anderson, M.A.; Cudero, A.L.; Palma, J.; Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3845-3856.
- Alhanati, L.S., Gerenciamento das águas. Disponível em: <http://alfaconnection.net/meio%20ambiente/gerenciamento%20das%20aguas.htm>, Acesso em: novembro, 2014.
- Ayranci, E.; Conway, B.E.; Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 257-266.
- Biesheuvel, P.M.; Zhao, R.; Porada, S.; Wal, A.V.D.; Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space, *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 239-248.
- Brunner, R. E. Electrodialysis. 1990. *Saline Water Processing*. Hans-Gunter Heitmann: VCH Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany, 197-217.
- Caudle, D.D.; Tucker, J.H.; Cooper, J.L.; Arnold, B.B.; Papastamataki, A.; Electrochemical Demineralization of Water with Carbon Electrodes, Research Report, Oklahoma University Research Institute, May 1966, 205 p.
- Dai, K.; Shi, L.; Fang, J.; Zhang, D.; Yu, B. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes. *Mater Lett* 2005;59:1989–92.
- Desalination. Disponível em: <http://science.jrank.org/pages/2018/Desalination.html>, Acesso em: novembro, 2014.
- Długołęcki, P.; Wal, A.V.D.; Energy Recovery in Membrane Capacitive Deionization, *Voltea B. V. Wasbeekerlaan 24, 2171 AE Sassenheim, The Netherlands*.
- Duranceau, S. J. 2001. Reverse Osmosis and Nanofiltration Technology: Inorganic, Softening and Organic Control. (paper presented at the American Membrane Technology Association's Annual Symposium, Isle of Palms, S.C., August 5-8, 2001).
- Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W.; Poco, J.F.; Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 143, No 1, January 1996.
- Frackowiak, E.; Béguin, F.; Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937-950.
- Gabelich, C.J.; T. D. Tran, I. H. M. Suffet, Electrosorption of Inorganic Salts from Aqueous Solution Using Carbon Aerogels, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3010-3019.

- Huyskens, C.; Helsen, J.; Haan, A. B.; Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions. *Desalination* 328 (2013) 8-16.
- Jia, B.; Zou, L.; Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization. *ChemPhys Lett* 2012;548:23–8.
- Johnson, A.M., Electric Demineralizing Apparatus, U.S. Pat. No. 3,755,135, August 28, 1973.
- Kalogirou, S.A.; Seawater desalination using renewable energy sources. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005) 242-281.
- Kim, Y.J.; Choi, J.H.; Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane, *Separation and Purification Technology* 71 (2010) 70-75.
- Lado, J.J.; Roa, R.E.P; Wouters, J.J.; Tejedor, M.I.T.; Anderson, M.A.; Evaluation of operational parameters for a capacitive deionization reactor employing asymmetric electrodes. *Separation and Purification Technology* 133 (2014) 236-245.
- Landon, J.; Gao, X.; Kulengowski, B.; Neathery, J.K.; Liu, K.; Impact of Pore Size Characteristics on the Electrosorption Capacity of Carbon Xerogel Electrodes for Capacitive Deionization, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (11) A 1861-A 1866 (2012).
- Lee, J.B.; Park, K.K.; Eum, H.M.; Lee, C.W.; *Desalination* 196 (2006) 125-134.
- Leonard, K.C.; Suyama, W.E.; Anderson, M.A.; Improvement of electrochemical capacitor electrodes using SiO₂ nanoparticles, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10137-10144.
- Li, H.B.; Lu, T.; Pan, L.K.; Zhang, Y.P.; Sun, Z.; Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions. *J Mater Chem* 2009;19:6773–9.
- Li, H.; Pan, L.; Lu, T.; Zhan, Y.; Nie, C.; Sun, Z.; A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization. *J Electroanal Chem* 2011;653:40–4.
- Li, H.; Pan, L.; Nie, C.; Liu, Y.; Sun, Z.; Reduced graphene oxide and activated carbon composites for capacitive deionization. *J Mater Chem* 2012;22:15556–61.
- Li, H.; Zou, L.; Pan, L.; Sun, Z.; Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization. *Environ Sci Technol* 2010;44:8692–7.
- Li, L.; Zou, L.; Song, H.; Morris, G.; Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride. *Carbon* 47 (2009) 775-781.
- Lin, C.; Ritter, J.A.; Popov, B.N.; Correlation of double layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels. *J. Electrochem. Soc.*, 146 (10) (1999) 3639-3643

