

DESMINERALIZAÇÃO DE ÁGUA ATRAVÉS DE ELETROADSORÇÃO EM MATERIAIS DE CARBONO NANOESTRUTURADOS

ANA MARIA CRUZ ALVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desmineralização de água através de eletroadsorção em materiais de carbono nanoestruturados

Dissertação de Mestrado

de

Ana Maria Cruz Alves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em



BOSCH
Tecnologia para a vida



ASSOCIATE LABORATORY
LABORATORY OF SEPARATION AND REACTION ENGINEERING
LABORATORY OF CATALYSIS AND MATERIALS

Orientador na FEUP: Doutora Salomé Soares

Co-Orientador na FEUP: Doutora Marina Enterría

Co-Orientador na FEUP: Prof. Doutor Fernando Pereira

Orientador na Bosch Termotecnologia: Doutora Alexandra Gonçalves



Departamento de Engenharia Química

julho de 2017

*“Ninguém se deve dar por satisfeito com os resultados alcançados, deve sempre
esforçar-se por fazer ainda melhor”*

Robert Bosch

in poetica

“Sê todo em cada coisa. Põe quanto és no mínimo que fazes”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Porque este objetivo não teria sido concretizado sem o apoio de algumas pessoas e entidades, a elas quero dirigir a minha palavra de apreço.

Em primeiro lugar, gostava de agradecer àqueles que me guiaram e acompanharam de perto durante estes meses: ao Professor Doutor Fernando Pereira, por ter permitido a minha inclusão no projeto e por toda a ajuda e preocupação que demonstrou; à Doutora Salomé, pelo apoio e compreensão constantes, tanto no dia-a-dia como nas situações mais críticas; à Doutora Alexandra, por me acompanhar de perto na Bosch, sempre garantindo que me era disponibilizado todo o apoio necessário, mesmo que isso significasse ocupar secretárias alheias; por fim, e não menos importante, à Doutora Marina, por sempre me ter ajudado a descobrir qual o caminho a seguir, por nunca me deixar desamparada e por todos os momentos de trabalho dedicado, descoberta e diversão que me proporcionou e que sempre recordarei com carinho.

À FEUP, por ter sido a minha casa nestes cinco anos, por me ter proporcionado um crescimento incomensurável, por me ter plantado um sentimento de pertença e orgulho que cresce todos os dias e por ser o local onde criei as vivências mais marcantes da minha vida.

Ao LCM, que, por meio de várias pessoas, me acompanhou durante a maior parte dos últimos meses e me providenciou todos os meios e ajuda que precisei. Um agradecimento especial à Marta, por na cumplicidade de quem partilha o laboratório que me deu abrigo na FEUP, o nosso *bunker*, ter feito de cada dia um misto de aprendizagem, companheirismo e alegria, assim como por todos os conselhos que só uma verdadeira Engenheira poderia dar.

Ao Professor Inácio Martins, por ter disponibilizado o Potencióstato e permitido a sua utilização, sem qualquer imposição.

À Bosch Termotecnologia, pela oportunidade de experienciar a vivência de fazer parte de uma empresa e por permitir a concretização do projeto. De uma forma mais pessoal, a todos os colaboradores com quem o meu caminho se cruzou, mas especialmente ao Jorge, ao Paulo, ao André e ao Sr. Rodrigues, que me receberam de braços abertos, por toda a ajuda disponibilizada e por em muito pouco tempo me terem feito sentir parte de uma família.

À minha família, principalmente aos meus pais e irmãos, que conseguiram com distinção aturar a minha indisponibilidade física e mental e transmitir toda a força e amor que precisei, mostrando sempre interesse no relato do meu dia, mesmo não percebendo nada do assunto.

Ao grupo das almoçaradas, por, na sua base d'Os Cinco ou com as adições esporádicas ou frequentes, permitir que os dias na FEUP ganhassem outra cor, por desabafos partilhados ou conversas aleatórias, sempre tornando o dia mais feliz. De forma semelhante, a todos os amigos que me apoiaram e festejaram todas as pequenas vitórias que alcancei ao longo destes meses.

Às minhas quatro pequenas, por fazerem de tudo para acompanhar todos os meus passos e por nunca me deixarem esquecer o que de bom a vida nos pode trazer sem o procurarmos.

De uma forma especial, agradeço ao meu avô, pelo carácter único e maravilhoso que sempre tomei como exemplo, por me ensinar que se pode construir tudo seguindo os nossos sonhos e, sobretudo, por me dar um motivo para ultrapassar os últimos meses e nunca baixar a cabeça. É a ti que dedico todo o meu percurso, é de ti que guardo as melhores recordações, é por ti que me torno Engenheira.

Este trabalho foi em parte financiado por AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado FEDER, através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Resumo

A presente dissertação surgiu da necessidade de estudar novos e melhorados materiais para aplicação no processo eletroquímico de Desionização Capacitiva (CDI), nomeadamente para o amaciamento da água. Esta tecnologia encontra-se em desenvolvimento, sendo de elevada importância o seu estudo, pelos benefícios económicos, energéticos e ambientais que a tornam vantajosa relativamente aos processos atualmente implementados.

Uma vez que o material utilizado como eléctrodo é considerado o parâmetro mais determinante deste processo, foram seleccionados materiais de carbono com diferentes propriedades, com o objetivo de investigar o seu desempenho na remoção eletroquímica seletiva dos iões de magnésio (Mg^{2+}). Realizou-se um estudo da influência das propriedades texturais dos materiais de eléctrodo na adsorção destes iões, para o qual se escolheram carvões ativados com porosidades distintas e xerogéis de carbono com diferentes tamanhos de mesoporo. Para avaliar a influência da química superficial, foram seleccionados nanotubos de carbono, nos quais se incorporaram diferentes heteroátomos.

Primeiramente, foi efetuada uma caracterização físico-química dos materiais seleccionados, através de isotérmicas de adsorção de N_2 , análises termogravimétrica e elemental, espectroscopia de fotoeletrões de raio-X e testes de molhabilidade. De seguida, realizou-se uma caracterização eletroquímica numa célula de três eléctrodos, para avaliação da capacidade de adsorção dos materiais, com recurso às técnicas de voltamperometria cíclica, cronopotenciometria, potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram revistas as propriedades dos materiais de carbono testados e analisado o seu desempenho como eléctrodo, o que permitiu seleccionar os mais promissores. A estes foram, ainda, aplicadas cronoamperometrias e cronopotenciometrias numa simulação de célula de dois eléctrodos. Por fim, com base em todas as informações recolhidas, o carvão ativado Supra50 e os nanotubos de carbono oxidados e dopados com azoto foram escolhidos para serem testados num protótipo de CDI da empresa Bosch Termotecnologia. Pela impossibilidade de testar estes materiais, testou-se o carvão ativado GAC.

Os ensaios de CDI realizados com o carvão ativado GAC permitiram obter uma remoção de Mg^{2+} de 10,6%, face a uma remoção de 13,2% conseguida com um carvão ativado adquirido pela empresa. Não tendo sido avaliada a capacidade de remoção real dos materiais com melhor desempenho no estudo efetuado, realça-se o carácter promissor do presente projeto.

Palavras Chave: Desmineralização da água, Amaciamento da água, Desionização Capacitiva, Eletroquímica, materiais nanoestruturados de carbono.

Abstract

This dissertation emerged from the need to study novel and improved materials for the electrochemical process of Capacitive Deionization (CDI), particularly for water softening. This technology is under development and its study is rather important due to the economical, energetic and environmental benefits it brings in comparison with current processes.

As the electrode material is considered the most significant parameter of the process, carbon materials with different properties were selected to investigate their performance on the electrochemical selective removal of magnesium ions (Mg^{2+}). The influence of the materials textural properties on the adsorption process was studied, for which activated carbons with distinct porosities and carbon xerogels with different mesopore sizes were chosen. Carbon nanotubes were selected to evaluate the influence of the surface chemistry, in which different heteroatoms were incorporated.

For that purpose, a physical and chemical characterization of the selected materials was carried out using N_2 isotherms, thermogravimetric and elemental analyses, X-ray photoelectron spectroscopy and wettability tests. An electrochemical characterization was also performed in a three-electrode cell to further evaluate the materials adsorption capacity, using cyclic voltammetry, chronopotentiometry, open circuit potential and electronic impedance spectroscopy. The properties of the tested carbon materials and their performance as an electrode were analysed and the most promising materials were selected, to which chronoamperometries and chronopotentiometries were applied in a two-electrode cell simulation. Finally, based on all the information gathered, the activated carbon Supra50 and the oxidised and N-doped carbon nanotubes were picked to be tested on a CDI prototype from Bosch Thermotechnology. As it was impossible to test these materials, the activated carbon GAC was tested instead.

The CDI experiments operated with the activated carbon GAC allowed to obtain a Mg^{2+} removal capacity of 10.6% in comparison to a 13.2% removal from an activated carbon acquired by the company. Considering that the real removal capacity of the best performed materials was not measured, it is pertinent to emphasize how promising this project is.

Key words: *Water demineralization, Water Softening, Capacitive Deionization, Electrochemistry, nanostructured carbon materials.*

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Ana Maria Cruz Alves

Ana Maria Cruz Alves

julho de 2017

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
1.5	Objetivos da Tese.....	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Desmineralização da água.....	5
2.1.1	Desionização capacitiva.....	7
2.2	Célula eletroquímica	9
2.3	Materiais de eletrodo para dispositivos CDI	11
2.3.1	Carvões ativados	13
2.3.2	Xerogéis de carbono	14
2.3.3	Nanotubos de carbono	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Seleção e preparação dos materiais	17
3.1.1	Seleção dos materiais comerciais para avaliação do efeito da porosidade	17
3.1.2	Preparação dos nanotubos de carbono funcionalizados para avaliação do efeito da química superficial.....	18
3.2	Preparação dos eletrodos	19
3.3	Célula eletroquímica	20
3.3.1	Montagem das diferentes células eletroquímicas	20
3.4	Caracterização dos materiais de eletrodo	21
3.4.1	Caracterização físico-química	21
3.4.2	Caracterização eletroquímica em célula de três eletrodos	22
3.4.3	Análise preliminar de uma simulação de célula de dois eletrodos	24
3.5	Avaliação do desempenho dos materiais de eletrodo no protótipo de CDI ..	24
3.5.1	Preparação dos eletrodos.....	24

3.5.2	Preparação da célula eletroquímica	25
3.5.3	Funcionamento do protótipo	25
4	Resultados e Discussão	27
4.1	Caracterização físico-química	27
4.1.1	Materiais microporosos	27
4.1.2	Materiais não microporosos	28
4.2	Caracterização eletroquímica	30
4.2.1	Influência das propriedades texturais na eletroadsorção de Mg^{2+}	31
4.2.2	Influência da química superficial na eletroadsorção de Mg^{2+}	34
4.3	Estudos suplementares da influência da química superficial na adsorção de Mg^{2+}	38
4.3.1	Estudo do ponto de carga zero	38
4.3.2	Estudo da molhabilidade dos materiais	39
4.3.3	Estudo da ocorrência de fenômenos secundários	40
4.4	Simulação de uma célula real	41
4.5	Aplicação na célula real	43
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	46
5.1	Trabalhos Futuros	46
	Referências	48
Anexo 1	Preparação dos elétrodos	51
Anexo 2	Montagem das células eletroquímicas	53
Anexo 3	Instalação experimental	55
Anexo 4	Avaliação das janelas de potencial	56
Anexo 5	Capacitância	57
Anexo 6	Resistência equivalente em série	59
Anexo 7	Ensaio de EIS em nanotubos de carbono	60
Anexo 8	PZC	61
Anexo 9	Ensaio de CA em célula de dois elétrodos	62
Anexo 10	Ensaio de cronopotenciometria em célula de dois elétrodos	63

Anexo 11	Resultados dos testes realizados no protótipo de CDI	64
-----------------	---	-----------

Notação e Glossário

C	capacitância gravimétrica específica	$F\ g^{-1}$
E_{SR}	resistência equivalente em série	Ω
I	intensidade de corrente	A
m	massa de eletrodo ativa	g
P	potencial	V
P_t	potencial de trabalho	V
pH_{PZC}	pH do ponto de carga zero	
R_p	resistência do eletrodo	Ω
R_s	resistência da célula	Ω
S_{BET}	área superficial específica calculada pelo método BET	$m^2\ g^{-1}$
S_{meso}	área de mesoporos calculada pelo método t	$m^2\ g^{-1}$
v	velocidade de varrimento	$V\ s^{-1}$
V_{micro}	volume de microporos calculado pelo método t	$cm^3\ g^{-1}$
$V_{P/P0=0.95}$	volume total de poros	$cm^3\ g^{-1}$

Lista de Siglas

BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CA	<i>Chronoamperometry</i>
CDI	<i>Capacitive Deionization</i>
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
CX	<i>Carbon Xerogel</i>
EDL	<i>Electrical Double Layer</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
FAT	<i>Fixed Analyser Transmission</i>
HOMC	<i>Hierarchically Ordered Mesoporous Carbon</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>
PP	<i>Polipropileno</i>
PTFE	<i>Politetrafluoretileno</i>
PZC	<i>Point of Zero Charge</i>
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Nos últimos anos, verificou-se um aumento da preocupação da população com a saúde, o que tem vindo a provocar uma atenção especial do consumidor relativamente à qualidade da água. Também a nível industrial, a sua utilização acarreta diversas preocupações, nomeadamente no que diz respeito à dureza da água e à presença dos iões metálicos que a causam, como o ferro, o manganês, o cálcio e o magnésio [1]. A água dura promove a formação de calcário nos eletrodomésticos, sistemas de aquecimento e tubagens, diminuindo a sua eficiência e aumentando a necessidade de manutenção. Além disso, os iões de cálcio reagem com os agentes tensioativos presentes nos detergentes e outros agentes de limpeza, diminuindo a sua eficácia e provocando um aumento na quantidade utilizada. Por esta razão, tem-se verificado um aumento da investigação e do desenvolvimento de processos de remoção dos iões que têm uma contribuição mais significativa para a dureza da água, os iões de cálcio e magnésio, de forma a melhorar o rendimento energético dos processos industriais, reduzir os custos associados à manutenção dos equipamentos e aumentar o seu tempo de vida [2].

Técnicas como a permuta iónica e outras de cariz membranar estão há muito implementadas na história deste processo, denominado de amaciamento da água. No entanto, nos últimos anos, métodos eletroquímicos, tais como a desionização capacitiva (CDI), estão na vanguarda da pesquisa e inovação nesta área, apresentando várias vantagens relativamente às técnicas previamente existentes e sendo cada vez mais explorados e melhorados. Por ser uma solução eficiente, ecologicamente favorável e com custos associados reduzidos, a implementação da CDI a nível industrial poderá, com o aumento do conhecimento e domínio da tecnologia, permitir a substituição dos outros métodos atualmente implementados. Dessa forma, diversos benefícios ambientais poderão, ainda, ser alcançados, incluindo a minimização do desperdício de água, do consumo de energia e da libertação de águas quimicamente contaminadas, podendo ter um impacto bastante positivo na sociedade [3].

No entanto, a CDI é, ainda, um processo em desenvolvimento para esta aplicação, havendo uma maior incidência dos estudos na dessalinização da água salina, com vista a torná-la potável. Devido à carência deste recurso verificada em alguns países, a geração de água para consumo humano é a maior área de preocupação nos dias de hoje. Por esta razão, o desenvolvimento de tecnologias para tratamento de águas de processo tem ficado para segundo plano e, conseqüentemente, o conhecimento relativo à aplicação da CDI em amaciamento da água requer, ainda, processos intensivos de estudo, de forma a otimizar a técnica e encontrar as condições que favorecem o seu desempenho. Sendo um processo baseado na adsorção

eletroquímica, a sua eficiência é altamente influenciada pelo material utilizado como eletrodo, considerando que este é o responsável pela adsorção e armazenamento dos iões objetivo [4-6].

O conhecimento e a compreensão do desempenho dos materiais é, por isso, fundamental para o desenvolvimento futuro de um processo de CDI mais eficaz e competitivo com as tecnologias atualmente implementadas. Com isto em vista, o projeto que se apresenta assenta no desenvolvimento de materiais de carbono nanoestruturados para aplicação como eletrodos num protótipo de CDI, abrangendo, ainda, a sua caracterização e consequente avaliação na remoção seletiva de iões de cálcio e magnésio em água.

1.2 Apresentação da Empresa

Sob a designação de Vulcano Termodomésticos S.A., a Bosch Termotecnologia S.A. iniciou a sua atividade em Cacia (Aveiro), em 1977, com base num contrato de licenciamento com a Robert Bosch, para a transferência da tecnologia utilizada pela empresa alemã no fabrico de esquentadores, sendo, mais tarde, adquirida pela mesma. A qualidade dos aparelhos produzidos, a estratégia de vendas e a assistência pós-venda permitiram-lhe uma rápida e sólida liderança do mercado nacional de esquentadores.

Líder do mercado europeu desde 1992 e terceira maior produtora mundial de esquentadores, a Bosch Termotecnologia S.A. é, hoje, o centro de competência da Robert Bosch para este produto, assumindo a conceção e o desenvolvimento de novos aparelhos, bem como a sua produção e comercialização. Presente em 55 países e diversos mercados, desde a Europa até à Austrália, a Bosch Termotecnologia produz uma variada gama de modelos que são comercializados internacionalmente através de marcas próprias do Grupo - como Bosch, Buderus, Junkers, Leblanc, Vulcano, entre outras - ou de clientes.

Ao longo dos últimos anos, a empresa introduziu no mercado mundial de esquentadores inúmeras inovações, como os aparelhos com ignição automática, esquentadores de elevada potência, o controlo remoto Celsius e a tecnologia de condensação. Todos estes produtos e componentes inovadores tornaram-se pontos de referência, estimulam as vendas e reforçam a notoriedade da marca no mercado. Estes produtos têm vindo a receber, ao longo dos últimos anos, diversos prémios nacionais e internacionais que vêm comprovar o seu nível de excelência. A empresa procura melhorar continuamente os seus próprios processos, com o forte apoio e a participação de todos os seus colaboradores, sendo hoje reconhecida como uma das melhores empresas para trabalhar em Portugal.

Atualmente, as instalações fabris da Bosch Termotecnologia mantêm a sua localização em Aveiro, possuindo, também, um Departamento Comercial, sedado em Lisboa.

1.3 Contributos do Trabalho

Na realização do projeto, foi avaliado o comportamento eletroquímico de uma grande variedade de materiais para aplicação em desionização capacitiva. Não foram apenas testados materiais de carbono comerciais, mas também materiais de carbono nanoestruturados com química superficial ajustada. Nos materiais comerciais estudados, incluíram-se: carvões ativados (RX3, Supra50 e GAC, da Norit®), nanotubos de carbono de parede múltipla (Nanocyl®) e xerogéis de carbono (fornecidos pela empresa Xerolutions S.L., para uso específico neste projeto). As propriedades superficiais dos nanotubos comerciais foram, previamente ao presente trabalho, modificadas no Laboratório de Catálise e Materiais. O protótipo de CDI foi desenvolvido pela Bosch Termotecnologia, tal como as células eletroquímicas que o constituem.

Apesar de os materiais me terem sido disponibilizados, participei ativamente na sua caracterização físico-química, realizando, inclusivamente, a caracterização textural dos carvões ativados, a caracterização superficial de alguns dos materiais e os testes de ângulo de contacto. Tanto a caracterização eletroquímica das amostras como as experiências no protótipo de CDI foram integralmente executadas por mim.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação está estruturada por capítulos e subcapítulos, sendo cinco os primeiros. O primeiro capítulo, no qual se inclui este subcapítulo, apresenta ao leitor a motivação do projeto, bem como o seu enquadramento como aplicação da tecnologia que o fundamenta. No capítulo seguinte, “Estado da Arte”, é descrito o panorama atual da área de estudo, tendo também em atenção o que tem vindo a ser executado no seu âmbito, permitindo a compreensão do problema e do surgimento do projeto. Ainda neste capítulo, é apresentado um levantamento dos materiais atualmente utilizados para este fim, nomeadamente dos que foram escolhidos para o projeto, e uma breve introdução aos fenómenos eletroquímicos nos quais se baseia. O terceiro capítulo designa-se de “Materiais e Métodos” e compreende a descrição dos procedimentos usados na preparação e caracterização dos materiais estudados e dos equipamentos utilizados para tal, assim como na avaliação do seu desempenho. No capítulo “Resultados e Discussão”, o quarto desta dissertação, são revelados e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, no último capítulo, “Conclusões e Trabalhos Futuros”, encontram-se as conclusões obtidas pela execução deste projeto, às quais se acrescentam sugestões de outras abordagens ao processo, que possam permitir a continuação e otimização do estudo em causa.

1.5 Objetivos da Tese

Os processos atualmente utilizados para o amaciamento da água apresentam diversas desvantagens relativamente à CDI, o que pode permitir que esta se torne, a curto prazo, na principal técnica utilizada para este fim. Desta forma, o objetivo principal desta dissertação será o estudo preliminar do desempenho de diferentes materiais de carbono na desionização capacitiva, para aplicação em amaciamento. Pretende-se, assim, estudar materiais com diferentes texturas e químicas superficiais, de modo a averiguar quais as características que favorecem a adsorção dos iões estudados. Para tal, será necessária a sua preparação e o estudo da sua porosidade, química superficial e capacidade de adsorção, através de caracterização e análise físico-química e eletroquímica. Procura-se, ainda, apurar quais destes materiais teriam melhor desempenho em aplicação real e industrial, uma vez que se pretende explorar a possibilidade de incorporar esta tecnologia em produtos da empresa Bosch Termotecnologia. Por fim, um aumento do conhecimento no que diz respeito aos fenómenos de eletroadsorção que ocorrem no processo em causa e para esta aplicação e, mais precisamente, à relação entre as propriedades físico-químicas dos materiais e o seu desempenho como elétrodos de CDI, é, também, um ponto que se pretende atingir com a execução deste projeto. É de realçar a importância deste último objetivo, uma vez que, até à data, não há registo de nenhum estudo que forneça um conhecimento profundo desta relação.

2 Contexto e Estado da Arte

Sendo a água um recurso indispensável à vida humana, a sua carência é um dos problemas mais sérios que a sociedade atual enfrenta. Esta carência pode ainda ser acentuada nos próximos anos, com o crescimento populacional e o consequente aumento da necessidade deste recurso para fins industriais, agrícolas e domésticos. O desenvolvimento de processos de tratamento de água para consumo ou de processo é, por esta razão, um tema emergente na sociedade atual, tendo surgido vários processos que, apesar da sua rápida implementação a nível industrial, geraram efeitos ambientais e energéticos nocivos e elevados encargos económicos [7, 8]. Face às desvantagens associadas a estes processos, foi estudada a utilização de princípios eletroquímicos para o desenvolvimento de um processo que, sendo economicamente mais viável e apresentando melhores resultados, poderá vir a estabelecer-se como uma alternativa concreta - a desionização capacitiva.

O maior desenvolvimento do processo de desionização capacitiva está, como anteriormente referido, direcionado para a dessalinização da água do mar, havendo um grande nível de conhecimento nesta área. No entanto, a sua aplicação pode passar por outras áreas, tais como o tratamento de águas residuais [5] e o amaciamento da água [3]. É nesta última que se centra este projeto, que passará pelo estudo desta tecnologia na remoção seletiva dos iões de magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) da água da torneira.

Atualmente, vários tipos de materiais e diversas condições processuais são estudados, com vista a otimizar o processo. Uma grande parte da investigação realizada nesta tecnologia assenta na utilização de materiais de carbono como material de eletrodo, onde a sua natureza, propriedades texturais e química superficial são objetos de estudo, de forma a encontrar as características físico-químicas que favorecem o seu desempenho como eletrodos de CDI. Assim, há registo de uma miríade de materiais testados, sendo os carvões ativados, nanotubos de carbono, aerogéis e grafeno os mais comumente selecionados [9].

2.1 Desmineralização da água

A desmineralização da água está, nos dias de hoje, associada a uma série de processos e tecnologias, que permitem a remoção de uma grande variedade de iões por métodos diversos [8]. A sua aplicação centra-se maioritariamente na dessalinização da água, que consiste na remoção dos iões Na^+ e Cl^- de águas salinas [5], sendo também utilizada para a eliminação de iões tóxicos de metais pesados - tais como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} ou Hg^{2+} - de águas residuais

[10] e para a diminuição da dureza da água por remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em águas de processo ou para consumo humano [3].

Ao longo das últimas décadas, surgiram processos com o propósito de dessalinização de água, motivados pela necessidade de colmatar a privação deste bem essencial, que se verifica em determinados países. Destes, destacam-se os processos de evaporação - que foram evoluindo ao longo dos anos, dando origem a tecnologias mais complexas, como a evaporação *flash* ou as destilações por múltiplo efeito e múltiplas etapas - e os processos membranares - de exemplo a eletrodialise, a osmose reversa, a permuta iónica e a nanofiltração [11-13]. Também as técnicas de remoção de metais pesados da água foram sendo desenvolvidas, havendo uma maior incidência de utilização de tecnologias de adsorção, permuta iónica e osmose reversa [14-16]. Por fim, entre os processos que são usualmente utilizados para amaciamento da água estão a permuta iónica, a nanofiltração, a osmose reversa e sistemas eletromembranares como eletrodialise e desionização eléctrica reversa [2, 17-19].

Apesar da sua forte implementação a nível laboratorial e industrial, as tecnologias referidas apresentam várias desvantagens. A poluição gerada, o elevado consumo energético, os custos associados à manutenção e a impossibilidade de tratamento de elevadas quantidades de água são alguns dos problemas que reforçam a necessidade da criação de uma alternativa viável para os processos existentes [8]. Alguns destes métodos implicam, ainda, a utilização de substâncias químicas prejudiciais à saúde humana, nomeadamente para aplicação em amaciamento da água, como meio de forçar a libertação do calcário encrustado nas tubagens ou de provocar a inibição do seu crescimento [2, 3].

Como forma de evitar as desvantagens dos métodos existentes, surgiu a desionização capacitiva, um novo método de tratamento de águas, que se destaca sobretudo por ser um processo mais económico e menos prejudicial para o ambiente [5]. Contrariamente aos processos alternativos, não requer pressões elevadas, o que permite um menor custo associado a equipamentos, como bombas e tubagens. Outro fator que possibilita a redução de custos é a gama reduzida de potencial a que opera, que se traduz em gastos energéticos pouco significativos, fator este que também se reflete como uma melhoria de segurança. Estudos indicam, inclusivamente, que nenhum outro processo consome tão pouca energia como a desionização capacitiva [20]. No campo ambiental, além de não gerar poluição, não utiliza produtos químicos e pode ser alimentado a energia solar. No geral, é um processo simples e de fácil operação, com boa eficiência económica e necessidades reduzidas de manutenção. De uma forma mais particular, é adequado para o tratamento da água da torneira, uma vez que o seu funcionamento a baixas concentrações é viável [4, 21, 22]. Por estes motivos, a desionização capacitiva adquiriu um papel de relevo nos últimos anos, tendo-se tornado numa tecnologia de interesse, no que diz respeito ao tratamento de águas.

2.1.1 Desionização capacitiva

A desionização capacitiva, mais conhecida por CDI (*Capacitive Deionization*), é, na sua essência, um método eletroquímico para remoção de íons de soluções aquosas [5]. Este processo surgiu na década de 1960, pelas mãos de Caudle *et al* [23], como uma tecnologia de remoção do sal da água, pela aplicação de uma carga em elétrodos criados a partir de carvão ativado, em modo contínuo. Alguns anos mais tarde, Johnson *et al* [24] propuseram a adição de um mecanismo de regeneração dos materiais de elétrodo ao processo inicialmente criado, completando a base do que viria a ser o processo que se conhece hoje.

Assim, a partir da aplicação de uma carga, elétrodos de elevada área superficial são utilizados para adsorver os íons que se encontram na solução, através da formação da chamada dupla camada elétrica, ou EDL (*Electrical Double Layer*). Esta forma-se na interface entre a solução e a superfície do elétrodo do seguinte modo: devido à polarização dos elétrodos, uma camada de íons positivos é adsorvida na superfície do elétrodo com carga negativa (cátodo), e, de forma similar, a superfície do elétrodo com carga positiva (ânodo) alberga os íons negativos; subsequentemente, a formação desta primeira camada provoca a atração de íons de carga oposta pelos íons que a compõem, originando uma segunda camada contígua [9]. O processo em questão inclui também uma etapa de regeneração, na qual, por inversão das cargas aplicadas, os íons adsorvidos pelos elétrodos - nessa fase, saturados - são libertados, criando uma corrente de purga. Esta pode, também, ser induzida pela aplicação de uma carga nula nos elétrodos, que também potencia a libertação dos íons. Como resultado, os elétrodos ficam regenerados e disponíveis para uma nova fase de adsorção [4, 25]. Os fenómenos referidos são ilustrados na Figura 1.

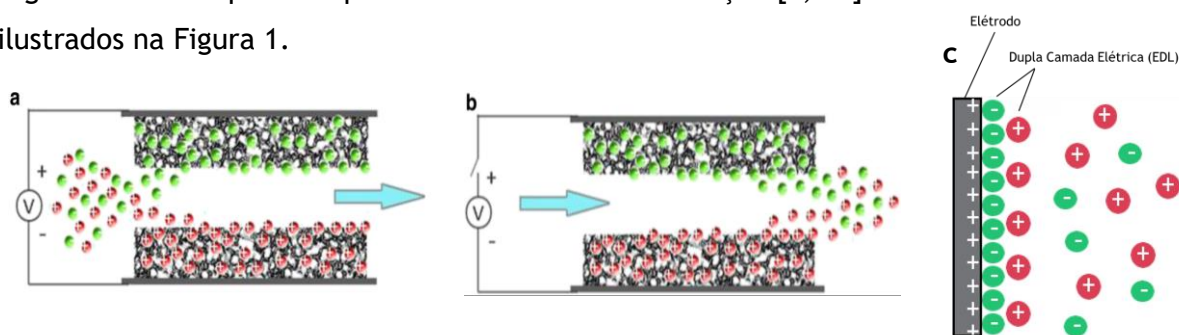


Figura 1 - Representação esquemática das fases de adsorção (a) e dessorção (b) e da formação da EDL (c). Adaptado de [9].

O fator determinante no rendimento deste processo é o material utilizado como elétrodo e depende das suas propriedades de química superficial e da estrutura e do tamanho dos seus poros. No entanto, a capacidade de adsorção do elétrodo não depende só das características do material utilizado, mas também de fatores inerentes à solução a tratar - como o pH e a concentração inicial -, do tipo e tamanho dos íons-alvo contidos na mesma e das condições de operação - como o potencial aplicado, a temperatura e o caudal empregue [4, 9, 26].

Estudos deste processo realizados com NaCl foram revistos por Oren [5], sendo o seu objetivo a remoção dos íons Na^+ e Cl^- . Contudo, a sua utilização para o amaciamento da água, que surgiu como resposta às desvantagens associadas aos processos atualmente estabelecidos para este fim, tem começado a ser estudada nos últimos anos. Nesta aplicação, as condições de operação são distintas, pois, sendo Mg^{2+} e Ca^{2+} os íões-alvo, as soluções a tratar e os elétrodos a utilizar serão diferentes.

Desta forma, comparativamente ao processo de dessalinização, no qual a tecnologia CDI está já bastante desenvolvida, o amaciamento da água implica uma seletividade do material para íões diferentes. Hou e Huang [27] e Avraham *et al* [28] estudaram este aspeto, salientando a necessidade da utilização de diferentes materiais de eletrodo, com um maior tamanho de poros e com químicas superficiais seletivas aos íões divalentes, que, por sua vez, apresentam diferentes tamanhos e afinidades. O conhecimento adquirido pelos estudos que atualmente dominam a atmosfera científica apenas fornece indicações sobre os parâmetros e materiais que podem ser utilizados em dessalinização, sendo, ainda, escasso o conhecimento relativo à sua aplicação para amaciamento. Em resultado, no que diz respeito à eficiência do processo, a investigação não se deve focar apenas na quantidade de íões que o material escolhido consegue adsorver, mas também na sua seletividade para os íões que se pretende remover da solução.

Nos tempos iniciais desta tecnologia, com os estudos de Johnson *et al* [24], observou-se que íões divalentes seriam mais facilmente adsorvidos na superfície de elétrodos de carbono, relativamente a íões monovalentes. Mais tarde, com o desenvolvimento do processo, provou-se que este facto depende da estrutura e tamanho dos poros do material de eletrodo, podendo este favorecer a adsorção de íões mono ou divalentes. Estudos levados a cabo por Seo *et al* [3] permitiram concluir que fibras de carvão ativado demonstram uma maior adsorção para íões de Na^+ , comparativamente a Mg^{2+} e Ca^{2+} , quando estes estão isolados; no entanto, quando todos estes se encontram na mesma solução, tal como acontece na água da torneira, a adsorção seletiva privilegia a adsorção dos íões divalentes, Mg^{2+} e Ca^{2+} [4]. Também Mossad e Zou [8] reportam testes em carvões ativados que provam que a seletividade deste material é maior para os íões de Ca^{2+} e Mg^{2+} do que para Na^+ , apresentando maior eficiência de remoção no caso de íões com maior valência.

Na CDI, podem associar-se várias causas à variação da concentração dos íões-alvo na solução a tratar, sendo a eletroadsorção física - devida à formação da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo - o principal objeto de estudo, na maioria dos trabalhos existentes. No entanto, a eletroadsorção química tem também uma elevada importância, ocorrendo devido a fenómenos farádicos de mudança do estado eletrónico das espécies presentes na superfície do eletrodo. Nestes últimos, devido à aplicação de uma diferença de potencial, os grupos funcionais da superfície do eletrodo podem ficar carregados negativamente e formar com os

iões de Mg^{2+} e Ca^{2+} determinadas interações, tais como eletroestáticas ou de complexação. Enquanto que a eletroadsorção física depende essencialmente das propriedades texturais dos elétrodos, a eletroadsorção química relaciona-se com a química superficial dos mesmos.

Porém, outros fenómenos farádicos podem ocorrer na superfície dos elétrodos de CDI, causando uma série de reações secundárias não desejáveis, sendo estas: reações de redução de oxigénio (ORR, do inglês *Oxygen Reduction Reaction*), por parte dos elétrodos de carbono com o oxigénio presente no eletrólito, para formação de H_2O ; reações pseudo-capacitivas de armazenamento de energia, nas quais os prótons presentes na solução podem reagir com as espécies reduzidas, competitivamente aos iões que se pretende adsorver; e reações *redox*, caso os próprios iões Mg^{2+} e Ca^{2+} mudem de estado eletrónico, impedindo a sua adsorção [28]. Mecanismos como os referidos podem prejudicar o rendimento dos materiais de eletrodo, sendo um fator a ter em conta na aplicação da CDI na remoção de iões metálicos.

Com o estudo da CDI e a procura de formas de a tornar mais eficaz, surgiram novas variantes ao processo, como a inclusão de sistemas adicionais, casos da MCDI (*Membrane Capacitive Deionization*) [29, 30] e da HCDI (*Hybrid Capacitive Deionization*) [31] - nos quais são utilizadas membranas e baterias, respetivamente -, o desenvolvimento de diferentes modos de aplicação dos elétrodos, como os elétrodos de fluxo [30, 32] ou os elétrodos de fio [33], ou a sua alteração com vista ao aproveitamento de energia [34-36].

A principal questão limitante dos avanços desta tecnologia relaciona-se com resultados de eficiência reduzidos, que impedem a sua implementação a nível industrial. As aplicações efetivas desta tecnologia cingiram-se a testes de protótipos e a dispositivos portáteis de pequenas dimensões [37, 38]. Apesar de não ser o tratamento para o qual existe mais conhecimento, estes últimos projetos centraram-se em amaciamento e tratamento de águas residuais, nos quais se registou a ocorrência de problemas como a reprodutibilidade, o tempo de vida dos elétrodos e a obstrução e conspurcação dos dispositivos. No entanto, os testes realizados têm permitido obter eficiências de remoção cada vez maiores ao longo dos anos, justificando a constante investigação deste processo [39].

2.2 Célula eletroquímica

Diversos tipos de células de eletroadsorção podem ser utilizados em CDI, variando relativamente ao modo de funcionamento, ao formato e à configuração. Porada *et al* [32] fizeram o levantamento dos modos de funcionamento utilizados, sendo os mais recorrentes os modos *flow-by* e *flow-through*. No modo *flow-by*, que será o modo de funcionamento aplicado na célula real testada, os elétrodos utilizados têm, tipicamente, uma forma quadrada [6]. Sistemas mais avançados podem conter múltiplos pares de elétrodos, empilhados de forma a

que a água tratada passe sequencialmente por cada um deles, permitindo atingir maiores capacidades de remoção [3].

De uma forma geral, no que diz respeito à configuração, as células podem ser classificadas como de dois ou três elétrodos. A segunda, que não se define como uma aplicação real do processo, mas como um método de avaliação das propriedades eletroquímicas dos materiais, permite realizar um estudo preliminar face à sua aplicação numa célula real, de dois elétrodos. Esta última encontra-se esquematizada na Figura 2. É a genuína célula de CDI, funciona em fluxo contínuo e permite medir a capacidade de eletroadsorção do material de eletrodo, pela quantidade de iões adsorvida.

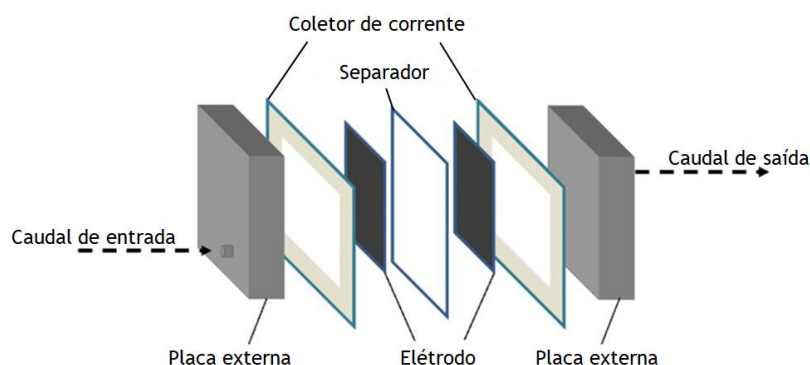


Figura 2 - Representação esquemática de uma célula real. Adaptado de [3].

De forma geral, a célula é constituída por quatro componentes: os elétrodos, o separador, o coletor de corrente e a solução a tratar. É, essencialmente, relativamente ao primeiro que diferem as duas configurações - na célula de três elétrodos são incluídos um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo, sendo o primeiro o objeto de teste, enquanto que na célula de dois elétrodos o eletrodo de referência não está presente e tanto o eletrodo de trabalho como o contra-eletrodo são considerados materiais ativos no processo [6].

Em ambas as configurações, o separador é colocado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, a fim de impedir o curto-circuito que se daria, caso estes entrassem em contacto. Geralmente, é escolhido um material de origem celulósica, havendo igualmente registos de utilização de fibra de vidro para este efeito [25]. Por sua vez, o coletor de corrente tem como função a condução da corrente aplicada a cada um dos elétrodos. A folha de grafite é a escolha mais comum para este componente, porém, materiais como os metais são, também, uma boa escolha, devido às suas propriedades condutoras.

Relativamente à solução a tratar, enquanto que numa célula real de dois elétrodos será água - quer seja da torneira, do mar ou residual -, numa célula de três elétrodos a sua natureza depende da aplicação para a qual se realiza o estudo eletroquímico, tendo a designação de eletrólito e sendo de carácter sintético. Nos estudos decorridos nos últimos anos, para que os

resultados sejam mais concretos e adaptados ao seu propósito final, o eletrólito pode ser NaCl, no caso da dessalinização, sais de metais pesados, no caso do tratamento de águas residuais, ou compostos que contenham iões como Mg^{2+} e Ca^{2+} (como $MgSO_4$ ou $CaCl_2$) para tratamentos de amaciamento. Há também registo de estudos em que se utilizam outros tipos de soluções, contendo vários iões, nos quais se avalia a seletividade, como os realizados por Seo *et al* [3] e Hou e Huang [27].

Os elétrodos completam os componentes da célula eletroquímica, sendo importante referir que o eléctrodo de trabalho é o elemento com maior influência no funcionamento da célula eletroquímica e, por essa razão, objeto de revisão do capítulo contíguo. Para o eléctrodo de referência, apenas presente nas células de três elétrodos, é comum o uso de elétrodos de prata/cloreto de prata ou mercúrio/óxido de mercúrio. Este eléctrodo, por manter um potencial constante, conhecido e independente da composição da solução em que se encontra, permite obter o potencial que se pretende medir. Por fim, a escolha do contra-eléctrodo depende da configuração da célula. No caso das células de três elétrodos, a escolha do contra-eléctrodo recai, habitualmente, sobre platina ou um material de carbono que possua uma elevada área superficial. Numa célula de dois elétrodos, estes podem ser simétricos - o contra-eléctrodo é feito do mesmo material que o eléctrodo de trabalho, na mesma quantidade - ou assimétricos - constituídos por um material diferente. Nos últimos anos, as células assimétricas têm sido base de muitos estudos, uma vez que possibilitam a otimização não só da adsorção dos iões-alvo, como também dos contra-iões, podendo, assim, elevar a sua eficiência. Para além disto, a utilização de materiais diferentes como ânodo e cátodo permite a ampliação do potencial de operação da célula e, consequentemente, da quantidade de iões removidos [21, 26].