- Liu, Q.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Xu, S.; Wang, J.; Effect of dopants on the adsorbing performance of polypyrrole/graphite electrodes for capacitive deionization process, *Synthetic Metals* 162 (2012) 655-661.
- Malik, M.; Tiwari, G.N.; Kumar, A.; Sodha, M.S.; *Solardistillation*. Oxford: Pergamon Press; 1985.
- Mathioulakis, E.; Belessiotis, V.; Delyannis, E.; Desalination by using alternative energy: Review and state-of-art. *Desalination* 203 (2007) 346-365.
- Mossad, M.; Zhang, W.; Zou, L.; Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location, *Desalination* 308 (2013) 154-160.
- Oren, Y.; Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review), *Desalination* 228 (2008) 10-29.
- Pandolfo, A.G.; Hollenkamp, A.F.; Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 11-27.
- Paz, V. P. da S.; Teodoro, R. E. F.; Mendonça, F. C. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.4, n.3, p.465-473, 2000.
- Peng, Z.; Zhang, D.; Shi, L.; Yan, T.; High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization. *J Mater Chem* 2012;22:6603–12.
- Philippi A. J., Romero M. A., Collet B. G. *Curso de Gestão Ambiental*. Editora Manole, Barueri-SP, 2004. 1045p.
- Pollak, E.; Genish, I.; Salitra, G.; Soffer, A.; Klein, L.; Aurbach, D.; The dependence of the electronic conductivity of carbon molecular sieve electrodes on their charging states, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7443-7448.
- Porada, S.; Weinstein, L.; Dash, R.; Wal, A.V.D., Bryjak, M.; Gogotsi, Y.; Biesheuvel, P.M.; *Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 1194-1199.
- Porada, S.; Zhao, R.; Wal, A.V.D.; Presser, V.; Biesheuvel, P.M.; Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science* 58 (2013) 1388-1442.
- Portal Laboratório Virtuais de Processos Químicos, Destilação, Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=223&Itemid=413, Acesso em: novembro, 2014.
- Rasines, G.; Lavela, P.; Macías, C.; Haro, M.; Ania, C.O.; Tirado, J.L.; Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 671 (2012) 92-98

- Ryoo, M.W.; Kim, J.H.; Seo, G.; Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 414-419.
- Semiati, R.; *Energy Issues in Desalination Processes. Environmental Science & Technology*, Vol. 42, No. 22, 8193-8201, 2008.
- Sharma K., Mayes R. T., Kiggans J. O., Yicoumi S., Bilheux H. Z., Walker L. M. H., DePaoli D. W., Dai S., Tsouris C. Enhancement of electrosorption rates using low-amplitude, high-frequency, pulsed electrical potential. *Separation and Purification Technology* 129, 18-24, 2014.
- Soares T. M., Silva I. J. O., Duarte S. N., Silva E. F. F. Destinação de águas residuárias provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10, 730-737, 2006.
- Suss, M.E.; Baumann T.F.; Bourcier, W.L.; Spadaccini C.M.; Rose K.A.; Santiago J.G.; Capacitive desalination with flow-through electrodes. *Energy Environ Sci* 2012;5:9511-9.
- Tsouris, C.; Mayes, R.; Kiggans, J.; Sharma, K.; Yacoumi, S.; DePaoli, D.; Dai, S.; Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 10243-10249.
- Tully, S.; Water, Water Everywhere Today companies like France's Suez are rushing to privatize water, already a \$400 billion global business. They are betting that H₂O will be the 21st century what oil was to the 20th. *Revista Fortune*, 15 de Maio de 2000.
- Villar, I.; Roldan, S.; Ruiz, V.; Granda, M.; Blanco, C.; Menendez, R.; Santamaria, R.; Capacitive Deionization of NaCl Solutions with Modified Activated Carbon Electrodes, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 3329-3333.
- Wang, Z.; Dou, B.; Zheng, L.; Zhang, G.; Liu, Z.; Hao, Z.; Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material. *Desalination* 2012; 299:96-102.
- Wang, W.; Huang, Z.H.; Wang, L.; Wang, M.-X.; Kang, F.; Hou, H.; Electrospun ultrafine carbon fiber webs for electrochemical capacitive desalination, *New Journal of Chemistry*, 34 (2010) 1843-1845.
- Wang, X.Z.; Li, M.G.; Chen, Y.W.; Cheng, R.M.; Huang, S.M.; Pan, L.K.; Electrosorption of NaCl solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes. *Electrochem Solid-State Lett* 2006;9:E23-6.
- Wang, G.; Pan, C.; Wang, L.; Dong, Q.; Yu, C.; Zhao, Z.; Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization. *Electrochim Acta* 2012;69:65-70.
- Weidlich, C.; Mangold, K. -M.; Jüttner, K.; Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5247-5254.

- Welgemoed, T.J.; Schutte, C.F.; Capacitive Deionization Technology: An alternative desalination solution, 2005.
- Wouters, J.J.; Lado, J.J.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Anderson, M.A.; Low Surface Area Carbon Fiber Electrodes Coated with Nanoporous Thin-Films of γ -Al₂O₃ and SiO₂: Relationship between Coating Conditions, Microstructure and Double Layer Capacitance, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (8) A 1374 – A 1382 (2012).
- Yan, C.; Zou, L.; Short, R.; Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization, *Desalination* 290 (2012) 125-129.
- Yang, K.L.; Ying, T.Y.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C.; Vittoratos, E.S.; Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model, *Langmuir* 2001, 17, 1961-1969.
- Yang, J.; Zou, L.; Song, H.; Hao, Z.; Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology. *Desalination* 2011;276:199–206.
- Younos, T.; Tulou, K.E.; Overview of Desalination Techniques, *Journal of Contemporary Water Research & Education* Issue 132, Pages 3-10, December 2005.
- Zhang, W.; Mossad, M.; Zou, L.; A study of the long-term operation of capacitive deionization in inland brackish water desalination, *Desalination* 320 (2013) 80-85.
- Zhang, D.; Yan, T.; Shi, L.; Peng, Z.; Wen, X.; Zhang, J.; Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbonnanotube composites. *J Mater Chem* 2012;22:14696–704.
- Zhao, R.; Biesheuvel, P.M.; Miedema, H.; Bruning, H.; van der Wal, A.; Charge efficiency: a functional tool to probe the doublelayerstructure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization. *J Phys Chem Lett* 2010;1:205–10.
- Zou, L.; Li, L.; Song, H.; Morris, G.; Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. *Water Res* 2008;42:2340–8.