2.3 Materiais de eléctrodo para dispositivos CDI

No processo de desmineralização da água baseado em métodos eletroquímicos, o tipo de material a partir do qual são feitos os elétrodos é um fator determinante. Geralmente, a escolha recai sobre materiais de carbono, registando-se a sua primeira utilização para este fim em 1961 [4, 9]. Para que um determinado material possa ser utilizado como eléctrodo, deve apresentar determinadas características, nomeadamente área superficial específica e condutividade elevadas, rápida resposta na fase de dessorção, baixa propensão para obstrução dos poros e uma boa capacidade de tolerar alterações de voltagem frequentes; deve, ainda, apresentar uma elevada estabilidade eletroquímica, para um intervalo alargado de pH e na presença de oxidantes. Por se enquadrar neste perfil, a aplicação de materiais de carbono em elétrodos para CDI é promissora [5].

Diversos materiais de carbono foram já utilizados como elétrodo no processo de CDI [9], sendo aqueles que obtiveram mais destaque carvões ativados, nanotubos de carbono, grafeno, géis de carbono (como aerogéis ou xerogéis) e carbonos mesoporosos hierarquicamente ordenados (HOMCs). Apesar de todos serem materiais de carbono, estes materiais possuem características distintas, que estimulam diferentes respostas no processo, reforçando a necessidade do surgimento de parâmetros de avaliação do seu desempenho, como a sua eficiência ou a quantidade de iões adsorvida.

Uma vez que a adsorção dos iões presentes na água depende, entre outros fatores, do tamanho e geometria dos poros do material do elétrodo, foram selecionados alguns destes materiais, com vista a encontrar as características texturais que a favorecessem [40]. A microporosidade é um fator importante para o desempenho da CDI, sobretudo pelo facto de os microporos serem responsáveis pelos fenómenos de adsorção. A elevada área superficial que estes facultam aos materiais é, também, um fator relevante na sua capacidade de adsorção, salientado por Oren [5]. No entanto, uma elevada microporosidade apresenta limitações. É de notar a pertinência do tamanho dos microporos face à dimensão dos iões a adsorver, uma vez que a entrada dos mesmos tem de ser possível, para a formação da EDL, o que significa que o tamanho dos iões a adsorver determina o tamanho mínimo dos poros do material de elétrodo [9, 41]. Enterría e Figueiredo [40] destacaram as limitações ocorridas no processo de adsorção quando a dimensão dos poros e dos iões se aproximam, verificando que a existência de mesoporos favorece a difusão dos iões até aos microporos, bem como aumenta a área de superfície do material.

Por outro lado, acredita-se que a presença de grupos funcionais na superfície de materiais de carbono influencie positivamente o seu desempenho em CDI, acrescentando aos focos de estudo a química superficial. Esta pode ser estudada através da incorporação de heteroátomos nos materiais de carbono, que influenciam a sua seletividade para com os iões-alvo. Esta será determinada pela forma como estes interagem com os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais [8]. Por exemplo, sabe-se que iões divalentes têm tendência para formar quelatos com compostos como a bipyridina ou o ácido quinolínico [42] ou que complexos de fósforo com iões de Mg^{2+} ou Ca^{2+} têm um papel essencial no transporte de proteínas [43]. Assim, a aplicação desta técnica em materiais de carbono não microporosos permitirá investigar o efeito dos grupos funcionais incorporados nas suas propriedades e, conseqüentemente, na sua capacidade de eletroadsorção.

Jia e Zhang [9] defendem que o desenvolvimento de materiais de elétrodo mais eficientes é a chave para a evolução desta técnica, sendo este o ponto central em que se baseia o projeto que originou a presente dissertação.

2.3.1 Carvões ativados

Os carvões ativados são dos materiais mais associados à CDI e são maioritariamente produzidos pela pirólise de materiais que são fontes de carbono, como conchas de animais ou madeira, na presença de um agente ativante. O processo de ativação utilizado pode ser físico ou químico, tendo Jia e Zhang [9] documentado a sua distinção.

Além de terem sido o material de eletrodo escolhido para a primeira experiência em CDI, os carvões ativados são os mais frequentemente usados, principalmente por serem um material barato. Na maioria das vezes, a sua aplicação como eletrodo está ainda associada ao uso de um ligante - de natureza polimérica, habitualmente - e de um aditivo condutor - grafite ou *carbon black* - para aumentar a sua condutividade [4, 44, 45].

Contudo, a sua abundante utilização permitiu verificar que a elevada área superficial que o caracteriza permite a obtenção de excelentes resultados. A área superficial é, assim, um fator determinante, sendo, geralmente, os materiais com maior área aqueles que apresentam maior capacidade de remoção de iões metálicos [22]. Contudo, nem sempre a área superficial destes materiais é totalmente acessível, o que pode comprometer o seu rendimento, devido a limitações difusionais; este aspeto potenciou, nos últimos anos, uma intensa investigação no desenvolvimento de materiais mesoporosos para a substituição de materiais de eletrodo unicamente microporosos, pormenorizadamente ilustrada por Enterría e Figueiredo [40].

Por ser mais utilizado, é também aquele que apresenta um maior volume de estudos sobre o tipo de características que proporcionam uma melhor eficiência do processo, nomeadamente a estrutura e o tamanho dos poros e o tipo e a quantidade de ligante usado, e sobre as condições de operação da CDI, quando o eletrodo é um carvão ativado [8]. Choi [45] estudou a influência do tipo de porosidade de carvões ativados no transporte de iões, concluindo que a otimização das propriedades texturais destes materiais de carbono é determinante na procura de materiais mais eficientes para a CDI [46]. Biesheuvel [47] evidencia, além disso, o benefício da existência de alguns grupos funcionais na sua superfície - nomeadamente, de ácidos carboxílicos e fenóis - aliada às elevadas áreas de superfície que os caracterizam.

Sans Palacios [25] estudou diferentes carvões ativados para dessalinização e concluiu que uma área superficial mais elevada, combinada com a existência de uma maior quantidade de mesoporos, permitia obter resultados mais favoráveis. Contudo, esta tendência não ocorre apenas em processos de dessalinização, tendo sido observada também por Seo *et al* [3] para amaciamento da água, pela comparação de fibras com compósitos de carvão ativado. Os primeiros apresentavam valores de área superficial ($1810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de mesoporos ($461 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mais elevados, tendo demonstrado melhores resultados. Neste estudo, o valor de capacitância conseguido com a menor velocidade de varrimento (1 mV s^{-1}) foi de $41,5 \text{ F g}^{-1}$.

2.3.2 Xerogéis de carbono

Huang *et al* [4] salientaram a importância da presença de mesoporos na estrutura dos materiais de carbono, pois permitem criar canais de difusão dos íons até aos microporos, onde a adsorção é significativa, diminuindo as limitações de transferência de massa nestes últimos. Por esta razão, testar materiais como os géis de carbono - porosos, nos quais é possível controlar o tamanho de poro - permite o processamento de moléculas de maiores dimensões, evitando as limitações difusionais associadas aos materiais anteriormente referidos e proporcionando uma análise da influência da variação do tamanho de mesoporos num material de eletrodo [40].

Estes materiais são preparados através do método sol-gel, pela polimerização de hidroxibenzenos com aldeídos, seguida de processos de secagem e carbonização. Por permitir o controlo das propriedades do material criado, esta técnica é tema de uma elevada quantidade de estudos, desde o seu desenvolvimento, em 1989, por Pekala [48]. Dependendo da natureza do precursor, das condições de gelificação e do método de secagem, diferentes tipos de materiais de carbono podem ser sintetizados. O grande interesse neste método deve-se, então, à possibilidade de seleção das propriedades do material final, como a textura, a estrutura ou até a composição, através do controlo das condições de síntese. O parâmetro mais determinante será o pH da solução inicial, apurado por Lin e Ritter [41] e Job *et al* [49] como tendo influência direta no tamanho de poro. No entanto, foi já provado o efeito de outros parâmetros, como a temperatura de carbonização ou o tempo de reação, nas propriedades do gel sintetizado [50].

O passo de secagem, por sua vez, determina o tipo de gel que resultará do processo, sendo essencial para que a estrutura do material não colapse. Os aerogéis, associados à secagem hipercrítica, são, dentro dos géis de carbono, os mais conhecidos e utilizados, tanto para aplicação em CDI, como para outras aplicações eletroquímicas ou catalíticas. No entanto, os xerogéis podem ser obtidos com uma boa preservação dos poros, por secagem por evaporação, com um controlo rigoroso de temperatura, humidade e velocidade de secagem, e escolha apropriada de solvente [40]. A sua utilização não implica o funcionamento a pressões elevadas e surge como uma solução mais facilmente ajustável a nível industrial, eliminando as desvantagens de cariz económico e de segurança, geralmente associadas aos aerogéis [49].

Não há registo de estudos de CDI realizados com xerogéis de carbono para amaciamento, apenas para dessalinização. Um exemplo destes estudos é o de Landon *et al* [51], no qual se obteve uma capacidade de adsorção de $3,5 \text{ mg g}_{\text{eletrodo}}^{-1}$ utilizando estes materiais como eletrodos, a um potencial de trabalho de 1,2 V.

2.3.3 Nanotubos de carbono

Para que se possa discutir a natureza e as propriedades dos nanotubos de carbono, é essencial introduzir o conceito de grafeno, que se define como uma folha de grafite formada por átomos de carbono organizados num padrão hexagonal; por sua vez, um nanotubo de carbono - normalmente referido como CNT, do inglês *carbon nanotubes* - é uma folha de grafeno enrolada cilindricamente. Nos últimos anos, este material está associado a numerosas aplicações científicas, graças às suas propriedades estruturais, mecânicas e elétricas. Das propriedades que habilitam os CNT para o seu uso como eletrodo, destacam-se a sua estrutura uniforme, uma superfície altamente acessível e uma elevada condutividade, propriedades estas que são herdadas do grafeno e favorecem a formação de EDLs em processos de CDI [9, 52].

Até à data, os testes realizados com CNT focam-se, na sua maioria, na aplicação destes processos para a remoção dos iões Na^+ e Cl^- , presentes em soluções de NaCl, sendo exemplo os estudos de Dai *et al* [53] e Villar *et al* [54]. Devido à sua eficiente capacidade de remoção destes iões, do seu desempenho promissor como eletrodo surge a possibilidade da sua utilização em outros tipos de soluções.

Como são materiais com uma estrutura não microporosa, nas últimas décadas, os CNT estiveram associados ao estudo da química superficial do carbono, oferecendo a possibilidade de o levar a cabo, sem a influência da microporosidade e da consequente contribuição capacitiva [55]. Enterría e Figueiredo [40] reportaram a possibilidade de incorporar heteroátomos, como oxigénio, azoto, enxofre, boro e fósforo, em materiais de carbono, com o objetivo de melhorar as capacidades eletrónicas destes materiais, viabilizando, ainda, a avaliação das características que estes lhe conferem e a sua comparação. Nos CNT, o tratamento que permite esta incorporação pode ser feito durante a sua síntese ou posteriormente à síntese do material original, sendo a última estratégia a mais utilizada [55]. Com esta funcionalização, pretende-se um aumento da capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono, pela melhoria que se verifica na transferência de eletrões na superfície ou pela modulação das suas propriedades ácido/base. No entanto, pode ser aplicada em outros materiais de carbono, como os carvões ativados [40] e os aerogéis [56].

Um dos processos de funcionalização mais utilizados em nanotubos de carbono é a oxidação, uma vez que o carbono se pode combinar com o oxigénio de várias formas, originando vários grupos funcionais e permitindo gerar diversas funcionalidades. O tipo de grupos oxigenados com que o material de eletrodo fica funcionalizado pode ser ajustado consoante o tratamento térmico a que é sujeito, resultando em grupos carboxílicos, carbonilos, quinonas, fenóis, lactonas, anidridos ou éteres [40]. A oxidação pode ser feita em fase líquida ou gasosa, por tratamento com agentes oxidantes, dependendo o material final não só da temperatura à qual é aplicado o tratamento, mas também da sua duração, do método usado e da concentração

e quantidade do oxidante escolhido [55]. Figueiredo *et al* [57] estudaram estes fatores, para avaliar a influência de cada um deles no material originado pelo tratamento. Concluíram que, apesar de alcançarem uma introdução do heteroátomo de oxigénio mais eficaz, tratamentos em fase gasosa são demasiado agressivos para a textura do material de carbono, impossibilitando a sua preservação. Verificaram, no entanto, que um tratamento em fase líquida com ácido nítrico (HNO_3) é, também, eficaz na introdução do heteroátomo, promovendo o aumento dos grupos carboxílicos no material. Por esta razão, este último é o processo de oxidação mais comumente utilizado, sendo a sua superioridade realçada por Gerber *et al* [58].

Existem outros heteroátomos que têm afinidade com a estrutura gráfica dos CNT, por esta conter átomos de carbono insaturados nos extremos das camadas de grafeno e defeitos no seu plano basal, apresentando uma elevada reatividade da sua superfície com átomos como o azoto e o enxofre. Desta forma, é possível a incorporação de diferentes funcionalidades nessas mesmas camadas [55]. Apesar de mais recente e menos abundante, a investigação da incorporação do fósforo em materiais porosos de carbono tem crescido nos últimos anos, pela possibilidade da formação de ligações com os átomos de carbono e, também, de oxigénio, originando grupos como os fosfatos e os fosfonatos [40]. Enterría *et al* [59] verificaram a formação do mesmo tipo de ligações como resultado da incorporação de boro na superfície ou na estrutura dos materiais de carbono. A funcionalização com heteroátomos diferentes do oxigénio pode ser feita com diversos precursores, sendo condição necessária que os mesmos sejam termicamente instáveis a temperaturas entre 200 °C e 600 °C, de forma a que os heteroátomos sejam incorporados na estrutura do carbono por tratamento térmico, em atmosfera inerte [40].

Há, ainda, outros fatores influenciados pela incorporação de heteroátomos na superfície dos materiais de carbono. Segundo estudos realizados por Jia e Zou [60], Aslan *et al* [61] e Chen *et al* [62] em diversos materiais de carbono, a funcionalidade criada altera a molhabilidade do material de carbono, podendo uma maior hidrofiliidade resultar numa melhor capacidade de adsorção, por resultar numa maior afinidade com a solução aquosa. Esta relação foi também verificada em carvões ativados por Gao *et al* [63] que, em três amostras diferentes, obtiveram a melhor capacidade com aquela que demonstrou ter maior hidrofiliidade.

Tal como no caso dos xerogéis, não há registo de estudos de CDI com CNT para amaciamento da água, apenas para dessalinização; não foi encontrado registo da utilização de CNT funcionalizados em CDI. As capacidades de adsorção de Na^+ conseguidas por Dai *et al* [53] com CNT foram da ordem dos 1-2 mg g_{elétrodo}⁻¹, para elétrodos com uma área reduzida mas uma massa elevada e um potencial de trabalho de 1,2 V.

3 Materiais e Métodos

Como referido previamente, o objetivo desta dissertação passou pelo estudo de novos materiais de eletrodo para o aumento da eficiência de remoção de íões de Ca^{+2} e Mg^{+2} em processos eletroquímicos de amaciamento da água. Com este fim, diferentes materiais comerciais e modificados foram caracterizados a nível eletroquímico e físico-químico, de modo a prever quais seriam os que apresentariam um melhor desempenho como material de eletrodo e relacionar a sua eficiência com as suas propriedades. Após a fase de caracterização, escolheram-se os materiais que se destacaram pelas propriedades e o desempenho eletroquímico mais favoráveis, para serem aplicados num protótipo de CDI desenvolvido pela Bosch Termotecnologia.

No presente capítulo, é realizada a descrição das técnicas, dos materiais e dos equipamentos necessários à preparação dos materiais de eletrodo, bem como de todos os testes que foram efetuados para os caracterizar e avaliar a sua eficiência na CDI.

3.1 Seleção e preparação dos materiais

3.1.1 Seleção dos materiais comerciais para avaliação do efeito da porosidade

Com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes propriedades texturais dos materiais no seu desempenho como eletrodos de CDI, nomeadamente a área superficial e o tamanho e a quantidade de microporos/mesoporos, foram escolhidos os seguintes materiais comerciais:

i) Três carvões ativados por gaseificação com vapor de água: NORIT® GAC 1240 PLUS (GAC, granular), Norit® DLC Supra 50 (*Supra50*, em pó) e NORIT® RX 3 EXTRA (*RX3*, extrudado). Estes carvões de natureza essencialmente microporosa apresentam diferentes áreas superficiais e quantidades de micro-mesoporos estreitos.

ii) Diferentes xerogéis de carbono (CX, de *Carbon Xerogels*) foram escolhidos com o objetivo de avaliar a influência da mesoporosidade do material de carbono na capacidade de adsorção do eletrodo. Escolheram-se xerogéis com diferentes tamanhos de mesoporos - 5, 20 e 50 nm (CX5, CX20 e CX50, respetivamente) -, preparados, para isso, a um pH entre 5,45 e 7,35 [40], para avaliar a sua influência na adsorção dos íões. Incluiu-se, além destes, uma amostra com macroporos de 100 nm (CX100), de forma a observar se o seu comportamento seria semelhante ao das amostras mesoporosas. Estes materiais foram preparados pela empresa Xerolutions S.L. (Espanha) e o processo de carbonização foi feito a 800 °C (N_2 , 100 cm³ min⁻¹, 1 h).

iii) Finalmente, pela sua natureza intrinsecamente não microporosa, foram também escolhidos nanotubos comerciais (CNT, Nanocyl® 3100 MWCNT-S), por forma a avaliar a influência da elevada área acessível destas nanoestruturas, conjuntamente com a ausência de microporos.

3.1.2 Preparação dos nanotubos de carbono funcionalizados para avaliação do efeito da química superficial

Como foi mencionado, os CNT foram funcionalizados para obter materiais com diferentes químicas superficiais. É de realçar que a presença de heteroátomos na superfície dos CNT influencia a sua capacidade de adsorção, que depende de fatores como a quantidade, natureza e distribuição. Por esta razão, definiu-se que iriam ser testados CNT funcionalizados com oxigénio, azoto, boro, fósforo e enxofre, de modo a avaliar a influência da natureza do heteroátomo introduzido e, eventualmente, do tipo de grupos funcionais presentes na superfície. Depois, isolando os CNT com heteroátomos de azoto, foi testada a influência da sua quantidade, através da funcionalização com precursores diferentes - melamina (CNT-N) e ureia (CNT-NU) - à mesma temperatura, o que permitiu introduzir diferentes quantidades de azoto na superfície dos CNT. Para avaliar a influência do tipo de grupos oxigenados, foi testada uma amostra oxidada com ácido nítrico (CNT-Ox) e outra tratada termicamente a 600 °C (CNT-O), de modo a ajustar a quantidade de oxigénio na sua superfície e remover seletivamente os grupos ácidos introduzidos na oxidação.

Para a síntese dos CNT funcionalizados, os nanotubos comerciais foram submetidos a diferentes tratamentos. No caso dos nanotubos funcionalizados com oxigénio, procedeu-se à oxidação em fase líquida dos CNT com HNO₃ 7 M durante 3 h, à temperatura de ebulição (CNT-Ox). Estes foram posteriormente submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de azoto, a 600 °C e com a duração de 1 h (CNT-O). No caso das restantes funcionalizações (CNT-N, CNT-NU, CNT-B, CNT-P e CNT-S), a preparação baseou-se num processo que inclui a moagem dos CNT juntamente com um precursor do heteroátomo que se pretende incorporar (azoto, boro, fósforo ou enxofre) num moinho de bolas (Retsch MM200), durante 4 h e a uma frequência de 15 vibrações s⁻¹, evitando, assim, o desperdício e o uso de solventes e maximizando a área de contato com o material a funcionalizar [64].

Após esta mistura mecânica, foi efetuado um tratamento térmico em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹, 1 h), com o objetivo de introduzir os grupos funcionais na estrutura do carvão, principalmente nas extremidades dos planos grafíticos. A temperatura do tratamento térmico foi escolhida considerando a temperatura à qual o precursor utilizado em cada processo de síntese se decompõe. Para a avaliação deste parâmetro, realizou-se uma Análise Termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*, TG) no equipamento Netzsch STA, de modelo 409PC. Nesta análise, a amostra de CNT foi aquecida em conjunto com os

precursores até 900 °C, a uma variação de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂. Na Tabela 1, apresentam-se a temperatura de decomposição de cada precursor e a temperatura à qual se realizou o tratamento térmico das amostras.