APÊNDICE A: DETALHES CONSTRUTIVOS E FOTOS DOS EQUIPAMENTOS

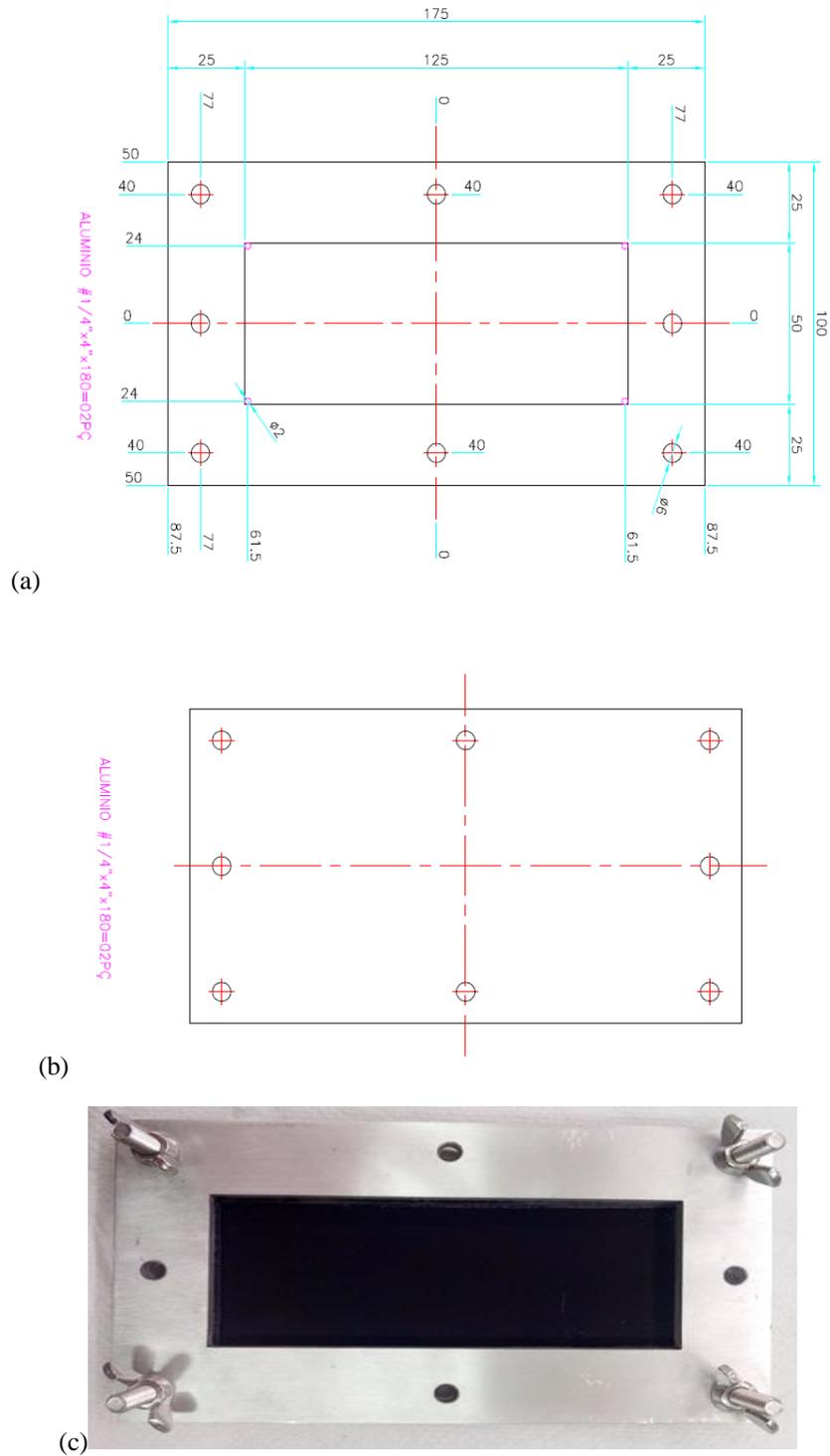


Figura A1 -Detalhes construtivos do molde utilizado na preparação dos eletrodos de CA: (a) peça superior e (b) peça inferior; (c) foto do molde e do eletrodo de CA.

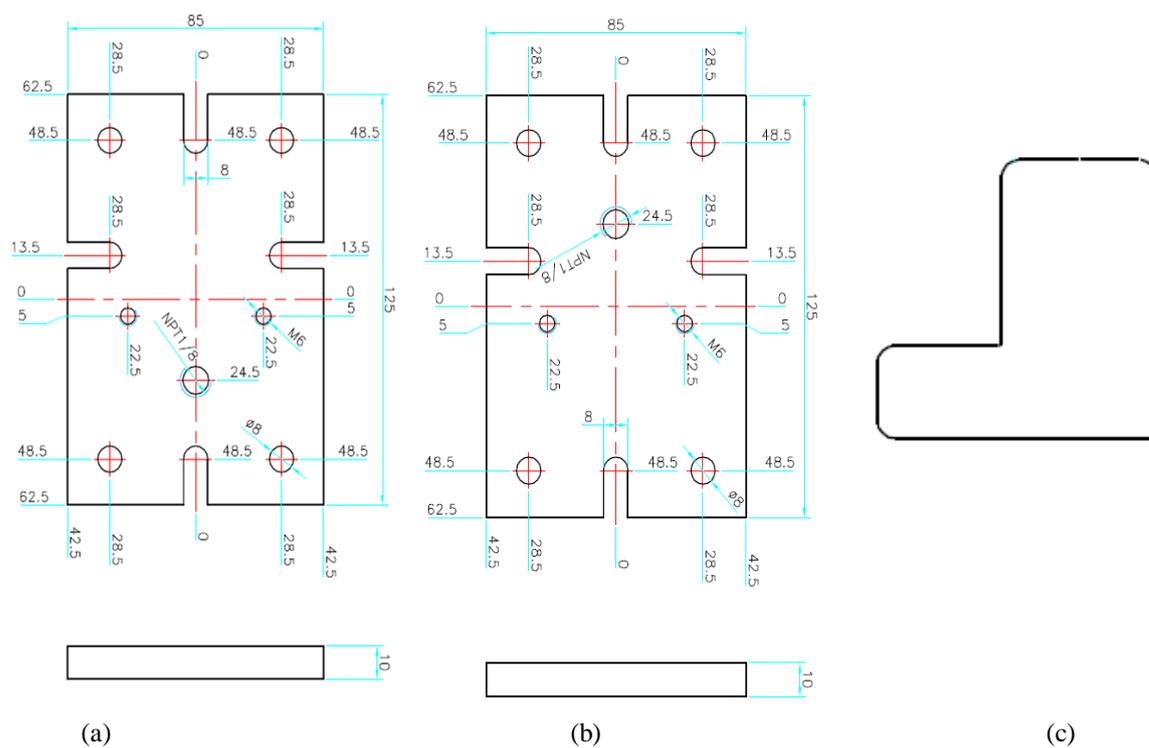


Figura A2 - Detalhes construtivos da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica: placas externas (a) e (b) nas quais são coladas as folhas de titânio em formato L (c).

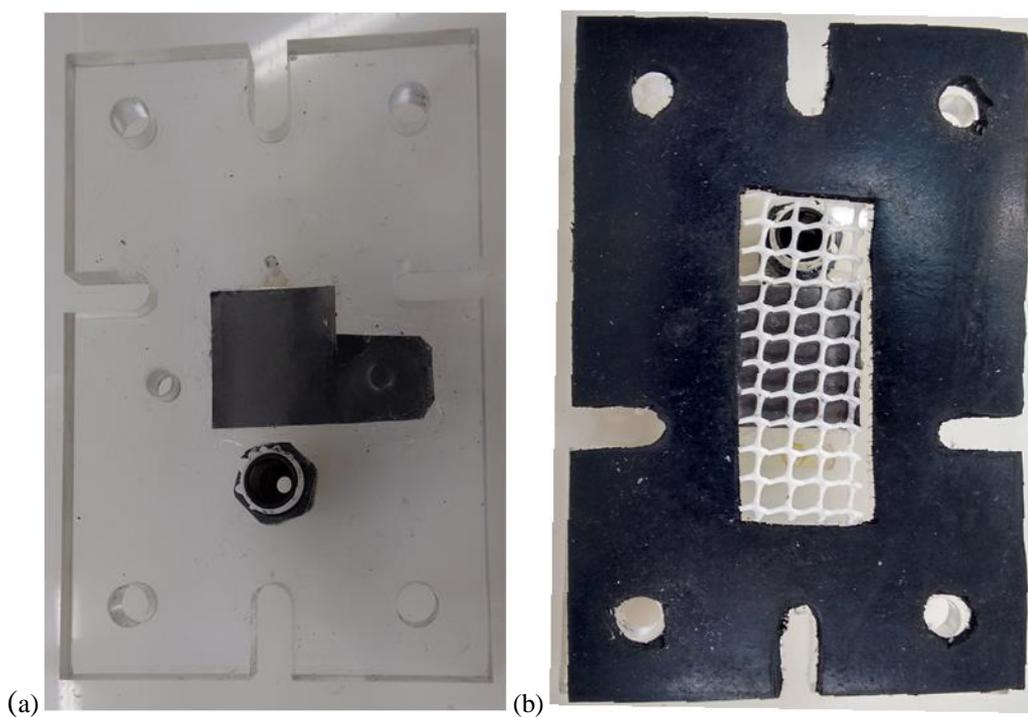


Figura A3 – Fotos da célula utilizada nos experimentos de voltametria cíclica, com detalhe para a placa de titânio (a) e o sistema utilizado com borracha para vedação e espaçador (b).