Tabela 1 - Especificações relativas aos tratamentos térmicos aplicados nas amostras

Designação	Amostra	Precursor utilizado	Intervalo de temperatura de decomposição do precursor (°C)	Temperatura do tratamento térmico aplicado (°C)
CNT	CNT originais		-	-
CNT-Ox	CNT com o heteroátomo O		-	-
CNT-O	CNT com o heteroátomo O		-	600
CNT-N	CNT com o heteroátomo N	Melamina (C ₃ H ₆ N ₆)	200 - 300	600
CNT-NU	CNT com o heteroátomo N	Ureia (CH ₄ N ₂ O)	100 - 300	600
CNT-B	CNT com o heteroátomo B	Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	80 - 240	200
CNT-P	CNT com o heteroátomo P	Fosfato de sódio monobásico (H ₂ NaO ₄ P)	160 - 230; 230 - 320	300
CNT-S	CNT com o heteroátomo S	Tiossulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	600 - 1000	900

3.2 Preparação dos elétrodos

Primeiramente, foi necessário preparar pastas de elétrodo derivadas dos materiais estudados, para serem colocadas na célula eletroquímica. A moagem no moinho de bolas provoca uma diminuição do tamanho de partícula dos materiais, aumentando assim a sua dispersão na fase sólida e permitindo formar pastas mais homogêneas e compactas [65] e, consequentemente, a obtenção de elétrodos com maior condutividade.

Como referido anteriormente, os nanotubos de carbono funcionalizados com os heteroátomos de azoto, boro, fósforo e enxofre passaram por este processo, como parte integrante do seu método de preparação [66] e, por isso, não foram sujeitos a moagem antes da preparação da pasta. Por sua vez, os nanotubos de carbono funcionalizados com o heteroátomo de oxigénio não foram moídos, nem durante o processo de preparação, nem previamente à preparação dos elétrodos, uma vez que o processo de oxidação que caracteriza a sua síntese tem um efeito agressivo nas partículas, deixando-os com uma morfologia semelhante aos restantes. Nos carvões ativados e nos xerogéis, uma vez que o tamanho inicial das suas partículas era demasiado elevado para permitir a sua preparação como elétrodo, foi feita uma moagem a 20 vibrações s⁻¹, durante 10 min, que se revelou o tempo suficiente para que o seu tamanho fosse o adequado. Em seguida, as amostras foram passadas por um peneiro granulométrico, com malha de abertura de 0,053 mm.

Após a obtenção de tamanhos de partícula adequados e homogêneos, compôs-se uma pasta constituída por 80% (em massa) do material de carbono e por 20% de um polímero ligante (PTFE, politetrafluoretileno, 60% em massa). No caso dos carvões ativados e dos xerogéis de carbono, utilizou-se também *carbon black* - um material de carbono denso e altamente condutor -, de forma a aumentar a sua condutividade, resultando numa proporção de 8:1:1 de material ativo, PTFE e *carbon black*, respetivamente. Os CNT, que já possuem uma condutividade inerente elevada, não necessitaram desta adição. O polímero ligante foi-se dispersando na fase sólida, utilizando etanol absoluto (99% pureza) e um almofariz.

Para a preparação dos elétrodos, 10 mg de cada pasta foram prensados num molde a 2,5 t, durante 15 s, de forma a obter elétrodos com área e massa semelhantes, resultando em películas circulares com 0,78 cm² de área. Estas foram colocadas em malha de aço inoxidável (67,77% Fe, 0,08% C; 0,04% P; 1,95% Mn; 0,50% Si; 0,03% S; 10,30% Ni; 17,65% Cr e 1,68% Mo em massa), também por meio da prensa, nas mesmas condições (ver Anexo 1). Todos os elétrodos preparados passaram por um processo de secagem a vácuo durante 2 h, seguido do seu acondicionamento no eletrólito por 48 h, para que o mesmo fosse incorporado nos poros do material de eletrodo, permitindo atingir o equilíbrio dinâmico e evitando a obtenção de ciclos iniciais não representativos do seu desempenho [67].

3.3 Célula eletroquímica

Foram testados dois tipos de configuração de células de eletroadsorção. O primeiro, composto por três elétrodos, tinha como principal objetivo a caracterização eletroquímica dos materiais estudados, para averiguar o comportamento destes como possíveis materiais de eletrodo. O segundo, de apenas dois elétrodos, representa um sistema real de eletroadsorção, em fluxo contínuo, no qual é possível avaliar a quantidade efetiva de iões adsorvida. Adicionalmente, após a caracterização em célula de três elétrodos, foi planeada e efetuada uma simulação de uma célula de dois elétrodos, em modo descontínuo, para análises eletroquímicas adicionais.

3.3.1 Montagem das diferentes células eletroquímicas

Para a construção da célula de três elétrodos foi necessária a preparação de um contra-elétrodo, cuja elaboração foi semelhante à dos elétrodos de trabalho. Uma vez que os aniões a adsorver são maiores que os catiões, a velocidade e a capacidade de adsorção são controladas pela adsorção dos aniões [4]. Para que o processo de adsorção não fosse limitado pela adsorção dos aniões no contra-elétrodo, optou-se por utilizar o carvão ativado Supra50, por ser o material com maior área superficial; aplicou-se uma maior quantidade da pasta produzida, mais precisamente, 25 mg. Dessa forma, o eletrodo limitante da capacidade da célula é sempre o

elétrodo de trabalho, onde são adsorvidos os íões objeto de estudo. Utilizou-se, também, um elétrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 1 M) para completar a célula eletroquímica. Nesta, o contra-elétrodo e o elétrodo de trabalho foram dispostos juntamente, separados por papel de celulose (*Whatman® qualitative filter paper, grade 1*) e posicionados em fios de platina, que atuam como coletores de corrente. Ilustrações da célula montada encontram-se no Anexo 2.

Para a simulação de célula de dois eléttodos, a montagem da célula foi idêntica à descrita para a célula de três eléttodos, contudo utilizou-se apenas o elétrodo de trabalho e o contra-elétrodo, que funciona simultaneamente como contra-elétrodo e como elétrodo de referência.

O eletrólito em que foram testadas ambas as células foi uma solução de MgSO_4 0,1 M, pretendendo-se avaliar a adsorção do íão Mg^{2+} nos eléttodos de carbono. De modo a simular aquilo que acontece numa situação real, em que se usa água da torneira como eletrólito, teve-se em conta que a solução deveria ter um pH semelhante e, portanto, aproximadamente neutro. Esta condição verificou-se, sendo este 6,3 a 25 °C, a temperatura à qual foram realizados os testes de caracterização eletroquímica.

3.4 Caracterização dos materiais de elétrodo

3.4.1 Caracterização físico-química

Para a obtenção das propriedades texturais dos materiais utilizados, procedeu-se à obtenção de isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 196 °C, recorrendo ao equipamento NOVA 4200e, da Quantachrome Instruments. Para tal, 100 mg de cada amostra foram introduzidos nas células adequadas ao equipamento, para se proceder à desgaseificação das amostras, para a remoção do ar dos seus poros. Os carvões ativados foram desgaseificados a 350 °C e os CNT a 150 °C, ambos durante 3 h. A área superficial específica, S_{BET} , foi calculada pelo método BET, na zona linear obtida entre as pressões relativas de 0,05 e 0,25. O volume de microporos, V_{micro} , e a área de mesoporos, S_{meso} , foram obtidos usando o método t. Para o volume total de poros, $V_{\text{P}/P_0=0.95}$, recorreu-se à quantidade de azoto adsorvida à pressão relativa de 0,95.

Para avaliar a composição de cada material de carbono, recorreu-se à Análise Elementar, pela qual se obtém a percentagem global dos elementos C, H, N e S, que foi levada a cabo num equipamento Vario MICRO Cube, da Elementar GmbH, no modo CHNS. A análise foi feita pela combustão das amostras a 1050 °C, sendo o cálculo feito por meio de três medidas independentes, face a um composto base. Por sua vez, a quantidade de oxigénio foi determinada pelo equipamento Rapid OXY Cube, do mesmo fabricante, onde se deu a pirólise das amostras a 1450 °C, procedendo-se ao mesmo cálculo.

Para avaliar a composição da superfície dos materiais, foram também realizadas análises de Espectroscopia de Fotoeletrões por Raio-X (ou XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num equipamento Kratos AXIS Ultra HSA, com aquisição e análise de resultados pelos *softwares* VISION e CASAXPS. As análises foram feitas por meio de uma fonte de radiação monocromática Al K α (1486,7 eV), a 15 kV (90 W), no modo FAT (*Fixed Analyser Transmission*), utilizando uma energia de passagem de 40 eV para as ROI (do inglês *region-of-interest*) e de 80 eV para o *survey* (o espectro geral).

Quando se introduz a funcionalização como parâmetro da CDI, é fundamental, também, ressaltar a influência da molhabilidade do material de eletrodo na sua eficiência. Desta forma, tal como proposto por Huang *et al* [4], foi medido o ângulo de contacto dos materiais de eletrodo, para verificar se esta relação se confirmaria nos tipos de material testados. Para os testes de molhabilidade, a hidrofiliidade das amostras foi determinada por medição do ângulo de contacto, com o tensímetro ótico Attension (modelo Theta), o qual permite a aquisição de imagens e análise de dados em simultâneo. Películas circulares de cada material (semelhantes às utilizadas como eletrodo) foram preparadas e uma gota de água de 3 μ L libertada na sua superfície. Durante 10 s, o ângulo de contacto entre a superfície das películas e a gota de água foi medido e registado no modo de análise Young-Laplace, do programa Oneattension.

Por fim, foi medido o pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}), que se caracteriza por ser o valor para o qual a carga da superfície de um eletrodo é neutra, quando neste não é aplicada corrente nem potencial. Para isso, foram preparadas soluções de NaCl de concentração 0,01 M e pH 2, 4, 6, 8 e 10, usando soluções de NaOH e HCl, com concentrações de 0,1 M e 1 M, respetivamente. De cada solução de NaCl, foram colocados 30 mL em dois matrizes, e adicionados 30 mg da amostra a testar num deles. Para finalizar o processo, todos os matrizes permaneceram 24 h em agitação, tendo sido medido o seu pH final, após filtração da amostra. O valor de pH_{pzc} foi obtido pela interseção entre o gráfico $pH_{inicial}$ vs. pH_{final} e a linha $pH_{inicial} = pH_{final}$; pH_{final} e $pH_{inicial}$ correspondem ao pH das soluções com amostra e do ensaio em branco.

3.4.2 Caracterização eletroquímica em célula de três eletrodos

A caracterização eletroquímica dos materiais na célula de três eletrodos foi realizada no potenciostato PGZ402 da VoltaLab e compreendeu três técnicas: a Voltamperometria Cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*), a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e a Cronopotenciometria. Foi, ainda, medido o Potencial de Circuito Aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*). Os resultados obtidos foram analisados utilizando o programa VoltaMaster.

Na CV, é avaliada a variação da intensidade da corrente medida em função do potencial aplicado, de modo a analisar o comportamento capacitivo dos materiais, isto é, a sua

capacidade de adsorção física dos íons pretendidos devido à formação da EDL. Esta técnica foi também usada para determinar a janela de voltagem máxima de operação dos diferentes materiais de eletrodo. Sabendo que o potencial de trabalho é calculado pela diferença entre o potencial máximo e mínimo aplicados, que é necessário garantir que o potencial de trabalho não ultrapasse o potencial ao qual se dá a eletrólise da água, 1,23 V [68], e que potenciais mais elevados promovem uma maior carga disponível na superfície do eletrodo para a formação da EDL [69], escolheu-se um potencial de trabalho de 1,2 V. Tendo-se fixado este potencial de trabalho, averiguou-se, de acordo com as propriedades de cada material e através de CVs a 10 mV s⁻¹, quais as janelas de estabilidade mais adequadas. Para cada material, foram realizados ensaios compostos por 5 ciclos, a diferentes velocidades de varrimento: 2, 10, 20, 50 e 100 mV s⁻¹. Previamente aos ensaios realizados para cada material, foi efetuado um passo de acondicionamento de 50 ciclos a uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹. Para calcular a capacitância gravimétrica específica (C , em F g⁻¹), utilizou-se a equação que se segue, onde m é a massa ativa do material de eletrodo (g), v é a velocidade de varrimento (V s⁻¹), P_t é o potencial de trabalho (V), P é o potencial aplicado e I é a intensidade de corrente (A)[59].

$$C = \frac{1}{2m \cdot v \cdot P_t} \cdot \int_{P_0}^{P_1} I(P) dP \quad (1)$$

A queda de capacitância (%) foi calculada através dos valores de capacitância às velocidades de varrimento de 2 mV s⁻¹ ($C_{v=2}$) e 100 mV s⁻¹ ($C_{v=100}$), da seguinte forma:

$$Queda\ C = \frac{C_{v=2} - C_{v=100}}{C_{v=2}} \cdot 100 \quad (2)$$

A técnica de OCP foi executada para cada eletrodo antes e depois do seu acondicionamento, com uma duração definida de 30 min e um período de medição de 0,25 s. O valor obtido indica o potencial para o qual a carga na superfície de um eletrodo é nula, sem estar a ser aplicado qualquer potencial ou corrente no mesmo.

Os fenómenos de transferência eletrónica e difusão molecular foram estudados pela EIS. Pela variação do potencial de trabalho numa gama alargada de frequências e análise da resposta em intensidade de corrente, é possível avaliar a condutividade do eletrodo, a difusão das moléculas de eletrólito para a sua superfície ativa e as reações *redox* que nele ocorrem. Foi escolhida uma gama de frequências de 1 mHz a 10 kHz - fixando a duração de cada fração em 120 s - e uma amplitude de onda de 10 mV. Com base nos diagramas de Nyquist obtidos, calculou-se a resistência equivalente (E_{SR} , de *Equivalent Series Resistance*)[70], que se dá pela diferença entre a resistência do eletrodo (R_P) e da célula (R_S):

$$E_{SR} = R_P - R_S \quad (2)$$

A Cronopotenciometria, também apelidada de teste de carga/descarga, caracteriza-se pela aplicação de uma intensidade de corrente constante, de forma a avaliar a variação de

potencial do eletrodo ao longo do tempo. Foram utilizadas as janelas de potencial calculadas com a CV para cada material e foram aplicadas diferentes intensidades de carga ao eletrodo estudado, nomeadamente a 100, 300, 500, 700 e 900 mA g⁻¹.

3.4.3 Análise preliminar de uma simulação de célula de dois eletrodos

Após a caracterização por análise eletroquímica em célula de três eletrodos, foram efetuados ensaios adicionais, numa célula de dois eletrodos, em modo estático, de forma a simular o que aconteceria numa situação real. Nestes ensaios, foram apenas incluídos os materiais cujos resultados prévios se mostraram promissores.

Assim, foi aplicada a Cronoamperometria (CA, de tradução *Chronoamperometry*), uma técnica com o princípio contrário à Cronopotenciometria, na qual se fixa a voltagem aplicada, de forma a analisar a variação da intensidade de corrente de resposta ao longo do tempo. Esta é composta por duas fases: uma em que se potencia o fenómeno de adsorção por aplicação de um potencial positivo fixo e outra em que, pela alteração do potencial aplicado para outro reduzido, se dá a fase de descarga dos iões para a solução. Mantendo o potencial de trabalho empregue em célula de três eletrodos, aplicaram-se 1,2 V e 0 V na primeira e segunda fases da técnica, respetivamente.

Foram também realizados ensaios de Cronopotenciometria nesta célula, para avaliar o potencial de trabalho que se poderia aplicar sem que ocorresse eletrólise da água, uma vez que, mediante certas condições, este pode dar-se a valores mais elevados. Os parâmetros usados foram os mesmos, com exceção da janela de potencial, entre 1,2 e 1,4 V.

3.5 Avaliação do desempenho dos materiais de eletrodo no protótipo de CDI

Uma vez que o propósito do desenvolvimento dos materiais de carbono testados foi a sua aplicação num dispositivo real de CDI, a avaliação do seu desempenho é a parte crucial do presente projeto. Para tal, os materiais que, na fase de caracterização, demonstraram ter propriedades promissoras para um possível desempenho favorável numa célula real foram selecionados para serem testados. Estes foram preparados como eletrodo e incluídos na célula eletroquímica constituinte do protótipo de CDI desenvolvido pela Bosch Termotecnologia.

3.5.1 Preparação dos eletrodos

Previamente à montagem da célula, foi necessária a preparação dos eletrodos, com vista à sua integração na mesma. O eletrodo a preparar para aplicação no protótipo tinha a forma quadrada e o tamanho de 15x15 cm² e, para tal, foram aplicados dois métodos distintos, com

o fim de encontrar aquele que permitiria um resultado mais homogêneo e viável. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo 1.

Para o primeiro, prepararam-se pastas de eletrodo de forma semelhante às preparadas para a parte inicial do projeto, sendo, no entanto, necessária uma maior quantidade de amostra. Utilizaram-se diferentes quantidades do material de carbono, de modo a otimizar a quantidade ideal para o fabrico de eletrodo de cada material. Neste caso, não foi incluído *carbon black* na constituição das pastas, uma vez que, por se tratar de uma aplicação industrial, esta adição iria incluir custos extra. Assim, a razão de material de carbono - ligante (PTFE) aplicada foi de 8:2, combinados num almofariz com recurso a etanol absoluto (99% pureza). Depois, a pasta foi esticada manualmente até ao tamanho pretendido e prensada a 4 t durante 15 s, no coletor de corrente. Para acondicionamento, após montagem de célula, fez-se passar o eletrólito, para que ficasse 24 h submersa.

Paralelamente, foi aplicado o método de dispersão em *spray*, a fim de averiguar a sua validade na preparação do eletrodo. Para isso, misturou-se 1 mL de etanol absoluto e 100 µL do ligante Nafion® (5% em massa) a cada 100 mg de material de carbono utilizado, tendo a dispersão resultante sido colocada num ultrassom, por 30 min. Depois deste tempo, foi aplicada no coletor de corrente, por meio de uma pistola de dispersão de ar comprimido.

3.5.2 Preparação da célula eletroquímica

A célula eletroquímica integrante do protótipo de CDI assemelha-se à esquematizada na Figura 2 (Capítulo 2.2), tendo como componentes uma estrutura externa de policarbonato de cada lado, seguindo-se, paralelamente, os coletores de corrente (folha de grafite), onde se depositaram os eletrodos de carbono, no sentido do centro da célula.

Entre os dois eletrodos, foi ainda colocado o separador, para o qual se utilizou uma rede de poliéster de malha de abertura 51 µm. Tanto o coletor como o eletrodo cobriam uma superfície quadrada de 15x15 cm², ao passo que o separador abrangia 16x16 cm², de forma a garantir que os eletrodos não entrassem em contacto e evitar a situação de curto-circuito. No centro da placa de policarbonato, foi ainda colocada uma peça transversal de latão, com o objetivo de transmitir a corrente até ao coletor. Contrariamente ao diagrama da Figura 2, as correntes de entrada e saída do eletrólito encontram-se na mesma face da célula, direcionando a solução para a passagem entre os eletrodos. Foi ainda acrescentado à célula, entre as placas de policarbonato, um anel de vedação O-ring, de modo a isolar o seu interior e impedir a saída da solução. A representação da célula e sua montagem encontram-se no Anexo 2.

3.5.3 Funcionamento do protótipo

Após a construção da célula eletroquímica, esta foi incorporada no protótipo. Deste, fazem também parte quatro tanques, uma bomba, um filtro e uma unidade de controlo

eletrónico. O eletrólito, que se pode encontrar em qualquer um dos tanques, segue para a bomba, que o direciona para o filtro de polipropileno (PP), onde são retidas quaisquer partículas que possam existir - para impedir que as mesmas alcancem a célula eletroquímica. Daí, é encaminhado para a célula, de onde é encaminhado para um outro tanque. A unidade de controlo eletrónico, por sua vez, controla todo o sistema do protótipo, nomeadamente o caudal operado e o potencial aplicado; nesta, inclui-se um interruptor que permite selecionar a fase do processo, carga ou descarga e, conseqüentemente, o potencial de trabalho a aplicar. Ao longo do percurso, o eletrólito passa ainda por sensores de medição de caudal e de condutividade. No entanto, neste último não foi possível obter a precisão requerida para este processo, tendo sido necessária a utilização de um condutivímetro suplementar. Apresenta-se, no Anexo 3, a instalação experimental do protótipo.

Foi preparada uma solução de 1 g L^{-1} de MgSO_4 para utilização como eletrólito, com água da torneira da zona de Cacia e, portanto, de natureza macia; no entanto, foi utilizada uma concentração bastante elevada para se poder observar com mais pormenor os fenómenos ocorridos, o que conferiu à solução uma dureza extrema (águas de concentrações superiores a $0,2 \text{ g L}^{-1}$ são consideradas muito duras). Esta foi bombeada para a célula por uma bomba Grundfos UPM2 da Bosch Thermotechnik GmbH, a um caudal de cerca de 70 mL min^{-1} . Fizeram-se ensaios com a duração de 8 min, dos quais os 3 min iniciais corresponderam à carga (adsorção), onde se aplicou um potencial de 1,2 V; nos restantes 5 min, foi imposto um curto-circuito, para que a voltagem passasse instantaneamente para os 0 V, característicos da fase de descarga (dessorção). Estas fases foram acionadas por um interruptor, ligado à unidade de controlo eletrónico. Foi medida a intensidade de corrente para análise do processo, num osciloscópio Digital Photoshophor Oscilloscope, modelo DPO4034 da Tektronix, no qual se definiram os valores de 10 A e 500 mV por quadra, de intervalo de tempo 10 s. Foi também feita a medição da condutividade do eletrólito na corrente de saída, por meio de um condutivímetro GLP31 da Crison.

Posteriormente à realização dos ensaios, foi analisada a quantificação do ião Mg^{2+} em amostras da corrente de saída por cromatografia iónica. Foi utilizado o equipamento 881 Compact IC Pro Metrohm, acoplado com o 863 Compact autosampler; usou-se a coluna Metrosep C4 (250 mm x 4 mm) da Metrohm, com uma pré-coluna Metrosep C4-S- Guard/4.0. O eluente utilizado foi uma solução de 0,7 mM de ácido 2,6-piridino dicarboxílico e 1,7 mM de ácido nítrico, a um caudal de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25°C e com um volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, sendo o limite de deteção de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização físico-química

Em primeiro lugar, foram analisadas as características físico-químicas dos materiais de carbono testados, nomeadamente, as suas propriedades texturais e a sua composição, que serão apresentadas de seguida. De notar que se dividiram os resultados por materiais microporosos (carvões ativados e xerogéis de carbono) e não microporosos (nanotubos de carbono), para facilitar a sua compreensão.

4.1.1 Materiais microporosos

A Tabela 2 contém os parâmetros texturais obtidos por análise das isotérmicas de adsorção de N_2 dos carvões ativados e dos xerogéis de carbono, bem como os resultados da análise elementar.

Tabela 2 - Parâmetros texturais e resultados da análise elementar dos carvões ativados e xerogéis de carbono

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{meso} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{P/P0=0.95}$ ($cm^3 g^{-1}$)	Análise Elementar				
					N (% m/m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
RX3	1303	108	0,53	0,63	0,37	89,2	0,06	1,36	9,08
GAC	808	139	0,34	0,50	0,45	84,6	0,17	0,73	7,23
Supra50	1842	138	0,79	0,94	0,19	93,9	0,82	0,03	5,03
CX5	571	171	0,17	0,38	0,00	95,0	1,50	0,00	3,50
CX20	641	191	0,19	0,86					
CX50	584	133	0,19	0,46					
CX100	477	153	0,15	0,31					

Os carvões ativados apresentam propriedades texturais bastante distintas, sendo o Supra50 aquele que apresenta uma maior S_{BET} ($1842 m^2 g^{-1}$), com uma contribuição de S_{meso} ainda considerável ($138 m^2 g^{-1}$). O carvão ativado GAC apresenta um valor de S_{meso} idêntico ao Supra50, revelando um termo de comparação entre os dois, tendo, no entanto, uma S_{BET} mais reduzida ($808 m^2 g^{-1}$). Por sua vez, o RX3 apresenta uma S_{BET} intermédia ($1303 m^2 g^{-1}$) e uma natureza essencialmente microporosa, com um valor mais reduzido de S_{meso} ($108 m^2 g^{-1}$). O volume de microporos e o volume total de poros destas amostras são proporcionais às suas S_{BET} , salientando-se a sua natureza maioritariamente microporosa. Relativamente à composição da sua superfície, de uma forma geral e como esperado, a percentagem maioritária remete ao carbono; é ainda importante destacar a quantidade de oxigénio presente em cada amostra, sendo o RX3 aquele que contém maior quantidade (9%), seguido do GAC (7%) e, finalmente, o Supra50, com 5%.

Contrariamente aos carvões ativados, os xerogéis têm uma microporosidade semelhante. O CX20 é o que apresenta maior S_{BET} ($641 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mas também a maior contribuição de mesoporos (S_{meso} de $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); o CX50 também demonstra ter uma S_{BET} elevada ($584 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), no entanto, é o que contém menor S_{meso} ($133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); o CX5 tem um valor de S_{BET} muito idêntico ao CX50, contudo apresenta uma área de mesoporos consideravelmente maior (cerca de 30%); por fim, o CX100 apresenta a menor S_{BET} ($477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A análise elementar destas amostras demonstrou uma composição idêntica em todas elas, constituída maioritariamente por carbono e apresentando uma quantidade de oxigénio mais reduzida do que os carvões ativados.

4.1.2 Materiais não microporosos

Para a análise físico-química dos nanotubos de carbono, procedeu-se de forma análoga aos materiais microporosos; no entanto, na análise das isotérmicas de adsorção de N_2 não se calculou S_{meso} e V_{micro} , uma vez que estes materiais não apresentam microporosidade (estimando-se $S_{BET} \approx S_{meso}$). Relativamente à análise de composição, não foi utilizada a Análise Elementar, uma vez que heteroátomos como o boro e o fósforo não são detetáveis por esta técnica. Para que fosse possível analisar a composição de todas as amostras derivadas de nanotubos em termos comparáveis, esta análise foi efetuada por XPS, uma técnica que analisa de forma pormenorizada a superfície. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros texturais e resultados da análise por XPS dos nanotubos de carbono

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$V_{P/P0=0.95}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	XPS					
			N (% m/m)	C (% m/m)	O (% m/m)	B (% m/m)	P (% m/m)	S (% m/m)
CNT	291	1,10	-	98,7	1,30	-	-	-
CNT-Ox	324	0,64	0,1	93,7	6,10	-	-	-
CNT-O	391	0,78	0,4	96,9	2,80	-	-	-
CNT-N	355	0,87	4,8	94,3	0,90	-	-	-
CNT-NU	353	0,70	0,8	98,4	0,80	-	-	-
CNT-B	45	0,07	-	31,4	49,9	18,7	-	-
CNT-P	93	0,23	-	78,6	13,5	-	4,52	-
CNT-S	38	0,10	-	59,7	22,9	-	-	7,02

Comparativamente aos materiais microporosos anteriormente revisados, como seria de esperar, as amostras derivadas de CNT apresentaram valores de S_{BET} bastante mais reduzidos, havendo uma clara distinção entre os materiais com áreas acima e abaixo da área superficial dos CNT originais ($291 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os primeiros foram os CNT oxidados e dopados com azoto, encontrando-se dentro da mesma gama e podendo clarificar-se o seguinte: o tratamento térmico a 600°C da amostra CNT-O provoca um aumento de S_{BET} de cerca de 20%, comparativamente à amostra oxidada sem tratamento (CNT-Ox). Esta diferença de porosidade deve-se à criação de defeitos na estrutura do material, que por sua vez é causada pela remoção de alguns grupos funcionais da sua superfície durante o tratamento térmico.

Nos nanotubos de carbono azotados (CNT-N e CNT-NU), verifica-se que a utilização dos dois precursores distintos (melamina e ureia) não teve influência significativa na S_{BET} do material. Por sua vez, os tratamentos efetuados às amostras CNT-B, CNT-P e CNT-S têm um impacto bastante maior na S_{BET} , demonstrando uma redução em 7, 3 e 8 vezes, respetivamente.

Por outro lado, o volume total de poros da amostra original de CNT é o mais elevado desta série ($1,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), sofrendo uma redução nos restantes materiais pelos tratamentos a que foram submetidos. Como a porosidade dos nanotubos tem a sua origem nos espaços intersticiais dos tubos que os compõem, a variação da sua porosidade pode ter origem nas mudanças destes espaçamentos, causadas pela influência dos diferentes heteroátomos na sua forte interação π - π [70]. Os CNT com os heteroátomos O e N mantêm valores mais elevados do que os restantes, tecendo-se as seguintes considerações: nos oxidados, CNT-O e CNT-Ox, verifica-se a tendência observada na S_{BET} ; no entanto, nos azotados (CNT-N e CNT-NU), o tratamento com o precursor ureia provoca uma diminuição mais acentuada no volume total de poros, comparativamente ao tratamento com melamina. A influência negativa dos tratamentos realizados para a incorporação de B, P e S verifica-se, mais uma vez, no volume total de poros, havendo uma redução significativa no caso dos CNT-P e mais acentuada para os CNT-B e CNT-S, que possuem valores residuais aproximados de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Por XPS, foi possível analisar a composição superficial das amostras dos diferentes nanotubos de carbono não só quantitativamente, mas também qualitativamente. Olhando de forma geral para as composições obtidas (% m/m, Tabela 3), podem distinguir-se os diferentes tipos de funcionalizações. Os CNT, que são essencialmente constituídos por C, apresentam uma pequena quantidade de O (cerca de 1%). Os oxidados (CNT-O e CNT-Ox) apresentam uma percentagem semelhante de C e uma percentagem residual de N; tal como esperado, contêm uma maior quantidade de O, sendo mais reduzida nos que sofreram tratamento térmico (6,1% vs. 2,8%), consequência da remoção de alguns grupos funcionais. Os azotados (CNT-N e CNT-NU) apresentam quantidades residuais de O, sendo de destacar que o tratamento com diferentes precursores - melamina e ureia - reflete-se na quantidade de N presente (4,8% e 0,8%, respetivamente). Os restantes nanotubos de carbono funcionalizados (CNT-B, CNT-P e CNT-S) apresentam maiores quantidades de O, graças aos grupos funcionais que possuem. Estas amostras contêm quantidades consideráveis dos heteroátomos com os quais foram funcionalizados: B, P e S (com 18,7%, 4,5% e 7,0%, respetivamente).

Os tipos de grupos presentes na superfície dos nanotubos foram também estudados por XPS. Para isso, as diferentes regiões de interesse (O_{1s} , N_{1s} , B_{1s} , C_{1s} , P_{2p} , S_{2p}) foram analisadas. Os principais grupos funcionais detetados em cada amostra apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Grupos funcionais detetados pela análise por XPS

Amostra	Grupos funcionais detetados por XPS
CNT	quinonas
CNT-Ox	ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, fenóis, carbonilos, éteres e quinonas
CNT-O	lactonas, fenóis, carbonilos, éteres e quinonas
CNT-N	grupos piridínicos (-C6N, N6), pirrólicos (-C5N, N5) e quaternários (-C4N, NQ)
CNT-NU	grupos piridínicos (-C6N, N6), pirrólicos (-C5N, N5) e quaternários (-C4N, NQ)
CNT-B	óxido de boro depositado na superfície (B ₂ O ₃)
CNT-P	fosfatos (C-O-PO ₃ H ₂)
CNT-S	82% de ácidos sulfônicos (C-O-SO ₃ H) e 18% de enxofre orgânico (C-S)

Começando por analisar os materiais oxidados, pode verificar-se a presença dos grupos funcionais expectáveis resultantes de uma oxidação na amostra CNT-Ox [55]. O tratamento efetuado a 600 °C provocou a remoção de certos grupos funcionais presentes na superfície dos CNT-O, nomeadamente os ácidos carboxílicos e os anidridos, mantendo-se os restantes grupos.

Fazendo uma comparação entre as amostras CNT-N e CNT-NU, não se evidenciam diferenças na distribuição dos grupos presentes, apenas na quantidade dos mesmos na sua superfície.

Analisando as restantes amostras, observou-se, a partir do espectro da região C_{1s}, que estas apresentam uma distribuição das funcionalidades de oxigénio muito semelhante, com uma quantidade de oxigénio baixa e centrada em ligações C-O, sendo exceção a amostra CNT-S. Por outro lado, analisando a região O_{1s}, observou-se que CNT-B, CNT-P e CNT-S apresentam quantidades de O muito elevadas. No caso do CNT-S, foi possível concluir que estas se repartem por ligações C=O e S-O, enquanto que, nas outras amostras, estas concentram-se maioritariamente nas ligações B-O e P-O. Estes resultados confirmam a presença de óxidos de boro e fósforo na superfície das amostras CNT-B e CNT-P, sugerindo, por outro lado, um maior grau de funcionalização nas restantes amostras, pelas ligações C-heteroátomo. Assim, por terem sido tratados a baixas temperaturas (200 °C e 300 °C), CNT-B e CNT-P contêm, respetivamente, grupos essencialmente na forma de óxidos de boro depositados na superfície (sem ligação ao carbono) e de fosfatos, resultantes da ligação entre os átomos de fósforo e carbono, através de pontes de oxigénio. Por fim, por sofrer um tratamento a temperatura elevada (900 °C), CNT-S contém uma menor quantidade de grupos, sendo estes ácidos sulfônicos e também enxofre de natureza orgânica, por ligações C-S.

4.2 Caracterização eletroquímica

Após a fase de caracterização físico-química, seguiu-se a caracterização eletroquímica. Com o fim de adquirir as janelas de potencial a utilizar nos testes eletroquímicos de todos os

materiais, começou-se por avaliar a sua estabilidade perante diferentes valores; para isso, aplicaram-se CVs a 10 mV s^{-1} . Uma janela de potencial mal atribuída, isto é, a inclusão de valores além daqueles aos quais se dão fenómenos meramente capacitivos ou farádicos reversíveis, resulta possivelmente em perda de capacitância ao longo dos ciclos [67]. Apresenta-se, no Anexo 4, uma demonstração do método procedido, para o material CNT. Feita esta análise e fixando o potencial de trabalho em $1,2 \text{ V}$, os potenciais aplicados para os ensaios em carvões ativados, CNT e CX foram, respetivamente, de -700 a 500 mV , -600 a 600 mV e -500 a 700 mV .

4.2.1 Influência das propriedades texturais na eletroadsorção de Mg^{2+}

Tal como referido, a CV também permite avaliar a capacidade dos materiais de eletrodo para adsorver os iões de Mg^{2+} . Começando pelos carvões ativados, realizaram-se ensaios a diferentes velocidades de varrimento. Na Figura 3, concentram-se os ensaios a 2 mV s^{-1} .

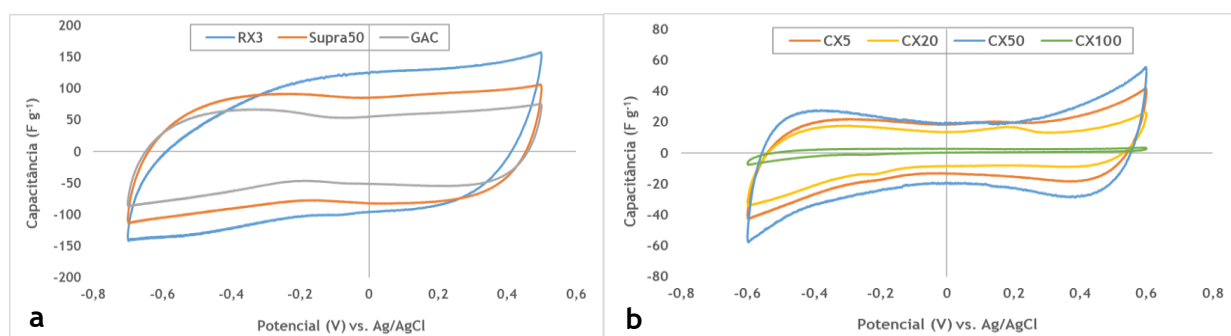


Figura 3 - Curvas de CV a 2 mV s^{-1} dos carvões ativados (a) e dos xerogéis de carbono (b).

Considerando apenas as capacidades de adsorção obtidas a partir dos gráficos resultantes, o RX3 foi aquele que apresentou o melhor resultado (92 F g^{-1}), o que se pode dever à elevada quantidade de oxigénio que contém na sua superfície. No entanto, analisando também o gráfico de CV (Figura 3a), pode observar-se a sua forma encurvada, associada a um comportamento resistivo, principalmente comparando-a aos restantes carvões ativados (Supra50 e GAC), que demonstram uma forma mais retangular, típica de um comportamento capacitivo. Este aspeto pode ser justificado pela natureza microporosa do RX3, que, por apresentar elevada quantidade e volume de microporos, apresenta limitações difusionais, causadas por uma maior dificuldade de acesso à superfície interna do material de eletrodo, dificultando, também, a formação da EDL. Além disso, a forma assimétrica que a curva deste carvão ativado apresenta para potenciais abaixo de 0 V indica a ocorrência de um fenómeno irreversível de eletroadsorção do ião Mg^{2+} , uma vez que a intensidade no varrimento catódico é maior do que no varrimento anódico, prejudicando a regeneração do eletrodo e, conseqüentemente, a disponibilidade dos seus poros para os seguintes ciclos. Novamente, tanto o Supra50 como o GAC apresentam curvas simétricas, que permitem concluir que os processos de adsorção e dessorção nestes materiais são reversíveis.

Para que se pudesse avaliar a difusão molecular dos iões até aos microporos, analisou-se o comportamento de xerogéis de carbono com microporosidade semelhante e diferentes tamanhos de mesoporos (Figura 3b). Apesar de os mesoporos atuarem como canais de difusão das moléculas do eletrólito até à superfície interna dos elétrodos, não apresentando, à partida, limitações difusionais, os CX revelaram ter capacidades de adsorção bastante mais reduzidas que os carvões ativados. Este facto deve-se à reduzida área superficial dos CX, comparativamente aos carvões ativados, sendo ainda menos de metade no caso do Supra50 (ver Tabela 2). Dentro dos CX, as diferenças observadas nas capacitâncias obtidas devem-se à sua diferente mesoporosidade, uma vez que tanto a sua química como a área superficial são idênticas. Destes, o melhor comportamento capacitivo verificou-se no xerogel com um tamanho de mesoporos de 50 nm (CX50), apresentando uma forma de CV mais quadrada que os carvões ativados. No entanto, a baixa microporosidade e, possivelmente, uma grande quantidade de defeitos estruturais aparentam induzir a decomposição do eletrólito na superfície dos xerogéis.

Com o objetivo de avaliar o funcionamento dos elétrodos em tempos de contacto iões-elétrodo curtos - situação que se verifica à escala industrial -, foram analisados os gráficos de CV a velocidades de varrimento variadas, registando-se os valores obtidos de capacitância na Tabela 5. A tendência resultante da variação destes valores com a velocidade de varrimento para cada material pode ser consultada no Anexo 5.

Tabela 5 - Capacitância obtida ($F\ g^{-1}$) para as amostras de carvões ativados e xerogéis de carbono às velocidades de varrimento de 2, 10, 20, 50 e 100 $mV\ s^{-1}$

Amostra	Velocidade de varrimento					Queda C (%)
	2 $mV\ s^{-1}$	10 $mV\ s^{-1}$	20 $mV\ s^{-1}$	50 $mV\ s^{-1}$	100 $mV\ s^{-1}$	
RX3	92	37	22	11	7	92
GAC	54	35	23	11	6	90
Supra50	77	41	26	13	8	88
CX5	19	11	9,4	5,6	3,6	81
CX20	13	7,1	5,4	3,3	2,4	81
CX50	24	18	14	9,0	5,8	76
CX100	1,4	1,2	1,1	0,9	0,8	41

É de salientar que a queda reduzida do CX100 se atribui aos valores reduzidos de capacidade de adsorção que apresenta, mesmo para baixas velocidades, havendo um erro elevado. Todos os restantes materiais microporosos avaliados apresentaram quedas de capacitância bastante elevadas com o aumento da velocidade de varrimento, sendo o CX50 aquele que apresenta menor redução, indicando uma clara influência dos mesoporos na difusão do eletrólito até aos microporos, mesmo a velocidades elevadas. Perante isto, prevê-se que uma ativação desta amostra resulte num desempenho como elétrodo muito favorável, por provocar um aumento significativo da sua porosidade interna.

Pela aplicação de cronopotenciometrias, representadas na Figura 4, confirmou-se a tendência verificada nas CVs, tanto nos carvões ativados, como nos xerogéis.

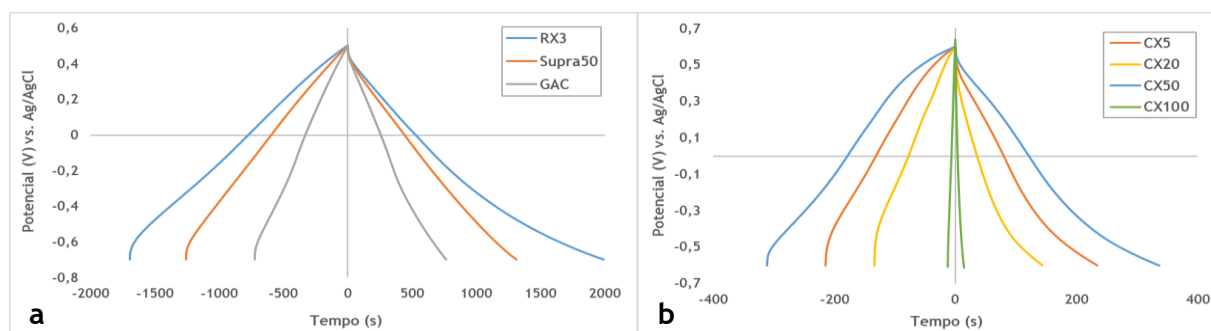


Figura 4 - Cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} dos carvões ativados (a) e xerogéis de carbono (b).