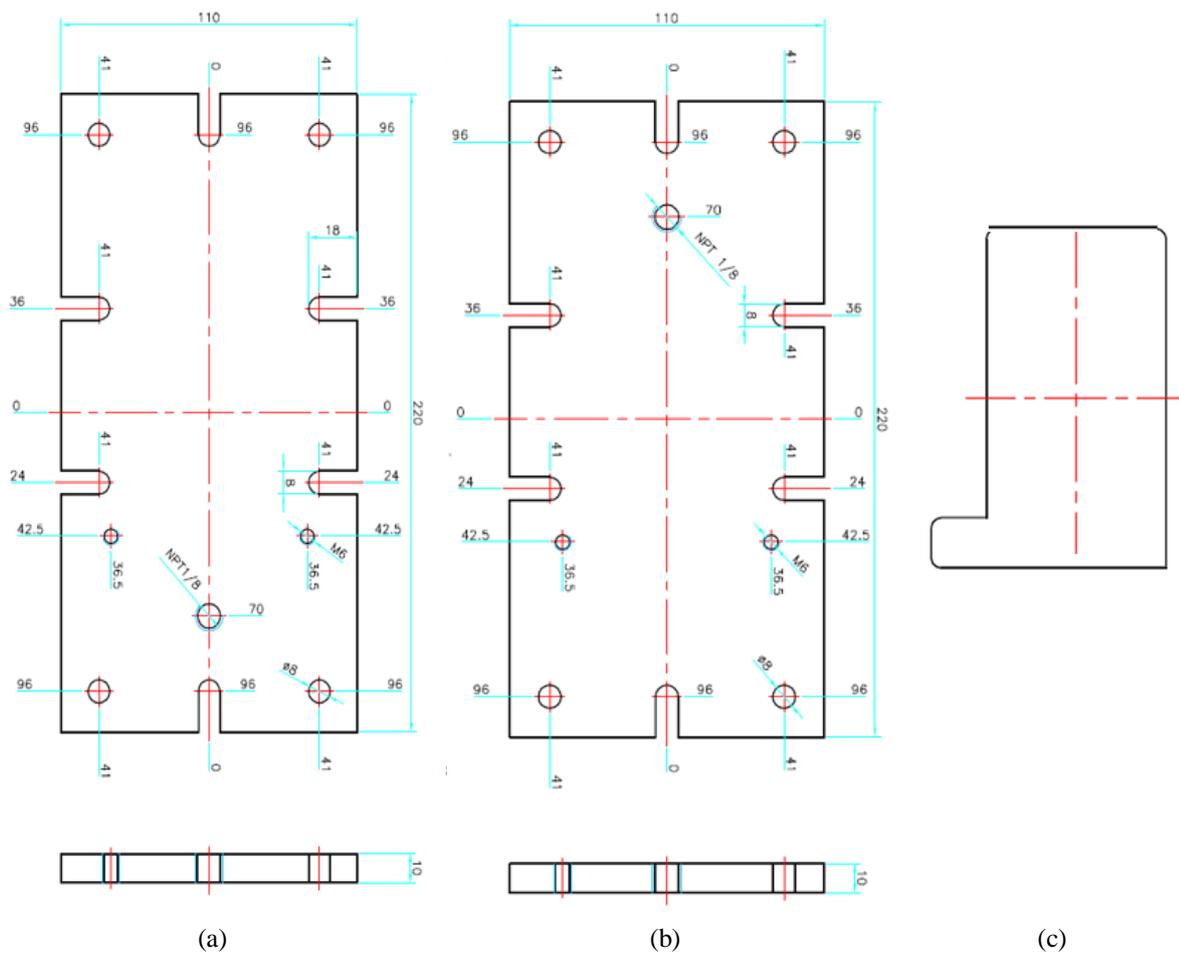


Figura A4 - Detalhes construtivos da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de dessalinização: placas laterais (a e b) onde são coladas as folhas de titânio em formato de L (c).

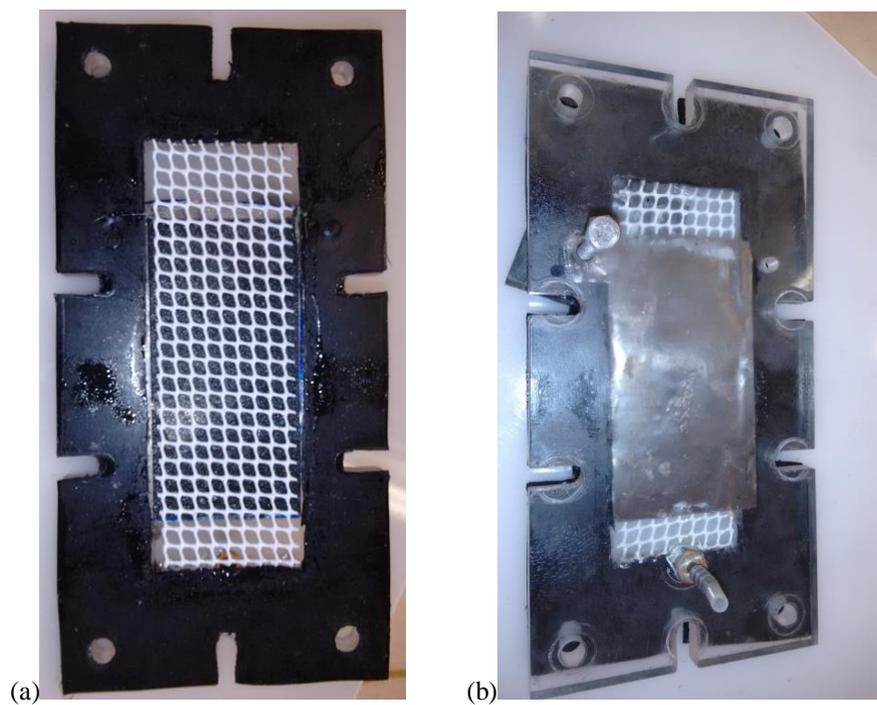


Figura A5 – Fotos do interior (a) e do exterior (b) da célula de DIC.

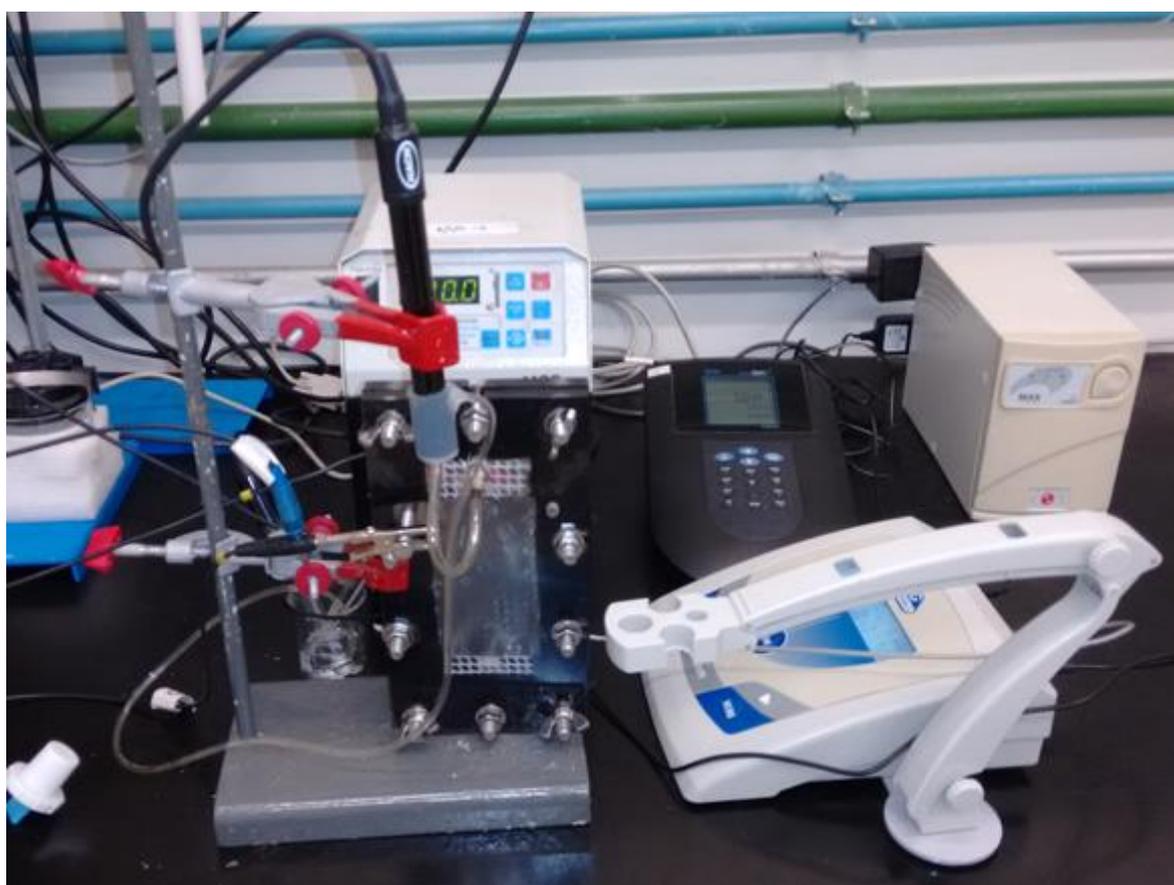
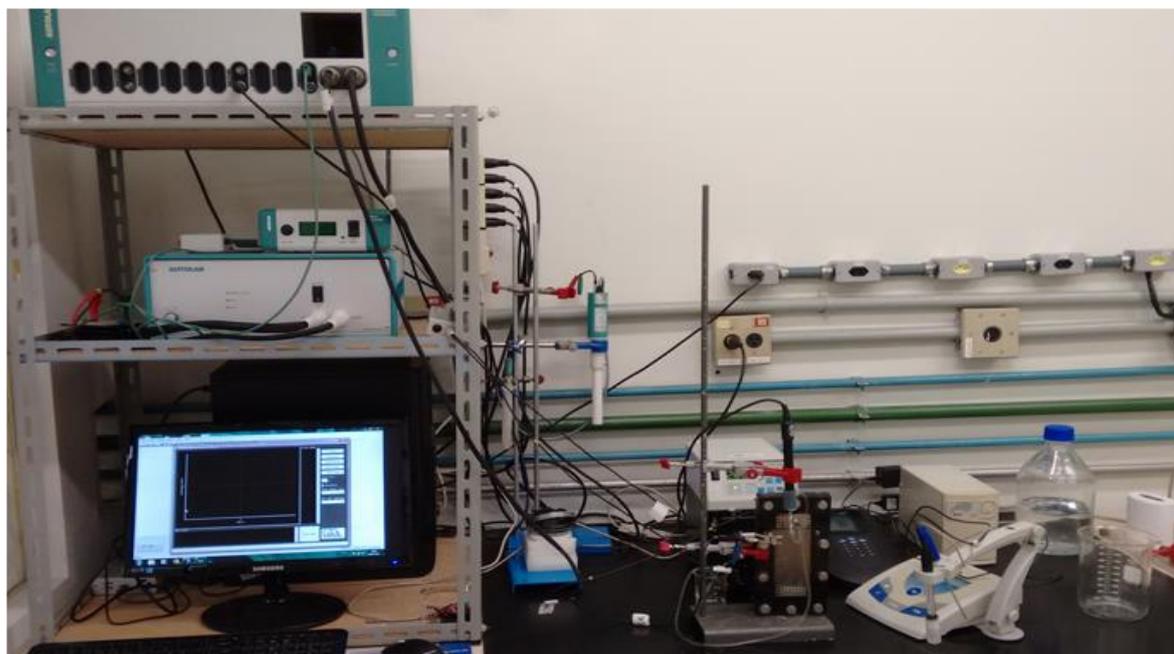