Os gráficos correspondentes ao Supra50 e ao GAC têm uma forma essencialmente triangular, característica de uma adsorção física e reversível, sem ocorrência de reações farádicas. Por outro lado, o RX3 demonstra uma descarga dos cátions adsorvidos não totalmente reversível, pelo desvio ao comportamento linear entre os potenciais abaixo de -0,4 V. Os xerogéis de carbono apresentam formas não consistentes com o comportamento capacitivo (não lineares), resultantes, provavelmente, da decomposição do eletrólito na sua superfície.

De seguida, utilizou-se a EIS para avaliar o transporte eletrónico e molecular dos diferentes materiais. Os diagramas de Nyquist dos materiais microporosos podem ser consultados na Figura 5 e os parâmetros de resistência obtidos a partir deles no Anexo 6.

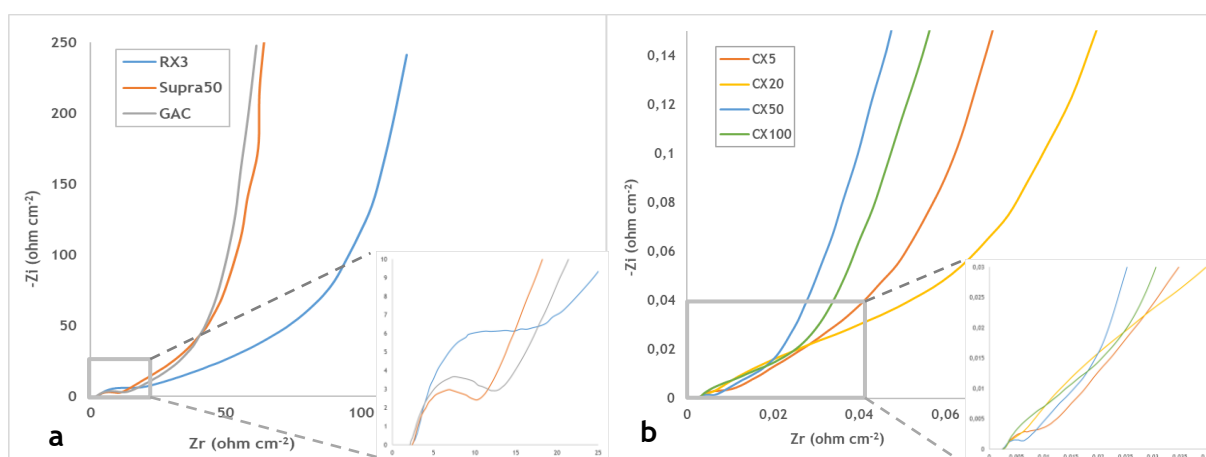


Figura 5 - Gráficos de EIS dos carvões ativados (a) e xerogéis de carbono (b).

O gráfico resultante de um diagrama de Nyquist deve ser dividido em três diferentes zonas para respetiva análise. Como se pode ver na Figura 5a, a zona de altas frequências tem a forma de um semicírculo e descreve a transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito; a médias frequências, a chamada zona de Warburg, uma relação linear ($\sim 45^\circ$) reflete a difusão dos iões do eletrólito até à superfície do eletrodo; por fim, a baixas frequências, observa-se a *performance* capacitiva (comportamento de condensador elétrico) do material de eletrodo, também linear ($\sim 90^\circ$) [40]. Assim, na zona de altas frequências correspondente aos carvões

ativados, realçada na Figura 5a, é possível observar que todos eles apresentam a mesma resistência de célula (R_p , frequência à qual se inicia o semicírculo), mas uma resistência interna do eletrodo (R_s) muito maior denota-se no eletrodo de RX3, resultando numa resistência equivalente (E_{SR}) mais elevada. Além disso, na zona de Warburg, o gráfico deste carvão ativado também reflete uma alta resistência à difusão molecular, pois apresenta um declive diminuído e estende-se até frequências consideravelmente mais baixas do que os outros carvões ativados. Por outro lado, o Supra50 e o GAC registam curvas semelhantes com declives acentuados e uma passagem mais rápida do comportamento resistivo para o capacitivo, comprovando, uma melhor difusão molecular relativamente ao RX3.

Seguindo para os xerogéis de carbono, pela análise dos semicírculos na Figura 5b, verifica-se a ocorrência observada anteriormente, com valores idênticos de R_p e distintos de R_s . Os xerogéis CX20 e CX100 não apresentam um semicírculo definido a frequências elevadas, indicando a ocorrência de fenómenos de transferência eletrónica irreversíveis, o que se atribui, novamente, à eletrólise ocorrida na sua superfície. Por sua vez, CX5 e CX50 apresentam semicírculos definidos, tendo o segundo um diâmetro menor. Este reflete-se no valor de E_{SR} e revela melhores propriedades condutivas por parte do CX50. Contudo, é de destacar a maior resistência molecular e o pior comportamento capacitivo da amostra CX5.

4.2.2 Influência da química superficial na eletroadsorção de Mg^{2+}

O mesmo estudo eletroquímico foi efetuado nos materiais não microporosos (CNT), de forma a estimar a influência da química superficial na adsorção de Mg^{2+} . Para isso, procedeu-se à análise das curvas de CV dos diferentes nanotubos funcionalizados, descritos no capítulo 3.1.2. Destes, os materiais que apresentaram melhores capacidades de adsorção a 2 mV s^{-1} (Tabela 6) foram o CNT-O (25 F g^{-1}) e o CNT-N (17 F g^{-1}), tendo os materiais CNT-B, CNT-P e CNT-S valores muito baixos, inferiores até aos CNT originais (10 F g^{-1}).

Tabela 6 - Capacitância obtida (F g^{-1}) para as amostras de nanotubos de carbono às velocidades de varrimento de 2, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1}

Amostra	Velocidade de varrimento					Queda C (%)
	2 mV s^{-1}	10 mV s^{-1}	20 mV s^{-1}	50 mV s^{-1}	100 mV s^{-1}	
CNT	11	9,8	8,8	6,7	4,6	58
CNT-Ox	41	37	34	27	21	50
CNT-O	25	20	16	9,7	6,0	76
CNT-N	17	15	14	10	6,7	61
CNT-NU	16	14	12	8,2	5,2	67
CNT-B	9,9	6,7	6,3	5,5	4,5	54
CNT-P	7,1	6,2	5,6	4,3	3,1	56
CNT-S	6,3	5,9	5,5	4,6	3,5	44

Este facto pode atribuir-se às baixas temperaturas a que foram tratados os materiais CNT-B e CNT-P, originando compostos de boro e fósforo sob a forma de óxidos na sua superfície e reduzindo a sua condutividade; no caso dos CNT-S, a elevada temperatura a que foram tratados pode ter provocado a decomposição parcial dos grupos de enxofre presentes. Além disso, as áreas superficiais e o volume total de poros bastante reduzidos apresentados por estas três amostras potenciam, também, uma menor capacidade de adsorção.

Pela forma retangular das curvas de CV a 2 mV s^{-1} (Figura 6), verifica-se, em todos os casos, um comportamento menos resistivo e mais estável perante a decomposição da água, comparativamente aos materiais microporosos. Este comportamento pode dever-se à reduzida existência de defeitos na estrutura dos CNT, que favorecem a decomposição da água.

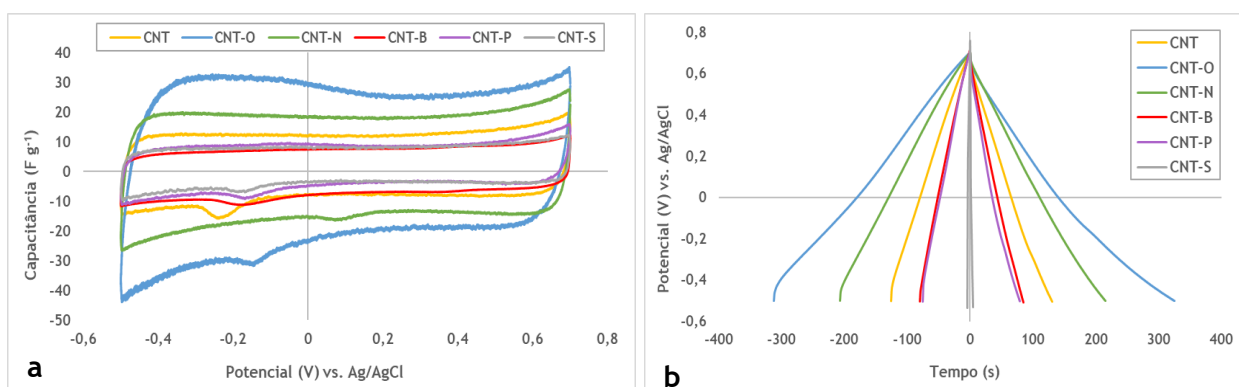


Figura 6 - Curvas de CV a 2 mV s^{-1} (a) e cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} (b) dos CNT.

Nos gráficos de cronopotenciometria (Figura 6a), a tendência observada verifica-se, apresentando perfis essencialmente triangulares e tempos de descarga proporcionais à capacidade obtida por integração dos gráficos de CV. No entanto, nas curvas de CV, é possível observar um pico de ORR no varrimento catódico de todas as amostras, cuja posição varia consoante o tipo de heteroátomo introduzido na estrutura. À partida, o tempo de vida destes elétrodos numa implementação industrial é comprometido pela ocorrência deste fenómeno.

Seguidamente, decidiu-se estudar mais detalhadamente o comportamento dos materiais que apresentaram melhor capacidade de adsorção (CNT-O e CNT-N), de modo a avaliar o tipo de funcionalidade presente na sua superfície e a influência da quantidade de heteroátomo. Comparou-se, assim, a capacidade de adsorção dos materiais oxidados com e sem tratamento térmico - CNT-O e CNT-Ox, respetivamente -, tendo sido os últimos aqueles que apresentaram valores mais elevados (ver Tabela 6), superiores a quaisquer outras amostras de CNT. Este facto é devido à sua elevada condutividade e, também, aos marcados fenómenos farádicos que neles ocorrem no intervalo de potenciais de 0,2 V a -0,5 V (Figura 7). Além dos valores elevados, esta amostra obteve uma queda no valor de capacitância mais reduzida do que as restantes, demonstrando uma maior estabilidade com o aumento da velocidade de varrimento.

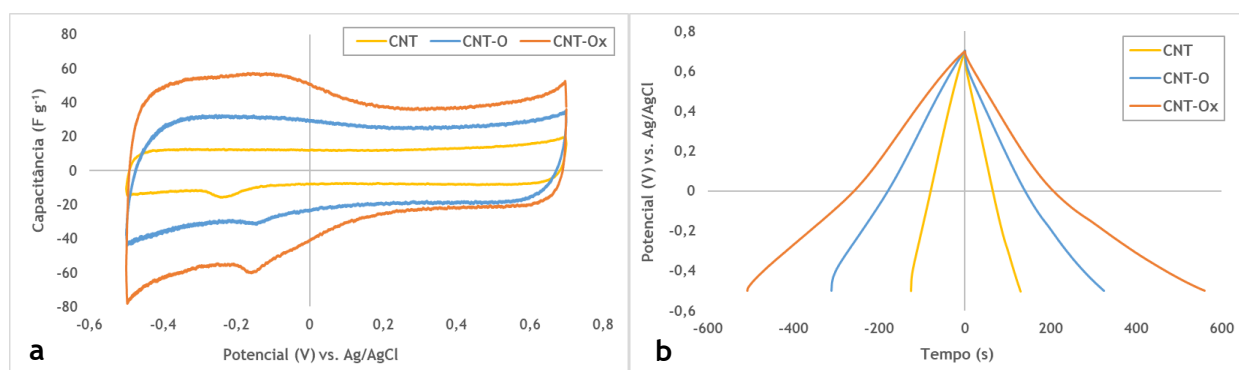


Figura 7 - Curvas de CV a 2 mV s^{-1} (a) e cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} (b) dos CNT oxidados.

A um pH neutro, os ácidos carboxílicos [71] e as quinonas [72] presentes na amostra não tratada termicamente, podem sofrer uma redução, ficando carregados negativamente e atraindo os íons divalentes para alcançar a estabilidade. Na amostra tratada termicamente a 600°C , os ácidos carboxílicos foram removidos, o que parece aumentar a resistividade do eletrodo (pelas curvas de forma menos quadrada, causada pela existência de defeitos estruturais) e diminuir a contribuição da eletroadsorção química (pela ausência de picos de corrente farádicos), prejudicando a sua capacidade de adsorção. Por outro lado, os CNT-Ox apresentam uma maior ocorrência de reações secundárias não desejáveis, como a ORR e a eletrólise da água, que se refletem na forma dos seus gráficos de CV e cronopotenciometria. Neste último, é claro o seu comportamento não linear para potenciais abaixo de $-0,2 \text{ V}$. Assim, apesar de apresentarem elevadas capacidades de adsorção dos íons de Mg^{2+} , os CNT-Ox têm o inconveniente de permitir a hidrólise do eletrólito, uma vez que os grupos ácidos promovem a hidrólise da água.

Para avaliar a influência da quantidade de heteroátomo nos CNT, analisou-se comparativamente as amostras CNT-N e CNT-NU, preparadas com precursores diferentes (melamina e ureia), que lhes conferiram quantidades de 4,8% e 0,8% (em massa), respetivamente, de grupos azotados na superfície.

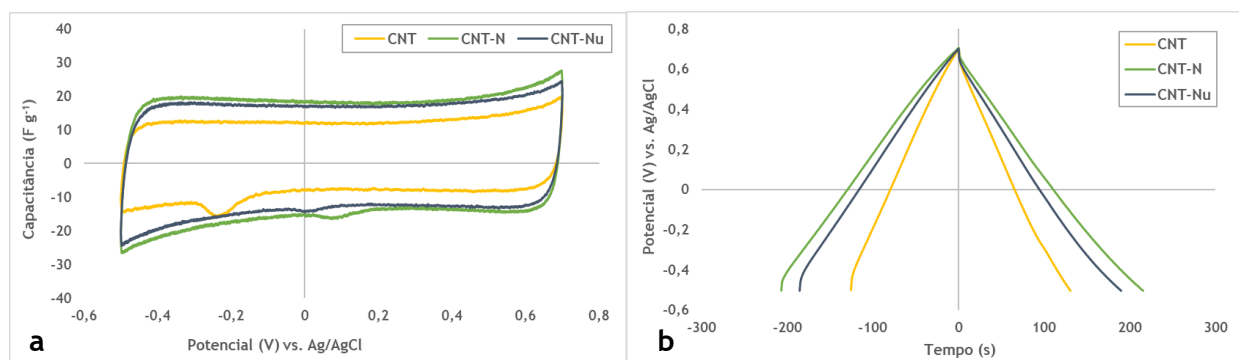


Figura 8 - Curvas de CV a 2 mV s^{-1} (a) e cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} (b) dos CNT azotados.

Pela forma dos gráficos de CV destas amostras a 2 mV s^{-1} (Figura 8a), conclui-se que ambas apresentam comportamentos puramente capacitivos, o que reflete o facto de os grupos

funcionais presentes na superfície não apresentarem mudanças significativas do seu estado de oxidação no pH neutro testado, independentemente do precursor utilizado. Verifica-se, contudo, que a amostra preparada com melamina revelou uma capacidade de adsorção ligeiramente maior, podendo ser atribuída à diferença na quantidade de grupos funcionais de azoto que contém, assim como a uma presença de grupos piridínicos mais significativa. Enquanto que os grupos quaternários influenciam principalmente as propriedades condutivas dos elétrodos, os grupos pirrólicos e piridínicos são mais suscetíveis de sofrer reações *redox*, por terem eletrões disponíveis não pertencentes ao sistema π deste material de carbono.

Foi, ainda, analisado o comportamento das amostras não microporosas nos ensaios de EIS. Para facilitar a compreensão dos mesmos, analisaram-se as amostras oxidadas e azotadas separadas das restantes amostras. As amostras oxidadas veem as suas propriedades bem refletidas nos gráficos de EIS, quer na zona semicircular, quer nas zonas lineares (Figura 9a).

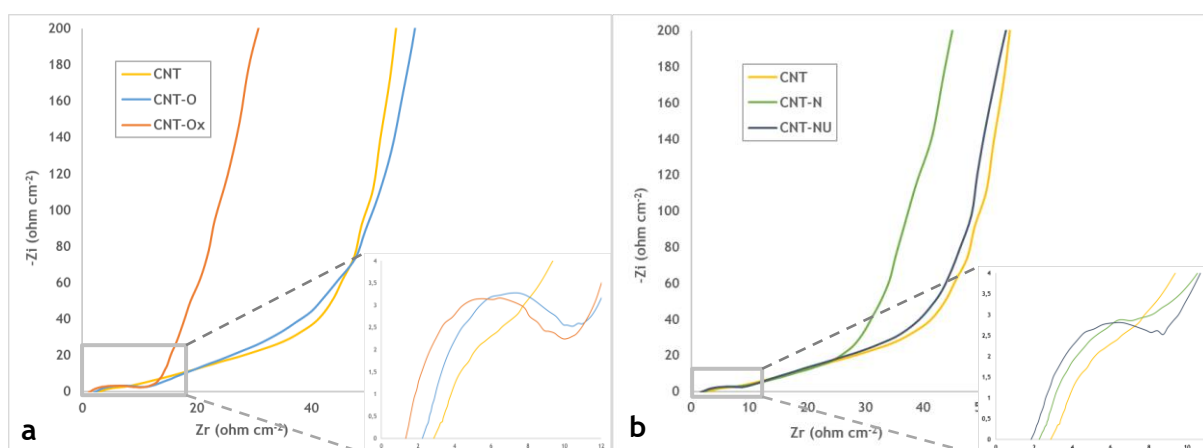


Figura 9 - Gráficos de EIS dos nanotubos de carbono oxidados (a) e azotados(b).

Apesar de, comparativamente aos CNT originais, estas amostras apresentam valores mais elevados de E_{SR} - graças à presença de grupos funcionais na sua superfície que captam os eletrões - e valores de resistência de célula (R_p) mais reduzidos, o que se pode dever a uma melhor aderência elétrodo-coletor de corrente. É na zona de Warburg que se encontra a maior diferença entre estas amostras, sendo o declive dos CNT-Ox muito mais acentuado e passando muito rapidamente ao comportamento capacitivo. Este prova uma difusão molecular mais favorecida, comparativamente aos CNT-O e aos CNT, sugerindo uma melhor molhabilidade. No que diz respeito às amostras azotadas (Figura 9b), o seu comportamento é semelhante, apresentando, no entanto, formas mais idênticas aos CNT originais, tanto na zona de altas como de médias frequências, onde, inclusivamente, revelam possuir o mesmo declive. No entanto, o fragmento linear a baixas frequências dos CNT-N inicia-se a frequências mais elevadas, demonstrando um melhor comportamento capacitivo e validando a tendência apurada pelas capacidades de adsorção obtidas pelo estudo de CV. Por fim, analisando os gráficos obtidos para as restantes amostras (Anexo7), é possível concluir que os valores de capacidade de

adsorção obtidos diminuem com o aumento da E_{SR} observada, tendo as amostras CNT-B, CNT-P e CNT-S progressivamente mais resistência e menor condutividade.

4.3 Estudos suplementares da influência da química superficial na adsorção de Mg^{2+}

4.3.1 Estudo do ponto de carga zero

Para uma melhor compreensão da influência da química superficial na capacidade de adsorção de Mg^{2+} dos materiais testados (tanto materiais microporosos, como nos não microporosos), realizou-se um estudo do ponto de carga zero. O ponto de carga zero (PZC, de *point of zero charge*) define-se como o potencial ao qual um eletrodo apresenta uma superfície com carga neutra, quando é aplicado varrimento de potencial no mesmo. Este ponto é importante, pois permite saber abaixo de que potencial são atraídos os íons positivos em estudo e, de forma correspondente, a partir de que potencial o eletrodo atrai os íons negativos [67]. Como foi referido anteriormente, a reversibilidade do comportamento dos eletrodos em CDI está limitada pela sua janela de estabilidade, isto é, a gama de potencial na qual não ocorrem reações irreversíveis, tais como a eletrólise da água. Tendo isto em conta, para a adsorção de íons positivos divalentes seria vantajoso um PZC elevado, para que a janela de potencial à qual este fenómeno ocorre seja o mais extensa possível. Para uma melhor compreensão deste conceito, no Anexo 8 pode visualizar-se o posicionamento deste ponto no gráfico de CV do GAC.