Figura A6 – Fotos do sistema de eletrossorção.

**APÊNDICE B: RESULTADOS DOS PLANEJAMENTOS FATORIAIS DE
EXPERIMENTOS**

Tabela B1 – Resultados experimentais do PFC 2⁴ + 2 PC

E _{cel}	m _{CA}	% NaCl	% NA	R / %	Q _E / %	η / kJ mg ⁻¹
-1	-1	-1	-1	17,1	43,4	3,81
-1	-1	-1	1	18,3	42,4	3,91
-1	-1	1	-1	14,4	39,8	4,21
-1	-1	1	1	17,1	35,4	4,67
-1	1	-1	-1	17,7	32,5	4,91
-1	1	-1	1	18,7	29,0	5,37
-1	1	1	-1	20,8	39,3	4,00
-1	1	1	1	17,0	31,9	5,05
1	-1	-1	-1	23,0	35,1	6,62
1	-1	-1	1	20,5	42,5	5,46
1	-1	1	-1	18,9	37,4	6,21
1	-1	1	1	19,8	26,1	8,12
1	1	-1	-1	24,9	27,0	7,02
1	1	-1	1	27,0	27,9	7,64
1	1	1	-1	25,6	28,1	8,06
1	1	1	1	18,7	25,0	9,07
0	0	0	0	21,6	33,7	5,89
0	0	0	0	24,8	33,9	5,28

Tabela B2 – ANOVA para o PFC 2⁴ + 2PC

Remoção de sal, R						
R ² =0,7437	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*	
Modelo	1390	9	154	20,3	2,03	
Erros residuais	207,9	17	12,2			
Erro puro	289,3	7	7,61			
Eficiência de carga, Q _E						
R ² = 0,9145	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*	
Modelo	4914	9	546	74,9	2,49	
Erros residuais	597	17	35,1			
Erro puro	51,1	7	7,29			
Consumo energético específico, η						
R ² =0,9523	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*	
Modelo	364,5	9	40,5	139	2,49	
Erros residuais	43,3	17	2,55			
Erro puro	2,07	7	0,29			

SQ: soma dos quadrados; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática. *Montgomery, 1991.

Tabela B3 - Resultados experimentais do PFC $2^3 + 2$ PC. $E_{\text{cel}} = 1,2$ V (level 0)

Eletrodo	m_{CA}	%NaCl	%NA	R / %	Q_E / %	η / kJ mg^{-1}
1	-1	-1	-1	17,2	32,6	6,10
2	-1	-1	1	19,2	38,9	5,10
3	-1	1	-1	16,3	31,0	6,40
4	-1	1	1	18,9	28,9	6,46
5	1	-1	-1	19,5	28,9	6,87
6	1	-1	1	22,2	26,1	7,14
7	1	1	-1	24,0	37,0	5,01
8	1	1	1	19,0	33,8	5,45
9	0	0	0	17,8	33,7	5,89
10	0	0	0	21,6	33,9	5,28

Tabela B4 – ANOVA para o PFC $2^3 + 2$ PC

Remoção de sal, R					
	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*
Modelo	175,5	5	35,1	3,01	3,48
Erros Residuais	70,1	9	0,31		
Erro Puro	35,0	3	11,7		
Eficiência de carga, Q_E					
$R^2 = 0,9070$	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*
Modelo	612,7	5	122,5	29,2	3,48
Erros Residuais	135,1	9	15,0		
Erro Puro	12,6	3	4,2		
Consumo energético específico, η					
$R^2 = 0,8709$	SQ	GL	MQ	Valor-F	Distribuição-F*
Modelo	22,0	5	4,40	20,2	3,48
Erros Residuais	5,05	9	0,56		
Erro Puro	0,65	3	0,23		

SQ: soma dos quadrados; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática. *Montgomery, 1991.