Embora o PZC seja um parâmetro difícil de calcular, pode estimar-se que o seu valor é proporcional ao valor de OCP [67]. Sabe-se, ainda, que quando o pH da solução está acima do pH_{PZC} característico do material de eletrodo ou quando o potencial aplicado é menor que o OCP do mesmo, a sua superfície está negativamente carregada. Nessa situação, os cátions são atraídos para a mesma. A situação contrária também se verifica, resultando na adsorção de aniões [73]. Tendo isto em conta, recorreu-se aos resultados de OCP das amostras testadas, que se analisaram em conjunto com os seus valores do pH_{PZC} (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de OCP e pH_{PZC} de cada amostra

Amostra	RX3	GAC	Supra50	CX5	CX20	CX50	CX100	
OCP _i (V)	0,299	0,222	0,243	0,173	0,175	0,167	0,140	
OCP _a (V)	0,106	0,215	0,248	0,240	0,330	0,371	0,245	
pH_{PZC}	7,0	7,0	6,6	8 - 9				
Amostra	CNT	CNT-Ox	CNT-O	CNT-N	CNT-NU	CNT-B	CNT-P	CNT-S
OCP _i (V)	0,176	0,206	0,221	0,420	0,185	0,152	0,198	0,098
OCP _a (V)	0,494	0,580	0,463	0,553	0,618	0,452	0,505	0,488
pH_{PZC}	6,8	2,7	7,0	6,4	6,5	n.a.	n.a.	n.a.

A primeira impressão a retirar é relativa à diferença entre os valores de OCP obtidos antes e após acondicionamento (OCP_i e OCP_a) e entre materiais microporosos e não microporosos. Os valores iniciais não indicam uma tendência importante, pois os materiais ainda não se encontravam na sua capacidade efetiva. No entanto, a diferença entre estes e os valores pós-acondicionamento é bastante mais significativa no caso da série de nanotubos de carbono, sendo possível, nestes materiais, estabelecer uma relação entre os valores obtidos de OCP e a sua capacidade de adsorção. Observa-se, assim, que valores mais elevados de OCP potenciam melhores capacidades de adsorção, possivelmente por estes indicarem um PZC mais elevado.

Por outro lado, por ser desejável a adsorção dos iões de Mg^{2+} , que são iões positivos, um pH_{PZC} mais reduzido proporciona uma maior adsorção. Os valores elevados de OCP e reduzido pH_{PZC} do eléctrodo de CNT-Ox estão de acordo com esta tendência e com o seu desempenho favorável. Não foi possível determinar o pH_{PZC} das amostras CNT-B, CNT-P e CNT-S, mas prevê-se que seja elevado. Nos carvões ativados, a relação entre um pH_{PZC} mais reduzido e uma melhor capacidade de adsorção também se verifica. Nos xerogéis, o valor deste parâmetro foi fornecido pela empresa e consiste num intervalo de valores para todas as amostras, o que não permite uma comparação entre elas; no entanto, é um intervalo de valores relativamente elevados, consistente com o desempenho pouco favorável destes materiais.

4.3.2 Estudo da molhabilidade dos materiais

A molhabilidade reflete a hidrofilidade/hidrofobicidade de um material, podendo relacionar-se com a tensão interfacial entre uma gota de água e a superfície do mesmo. Assim, como descrito no capítulo 3.4.1 da presente dissertação, foram realizados testes de ângulo de contacto em todas as amostras estudadas. Um menor ângulo de contacto significará uma maior afinidade do material para com a água e, assim, uma maior hidrofilidade; esta será, à partida, refletida numa melhor capacidade de adsorção. Apresentam-se, na Tabela 8, os resultados obtidos no teste de ângulo de contacto.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de ângulo de contacto para cada amostra

Amostra	RX3	GAC	Supra50	CX5	CX20	CX50	CX100	
Ângulo de contacto (°)	111,0	124,0	127,4	124,6	133,5	103,6	126,9	
Amostra	CNT	CNT-Ox	CNT-O	CNT-N	CNT-NU	CNT-B	CNT-P	CNT-S
Ângulo de contacto (°)	113,3	79,25	121,5	81,09	133,8	116,1	107,5	107,5

Nos carvões ativados, o valor mais reduzido apresentado pelo RX3 é consistente com a capacidade de adsorção elevada deste material, podendo dever-se à quantidade de oxigénio mais elevada que o compõe. O Supra50 e o GAC revelam valores aproximados, corroborando a semelhança de comportamento observada na caracterização eletroquímica.

Nos materiais não microporosos, é notável o valor reduzido de ângulo de contacto obtido com a amostra CNT-Ox, provavelmente relacionado com a presença de grupos carboxílicos na sua superfície, demonstrando uma elevada afinidade para com a água. Este resultado aparenta ter uma grande influência no comportamento deste material, sendo um dos principais fatores a causarem o seu desempenho positivo. O ângulo de contacto obtido com a amostra CNT-N também indica um comportamento hidrofílico, graças aos grupos piridínicos que contém em abundância, que, como referido, permitem ter eletrões disponíveis na sua superfície. O resultado idêntico obtido pelas amostras CNT-S e CNT-P remete à natureza das ligações nas quais se encontram os átomos de oxigénio, ressaltando a existência de ligações C=O no caso dos CNT-S. As restantes amostras apresentam valores próximos, não demonstrando propriedades hidrofílicas benéficas para a adsorção dos iões presentes na água, à exceção da amostra CNT-NU. O seu resultado é bastante discrepante dos demais, possivelmente por ter sido testado num dia diferente, com condições climáticas ligeiramente diferentes. É importante denotar a diferença entre os resultados das amostras CNT-Ox e CNT-O, causada pela remoção dos ácidos carboxílicos e anidridos da superfície dos CNT-O, aquando do tratamento térmico.

Por fim, nos ensaios realizados nos xerogéis de carbono, obtiveram-se valores muito semelhantes, verificando-se, ainda assim, uma maior hidrofiliidade para as amostras com melhores capacidades de adsorção (CX50 e CX5), tal como se previu na caracterização eletroquímica realizada.

4.3.3 Estudo da ocorrência de fenómenos secundários

Tal como em qualquer processo químico, é importante garantir a não ocorrência das reações secundárias não desejáveis. Relativamente às reações *redox* associadas aos iões Mg^{2+} , não é expectável que estas ocorram nos ensaios realizados, uma vez que o seu potencial de redução é superior ao potencial de trabalho operado. No entanto, no que diz respeito às duas outras reações secundárias - de ORR, com o oxigénio, e pseudo-capacitivas, com os protões presentes na solução -, foram realizados testes de CV para averiguar a sua ocorrência, compostos por 5 ciclos, a uma velocidade de varrimento de 2 mV s^{-1} (Figura 10).

No primeiro, efetuado na amostra CNT, foi passada uma corrente gasosa de N_2 no eletrólito durante 30 min (25 mL min^{-1}), previamente à execução da CV, de forma a retirar o oxigénio da água. As amostras derivadas de nanotubos de carbono parecem apresentar este fenómeno (ORR), graças ao pico farádico observado nas suas CVs, razão pela qual se escolheu a amostra CNT para este teste. Como se pretendia demonstrar, após remoção do oxigénio do eletrólito, o pico referido desaparece, confirmando a sua associação à redução do oxigénio (Figura 10a).

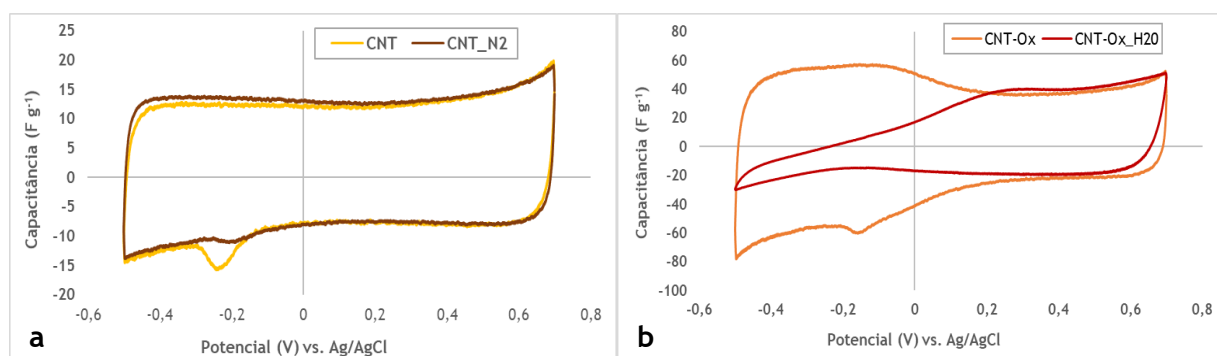


Figura 10 - Curvas de CV a 2 mV s^{-1} para estudo dos fenômenos secundários de ORR (a) e pseudo-capacitivos (b).

No segundo teste, aplicado no eletrodo CNT-Ox, foi utilizada água destilada na vez do eletrólito, que apresenta um pH semelhante. Pela observação da Figura 10b, é possível concluir que a adsorção dos íons-alvo Mg^{2+} é preferencial à adsorção dos íons H^+ , pela ausência de adsorção a potenciais negativos que se verifica no teste realizado com água. Este teste permitiu também concluir, pela sobreposição dos gráficos, que uma das causas da elevada eletroadsorção de Mg^{2+} do eletrodo de CNT-Ox é um PZC elevado (cerca de 0,2 V).

4.4 Simulação de uma célula real

O estudo eletroquímico preliminar dos carvões microporosos com recurso à voltamperometria cíclica, à cronopotenciometria e à espectroscopia de impedância eletroquímica destacou, assim, os carvões ativados **Supra50 e GAC como os materiais mais adequados para a CDI**, por apresentarem boas propriedades capacitivas, condutivas e de transporte molecular e por tolerarem o potencial de trabalho aplicado de 1,2 V. De forma contrária, tanto o **RX3** como os **CXs** demonstraram resistência à transferência eletrónica e à difusão molecular, principalmente relacionadas com a eletrólise da água ocorrida na superfície destas amostras, **desclassificando-os como materiais de eletrodo para CDI**. Pela aplicação das mesmas técnicas nas amostras não microporosas, pôde verificar-se o **resultado favorável da incorporação de oxigénio e azoto** em CNT originais, pela possibilidade que criam na interação entre os seus grupos funcionais e os íons de Mg^{2+} que se pretendem adsorver. As suas propriedades de molhabilidade e pH_{pzc} , conseguidas pelos grupos carboxílicos que contêm na superfície, conferem aos CNT-Ox o **desempenho mais favorável do grupo de materiais não microporosos** testados. As amostras CNT-B, CNT-P e CNT-S, com o tratamento térmico a que foram sujeitas, **revelaram uma performance como eletrodo altamente insatisfatória**.

Perante estas conclusões, foram selecionadas as amostras Supra50, GAC, CNT-Ox, CNT-O, CNT-N e CNT para os ensaios na simulação de uma célula de dois eletrodos. Iniciaram-se os ensaios pela aplicação de cronoamperometrias nestas amostras (Figura 11). Ampliações dos fenômenos de adsorção e dessorção podem ser encontradas no Anexo 9.

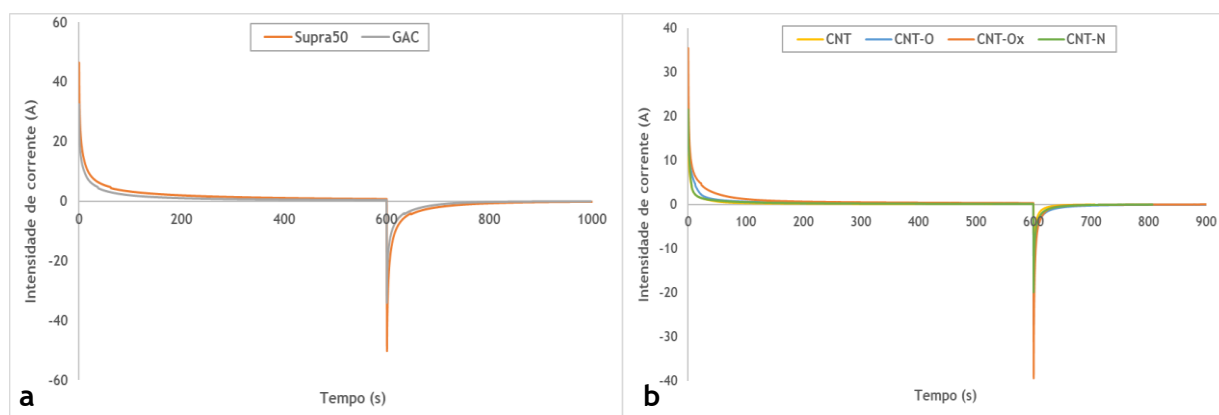


Figura 11 - Gráficos de CA dos carvões ativados (a) e nanotubos de carbono (b) analisados.

O pico inicial de corrente ocorre devido à migração de íons da solução para a superfície do eletrodo de carbono, seguindo-se uma queda progressiva do seu valor, provocada pela formação da EDL [54]. A diferença na queda de intensidade referida está relacionada com a capacidade de eletroadsorção dos materiais (processo de carga) e com a facilidade de acesso à superfície de adsorção. Quando a eletroadsorção dos íons na superfície dos eletrodos chega a um ponto de saturação, o potencial aplicado de 1,2 V é removido, observando-se uma queda abrupta da corrente até valores negativos. A queda referida deve-se à libertação dos íons da superfície do eletrodo para a solução e antecede uma subida do valor de corrente registado até um valor nulo. A variação que descreve esta subida é resultado do processo de desadsorção (descarga do eletrodo), verificando-se que este é tanto mais rápido quanto a diminuição da corrente. Comparando os carvões ativados (Figura 11a) com os nanotubos de carbono (Figura 11b), é possível observar um decréscimo de intensidade mais acentuado na etapa de adsorção o caso dos CNT, pois a sua superfície é mais facilmente acessível e possui uma menor área superficial para a formação da EDL.

Em cronoamperometrias de materiais de eletrodo, os que apresentam melhor desempenho eletroquímico são aqueles em que se verificam picos de carga e descarga mais elevados, um decréscimo mais lento e menos acentuado na etapa de adsorção - chegando ao equilíbrio mais tarde - e um tempo de descarga, na segunda etapa, mais reduzido. Neste sentido, os carvões ativados Supra50 e GAC revelam perfis muito similares, com tempos de saturação de cerca de 400 s e tempos de descarga aproximados de 200 s; a supremacia do Supra50 reflete-se nos picos de corrente, ultrapassa os valores registados pelo GAC em mais de 40%. Nos nanotubos de carbono testados, verificou-se a existência de diferentes comportamentos, dependentes do heteroátomo introduzido. Assim, os CNT-Ox apresentam um tempo de saturação e picos de corrente muito superiores aos restantes nanotubos (nos dois casos, aproximadamente o dobro) e um tempo de descarga muito semelhante (cerca de 150 s). De uma forma menos acentuada, os CNT-O apresentam um tempo de carga ligeiramente superior aos restantes e uma rápida descarga. Conclui-se, portanto, que os carvões ativados

apresentam um melhor processo de adsorção, mas os nanotubos de carbono funcionalizados com oxigénio revelam uma relação tempo de adsorção/dessorção que se augura muito conveniente para aplicação industrial (elevada capacidade de adsorção aliada a uma rápida descarga).

Considerando a importância do potencial de trabalho utilizado num processo como a CDI, foram feitos testes de Cronopotenciometria também na simulação de célula de dois elétrodos. Sabe-se que a quantidade de iões adsorvida na superfície de um eletrodo é diretamente proporcional ao potencial aplicado, que está, por sua vez, limitado pela eletrólise da água. No entanto, como se demonstrou em estudos anteriores, a natureza do material de eletrodo pode alterar significativamente este potencial, podendo até aumentar o potencial termodinâmico da eletrólise da água [67]. Assim, materiais de eletrodo que tolerem um potencial de trabalho mais elevado sem que ela ocorra são altamente atrativos para implementação em CDI. Como referido na aplicação prévia desta técnica, gráficos triangulares indicam comportamentos meramente capacitivos; desvios a esta forma relacionam-se com a ocorrência de fenómenos farádicos. Apresentam-se, no Anexo 10, os gráficos correspondentes aos testes realizados.

Os carvões ativados testados demonstram comportamentos muito semelhantes, apresentando boa estabilidade com um potencial de trabalho de 1,2 V e algum desvio na aplicação de um potencial de 1,3 V. Nos nanotubos de carbono, as amostras CNT, CNT-O e CNT-N apresentaram um comportamento idêntico aos carvões ativados; na amostra CNT-Ox, é clara a ocorrência de eletrólise da água para potenciais acima de 0,6 V, pois apresenta uma curva própria da ocorrência de fenómenos farádicos não reversíveis, o que é prejudicial para o tempo de vida dos elétrodos e para a reprodutibilidade dos resultados.

Para as amostras CNT-O e CNT-N, experimentou-se a aplicação de um potencial mais elevado (1,4 V), verificando-se, apesar de um ligeiro desvio à forma triangular nos extremos, uma estabilidade notável, o que sugere um tempo de vida longo para estes elétrodos e, consequentemente, a sua ciclabilidade.

4.5 Aplicação na célula real

Com base em toda a caracterização físico-química e eletroquímica realizadas, foram selecionados os materiais a serem testados no protótipo de CDI da Bosch Termotecnologia. A escolha recaiu sobre o carvão ativado Supra50 e os nanotubos de carbono CNT-Ox, pelas propriedades demonstradas; decidiu-se, ainda, testar os CNT-N, por, ao contrário dos CNT-Ox, não apresentarem sinais de incitar a hidrólise da água. No entanto, por motivos externos ao projeto, a quantidade necessária de Supra50 não foi fornecida a tempo do seu término, tendo este sido substituído pelo GAC, pela semelhança de propriedades que demonstraram ter.

Na preparação dos elétrodos, surgiram algumas dificuldades associadas ao aumento de escala. Testou-se a utilização de diferentes quantidades de materiais na pasta de elétrodo, tendo-se chegado a uma massa benéfica de 3 g de GAC e uma massa de 2 g dos materiais derivados de nanotubos, uma vez que estes últimos têm uma densidade consideravelmente menor. No entanto, não foi possível preparar os elétrodos com as amostras de nanotubos, uma vez que não formavam uma pasta homogênea, não aderindo, além disso, ao coletor de corrente, quando prensadas (Anexo 1). Por não aderir ao coletor de corrente, também não foi possível fazer a deposição pelo método de dispersão, ainda que tenha sido testada a utilização de diferentes ligantes. Assim, devido ao tempo limitado do projeto e aos métodos disponíveis, apenas foi possível testar o GAC. No entanto, foi também testado, nas mesmas condições, um elétrodo comercial preparado com um carvão ativado depositado num coletor de corrente de folha de grafite, adquirido pela Bosch Termotecnologia, como termo de comparação.

Outra dificuldade surgiu na montagem da célula com o GAC como material de elétrodo: por ser um material diferente e menos homogêneo que a amostra comercial, contrariamente ao que acontecia nesta, o separador utilizado não constituía uma barreira eficaz entre os elétrodos da célula, causando curto-circuito. Para solucionar este problema, testou-se a utilização de dois separadores, com a qual se repôs o seu funcionamento correto.

Para possibilitar a comparação, foi replicada esta alteração no material da Bosch, o qual se passará a designar H2, e procedeu-se à execução dos testes. Em cada teste, foi possível registar a variação da corrente com o tempo nos primeiros 75 s das fases de carga e descarga, representadas na Figura 12.

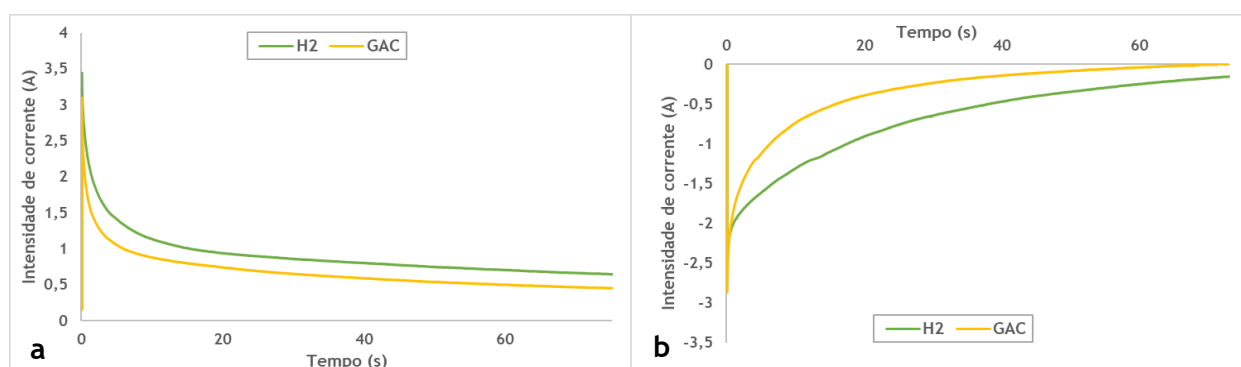


Figura 12 - Variação da intensidade de corrente com o tempo nas fases de adsorção (a) e dessorção (a) das amostras GAC e H2.

O comportamento dos materiais nas fases de carga (Figura 12a) e descarga (Figura 12b) foi visivelmente distinto. Enquanto que a adsorção do H2 se revelou superior, pelos seus pico de corrente e tempo de saturação mais elevados, o processo de dessorção neste material foi mais retardado, tendo um pico de corrente mais reduzido e um tempo de descarga mais elevado. Por sua vez, apesar de demonstrar uma fase de adsorção mais rápida, o GAC

apresentou picos de corrente simétricos e um tempo de descarga bastante mais reduzido, permitindo uma dessorção rápida.

Da corrente de saída, foram recolhidas amostras com cerca de 7 mL a tempos específicos do processo, para que se pudesse proceder à sua análise, posteriormente ao teste, uma vez que o protótipo não inclui um sistema de análise contínua incorporado. Foi efetuada uma medição de condutividade, assim como uma análise por cromatografia iónica, cujos resultados se encontram no Anexo 11.

Tendo em conta os resultados de condutividade obtidos, pela comparação da quantidade de iões de Mg^{2+} antes e após o processo de adsorção, verificou-se uma remoção de 13,2% e 10,6% no caso do carvão ativado adquirido pela empresa e do GAC, respetivamente. Considerando que o eletrodo do GAC foi preparado de forma básica, sem recurso a técnicas como laminação a quente em máquina de rolos ou Doctor Blade, por isso, sem garantir a homogeneidade do filme originado, e sem ter sido possível realizar um estudo de otimização da quantidade de ligante usada, o resultado obtido com este carvão ativado pode considerar-se bastante promissor, podendo até, com a aplicação destes últimos pontos, ultrapassar o resultado obtido pelo carvão ativado adquirido pela Bosch Termotecnologia. Estes resultados sugerem ainda que a preparação de um eletrodo de Supra50 - impossibilitada por falta de material - nas mesmas condições, poderia até alcançar um resultado superior ao obtido com o carvão ativado obtido pela empresa. Para a análise por cromatografia iónica, foi necessário diluir as amostras 100 vezes, o que induz um erro bastante elevado a esta medição. Por essa razão, considerou-se os resultados da medição da condutividade mais representativos. No entanto, os resultados demonstraram a mesma tendência que a condutividade, não se registando, nas eficiências de remoção, um erro maior do que 5%.

Para averiguar o efeito da utilização de dois separadores em lugar do plano inicial, que incluía apenas um, efetuou-se um ensaio com uma célula semelhante às anteriores e com o eletrodo adquirido pela Bosch Termotecnologia, aplicando apenas um separador. Foi medida a condutividade das amostras recolhidas da corrente de saída, a qual indicou uma quantidade de iões removida de apenas 7,2%. Com este dado, assume-se que a utilização de dois separadores seja preferencial à utilização de um, pelo aumento da quantidade adsorvida que proporciona, atribuído ao aumento de distância entre os eletrodos, que permite uma melhor formação da EDL. Esta tendência já tinha sido verificada nos estudos de Sans Palacios [25].

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente projeto, foram relacionadas as propriedades de diferentes materiais de carbono nanoestruturados com o seu desempenho como possíveis elétrodos de CDI. Através da análise do efeito das propriedades texturais na eletroadsorção do íon Mg^{2+} , foi possível destacar o papel de relevo que as elevadas áreas superficiais dos materiais de elétrodo e a natureza essencialmente microporosa demonstraram ter nas elevadas capacidades de adsorção que alcançaram, nomeadamente os materiais Supra50 e GAC. Do estudo da influência da química superficial, ressaltou-se a importância da presença de grupos funcionais contendo oxigénio, com claro benefício da presença de ácidos carboxílicos, refletido no desempenho dos CNT-Ox. Foi ainda possível concluir que a hidrofiliabilidade de um material e o tipo de grupos funcionais que apresenta na superfície lhe podem conferir um comportamento favorável como elétrodo de CDI, destacando-se, neste aspeto, também os CNT-N. Registou-se, por fim, o papel decisivo que o tratamento térmico aplicado às amostras durante a sua preparação pode ter na modulação das suas propriedades e consequente desempenho, podendo viabilizar ou desqualificar um material dependendo da temperatura a que é aplicado.

A fase de aplicação dos materiais desenvolvidos na empresa Bosch Termotecnologia viu a sua concretização limitada por motivos não contornáveis, nomeadamente de carência de material e equipamento adequado. No entanto, foi possível avaliar o desempenho do carvão ativado GAC no protótipo de CDI e comparar o mesmo com um material adquirido pela empresa. A remoção de íões atingida por estes materiais foi de 13,2% e 10,6%, respetivamente. No entanto, apesar de ligeiramente menor no caso do GAC, este carvão ativado não foi preparado com equipamento especializado como no caso do material adquirido pela empresa, augurando-se a obtenção de uma remoção mais significativa caso fosse possível estabelecer essas condições. Além disso, o GAC revela um tempo de descarga mais reduzido, sendo o seu comportamento nessa fase mais favorável à aplicação industrial.

5.1 Trabalhos Futuros

Apesar de ser uma alternativa promissora às tecnologias atualmente utilizadas, o processo de CDI compreende, ainda, uma aplicação inexistente à escala piloto industrial, não havendo registo de equipamentos reais que a alcancem. Contudo, nos últimos anos, os protótipos e as aplicações de pequena escala têm obtido resultados cada vez mais viáveis, evidenciando o carácter promissor desta tecnologia. Com isto em vista, sugerem-se linhas de trabalho que se prevê que possam ter sucesso neste processo.

Em primeiro lugar, propõe-se o estudo do efeito da variação dos parâmetros que se fixaram, como o potencial de trabalho, o caudal e a concentração inicial da corrente a tratar,

no que diz respeito ao processo, e a quantidade de ligante usada, relativamente aos materiais usados. Depois, sugere-se a aplicação do processo em materiais com propriedades específicas, para completar o estudo do efeito das propriedades texturais e de química superficial: um material que alie uma elevada área superficial (como a registada pelo Supra50) a uma forte mesoporosidade (característica do CX50) e materiais funcionalizados com recurso a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, de modo a realizar um estudo aprofundado da influência de cada grupo na adsorção seletiva de iões, bem como incorporação de dois ou mais heteroátomos nesses materiais. Face ao desempenho superior demonstrado pelos carvões ativados e aos resultados obtidos pela realização do processo de oxidação, sugere-se também que se utilize este mesmo processo nos carvões ativados com melhor desempenho (Supra50 e GAC), com vista a melhorar as suas propriedades superficiais e, conseqüentemente, proporcionar capacidades de adsorção mais elevadas.

Relativamente à aplicação em célula real, alguns pontos surgem como sugestão de trabalhos futuros, tais como a caracterização dos elétrodos após a sua utilização (com o objetivo de analisar a preservação dos mesmos) e a realização de ensaios que permitam avaliar a libertação do elétrodo para a água a tratar. Considerando que foi verificada uma influência da quantidade de separadores utilizada na adsorção dos iões estudados, sugere-se também o estudo deste fator, bem como da influência da utilização de diferentes malhas de separador. Além destes pontos, uma vez que uma maior área superficial passível de adsorver iões permite alcançar maiores eficiências de remoção, sugere-se a execução de ensaios com vários módulos de célula eletroquímica em série.

A estas propostas, acrescentam-se testes que foram discutidos, mas não executados, por falta de tempo e meios, sendo exemplos a medição do ponto de carga zero, ensaios de ciclabilidade e reprodutibilidade e a utilização de técnicas especializadas de deposição dos elétrodos. Os ensaios de ciclabilidade são de elevada importância também para a escala industrial, pois permitem avaliar a preservação dos elétrodos referida, assim como estudar o seu tempo de vida. No projeto inicial da presente dissertação, estava ainda planificado o estudo de três soluções diferentes como eletrólito: MgSO_4 , CaSO_4 e uma mistura das duas, de modo a comparar as características da eletroadsorção dos iões Mg^{2+} e Ca^{2+} separadamente e em simultâneo. No entanto, não foi possível concluí-lo, devido à duração do projeto, face ao tempo que demoraria realizar os testes eletroquímicos nas três soluções. Assim, propõe-se a realização dos estudos em falta referidos, bem como de outros iões, para avaliar a seletividade dos elétrodos perante os mesmos.

Referências

1. Park, J.-S., Song, J.-H., Yeon, K.-H., Moon, S.-H., *Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes*. Desalination, 2007. **202**(1): pp. 1-8.
2. Gabrielli, C., Maurin, G., Francy-Chausson, H., Thery, P., Tran, T.T.M., Tlili, M., *Electrochemical water softening: principle and application*. Desalination, 2006. **201**(1-3): pp. 150-163.
3. Seo, S.-J., Jeon, H., Lee, J.K., Kim, G.-Y., Park, D., Nojima, H., Lee, J., Moon, S.-H., *Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications*. Water Research, 2010. **44**(7): pp. 2267-2275.
4. Huang, Z.-H., Yang, Z., Kang, F., Inagaki, M., *Carbon electrodes for capacitive deionization*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(2): pp. 470-496.
5. Oren, Y., *Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review)*. Desalination, 2008. **228**(1): pp. 10-29.
6. Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., Biesheuvel, P.M., *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(8): pp. 1388-1442.
7. Kim, T., Yoon, J., *Relationship between capacitance of activated carbon composite electrodes measured at a low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **704**: pp. 169-174.
8. Mossad, M., Zou, L., *A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **213-214**: pp. 491-497.
9. Jia, B., Zhang, W., *Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review*. Nanoscale Research Letters, 2016. **11**(1): p. 64.
10. Barakat, M.A., *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry, 2011. **4**(4): pp. 361-377.
11. Escobar, I.C., Schäfer, A., *Sustainable water for the future: Water recycling versus desalination*. Vol. 2. 2009: Elsevier.
12. El-Dessouky, H.T., Ettouney, H.M., Al-Roumi, Y., *Multi-stage flash desalination: present and future outlook*. Chemical Engineering Journal, 1999. **73**(2): pp. 173-190.
13. Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P., *Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges*. Water Research, 2009. **43**(9): pp. 2317-2348.
14. Hanra, A., Prabhakar, S., *Studies on the removal of cadmium from effluents by reverse osmosis*. Indian Journal of Environmental Health, 1996. **38**(1): pp. 35-40.
15. Juang, R.-S., Shiau, L.-D., *Ion exchange equilibria of metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with Amberlite IRA-68*. Industrial & engineering chemistry research, 1998. **37**(2): pp. 555-560.
16. Siddiqui, B., Sharma, P., Sultan, M., *Adsorption studies on phosphate treated saw-dust: Separation of Cr (VI) from Zn²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ and their removal and recovery from electroplating waste*. Indian Journal of Environmental Protection, 1999. **19**(11): pp. 846-852.
17. Conlon, W.J., McClellan, S.A., *Membrane softening: a treatment process comes of age*. Journal-American Water Works Association, 1989. **81**(11): pp. 47-51.
18. Nachod, F.C., Schubert, J., *Ion exchange technology*. 2013: Academic Press.
19. Davis, S.H., *Water softening and reverse osmosis system*. 1981, Google Patents.
20. *Encyclopedia of Desalination and Water Resources (DESWARE)*, in *Energy requirements of desalination processes*. 2013, UNESCO, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
21. Tsai, Y.-C., Doong, R.-a., *Hierarchically ordered mesoporous carbons and silver nanoparticles as asymmetric electrodes for highly efficient capacitive deionization*. Desalination, 2016. **398**: pp. 171-179.
22. Suss, M., Porada, S., Sun, X., Biesheuvel, P., Yoon, J., Presser, V., *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?* Energy & Environmental Science, 2015. **8**(8): pp. 2296-2319.
23. Caudle, D., Murphy, G.W., Hock, R., Papastamatakis, A., Tucker, J.H., Wood, E.N., *Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes*. 1965, United States: University of Oklahoma, Office of Saline Water.
24. Johnson, A.M., Newman, J., Wilbourn, R.G., Venolia, A.W., Marquardt, C., United, S., *The Electrosorb process for desalting water*. Research and development progress report / United States Dept. of the Interior ; no. 516. 1970, Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior. iii, 31 p.
25. Sans Palacios, G., *Electrode design and cell operation of a capacitive deionization system*, in *Faculty 8 - Natural Sciences and Technology III 2013*, Saarland University.

26. Xu, X., Liu, Y., Wang, M., Zhu, C., Lu, T., Zhao, R., Pan, L., *Hierarchical hybrids with microporous carbon spheres decorated three-dimensional graphene frameworks for capacitive applications in supercapacitor and deionization*. *Electrochimica Acta*, 2016. **193**: pp. 88-95.
27. Hou, C.-H., Huang, C.-Y., *A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization*. *Desalination*, 2013. **314**: pp. 124-129.
28. Avraham, E., Yaniv, B., Soffer, A., Aurbach, D., *Developing Ion Electroadsorption Stereoselectivity, by Pore Size Adjustment with Chemical Vapor Deposition onto Active Carbon Fiber Electrodes. Case of Ca²⁺/Na⁺ Separation in Water Capacitive Desalination*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(19): pp. 7385-7389.
29. Dykstra, J.E., Zhao, R., Biesheuvel, P.M., van der Wal, A., *Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization*. *Water Research*, 2016. **88**: pp. 358-370.
30. Jeon, S.-i., Park, H.-r., Yeo, J.-g., Yang, S., Cho, C.H., Han, M.H., Kim, D.K., *Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(5): pp. 1471-1475.
31. Lee, J., Kim, S., Kim, C., Yoon, J., *Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(11): pp. 3683-3689.
32. Porada, S., Weingarth, D., Hamelers, H., Bryjak, M., Presser, V., Biesheuvel, P., *Carbon flow electrodes for continuous operation of capacitive deionization and capacitive mixing energy generation*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(24): pp. 9313-9321.
33. Porada, S., Sales, B.B., Hamelers, H.V.M., Biesheuvel, P.M., *Water Desalination with Wires*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012. **3**(12): pp. 1613-1618.
34. Zhao, R., Biesheuvel, P., Van der Wal, A., *Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): pp. 9520-9527.
35. Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P.M., van der Wal, A., *Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis*. *Desalination*, 2013. **330**: pp. 35-41.
36. Kim, T., Dykstra, J.E., Porada, S., van der Wal, A., Yoon, J., Biesheuvel, P.M., *Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. **446**: pp. 317-326.
37. Zhang, W., Mossad, M., Zou, L., *A study of the long-term operation of capacitive deionisation in inland brackish water desalination*. *Desalination*, 2013. **320**: pp. 80-85.
38. Shelp, G., Seed, L.P., de Beer, M., Maree, J., Strobos, G., *The DesEL System-Capacitive Deionization for the Removal of Ionic Contaminants from Water*. in *MSAS, Mali Symposium of Applied Sciences*. 2004.
39. Seed, L.P., Yetman, D.D., Pargaru, Y., Shelp, G.S., *The DesEL system-capacitive deionization for the removal of ions from water*. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006. **2006**(5): pp. 7172-7180.
40. Enterria, M., Figueiredo, J.L., *Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry*. *Carbon*, 2016. **108**: pp. 79-102.
41. Lin, C., Ritter, J.A., *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels*. *Carbon*, 1997. **35**(9): pp. 1271-1278.
42. González-González, J., Nájera-Lara, M., López-Ramírez, V., Ramírez-Vázquez, J.A., Segoviano-Garfias, J.J.N., *Spectrophotometric determination of the formation constants of calcium(II) complexes with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline in acetonitrile*. *Resource-Efficient Technologies*, 2016. **2**(4): pp. 240-246.
43. Chhabra, D., Nosworthy, N.J., dos Remedios, C.G., *The role of ATP, ADP and divalent cations in the formation of binary and ternary complexes of actin, cofilin and DNase I*. *Electrophoresis*, 2000. **21**(17): pp. 3863-3869.
44. Chang, L., Yu, Y., Duan, X., Liu, W., *Capacitive Deionization Performance of Activated Carbon Electrodes Prepared by a Novel Liquid Binder*. *Separation Science and Technology*, 2012. **48**(2): pp. 359-365.
45. Choi, J.-H., *Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process*. *Separation and Purification Technology*, 2010. **70**(3): pp. 362-366.
46. Enterria, M., Castro-Muniz, A., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J., Kyotani, T., *Effects of the mesostructural order on the electrochemical performance of hierarchical micro-mesoporous carbons*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(30): pp. 12023-12030.
47. Biesheuvel, P. *Activated carbon is an electron-conducting amphoteric ion adsorbent*. 2015.
48. Pekala, R.W., *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. *Journal of Materials Science*, 1989. **24**(9): pp. 3221-3227.
49. Job, N., Pirard, R., Marien, J., Pirard, J.-P., *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*. *Carbon*, 2004. **42**(3): pp. 619-628.
50. Lin, C., Ritter, J.A., *Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels*. *Carbon*, 2000. **38**(6): pp. 849-861.

51. 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, 2012. **159**(11): pp. A1861-A1866.
52. Paradise, M., Goswami, T., *Carbon nanotubes - Production and industrial applications*. Materials & Design, 2007. **28**(5): p. 1477-1489.
53. Dai, K., Shi, L., Fang, J., Zhang, D., Yu, B., *NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes*. Materials Letters, 2005. **59**(16): pp. 1989-1992.
54. Villar, I., Suarez-De la Calle, D.J., González, Z., Granda, M., Blanco, C., Menéndez, R., Santamaría, R., *Carbon materials as electrodes for electrosorption of NaCl in aqueous solutions*. Adsorption, 2011. **17**(3): pp. 467-471.
55. Rocha, R., Soares, O., Figueiredo, J., Pereira, M., *Tuning CNT Properties for Metal-Free Environmental Catalytic Applications*. C, 2016. **2**(3): pp. 17.
56. You, B., Yin, P., An, L., *Multifunctional Electroactive Heteroatom-Doped Carbon Aerogels*. Small, 2014. **10**(21): pp. 4352-4361.
57. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(9): pp. 1379-1389.
58. Gerber, I., Oubenali, M., Bacsa, R., Durand, J., Gonçalves, A., Pereira, M.F.R., Jolibois, F., Perrin, L., Poteau, R., Serp, P., *Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid*. Chemistry - A European Journal, 2011. **17**(41): pp. 11467-11477.
59. Enterría, M., Pereira, M.F.R., Martins, J.I., Figueiredo, J.L., *Hydrothermal functionalization of ordered mesoporous carbons: The effect of boron on supercapacitor performance*. Carbon, 2015. **95**: pp. 72-83.
60. Jia, B., Zou, L., *Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization*. Chemical Physics Letters, 2012. **548**: pp. 23-28.
61. Aslan, M., Zeiger, M., Jäckel, N., Grobelsek, I., Weingarth, D., Presser, V., *Improved capacitive deionization performance of mixed hydrophobic/hydrophilic activated carbon electrodes*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. **28**(11): pp. 114003.
62. Chen, Y., Yue, M., Huang, Z.-H., Kang, F., *Electrospun carbon nanofiber networks from phenolic resin for capacitive deionization*. Chemical Engineering Journal, 2014. **252**: pp. 30-37.
63. Gao, Q.J., Liu, X.X., Yuan, L., Zhang, K. *Effect of Activated Carbon Fiber Properties on Ca²⁺ Removal by Capacitive Deionization*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Trans Tech Publ.
64. Soares, O.S.G.P., Rocha, R.P., Gonçalves, A.G., Figueiredo, J.L., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., *Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling*. Carbon, 2015. **91**: pp. 114-121.
65. Soares, O.S.G.P., Gonçalves, A.G., Delgado, J.J., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., *Modification of carbon nanotubes by ball-milling to be used as ozonation catalysts*. Catalysis Today, 2015. **249**: pp. 199-203.
66. Soares, O.S.G.P., Rocha, R.P., Gonçalves, A.G., Figueiredo, J.L., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., *Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **192**: pp. 296-303.
67. Dai, Z., Peng, C., Chae, J.H., Ng, K.C., Chen, G.Z., *Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors*. Scientific reports, 2015. **5**: pp. 9854.
68. Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G., Kiros, Y., *Advanced alkaline water electrolysis*. Electrochimica Acta, 2012. **82**: pp. 384-391.
69. Farmer, J., Fix, D., Mack, G., *Capacitive deionization of water: An innovative new process*. Conference: 5. international conference on radioactive waste management and environmental remediation, Berlin (Germany), 3-9 Sep 1995; Other Information: PBD: 9 Jan 1995. 1995: ; Lawrence Livermore National Lab., CA (United States). Medium: ED; Size: 15 p.
70. Enterría, M., Gonçalves, A.G., Pereira, M.F.R., Martins, J.I., Figueiredo, J.L., *Electrochemical storage mechanisms in non-stoichiometric cerium oxide/multiwalled carbon nanotube composites*. Electrochimica Acta, 2016. **209**: pp. 25-35.
71. Oh, Y.J., Yoo, J.J., Kim, Y.I., Yoon, J.K., Yoon, H.N., Kim, J.-H., Park, S.B., *Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor*. Electrochimica Acta, 2014. **116**: pp. 118-128.
72. Guin, P.S., Das, S., Mandal, P.C., *Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review*. International Journal of Electrochemistry, 2011. **2011**: pp. 22.
73. Calvo, E.G., Rey-Raap, N., Arenillas, A., Menendez, J.A., *The effect of the carbon surface chemistry and electrolyte pH on the energy storage of supercapacitors*. RSC Advances, 2014. **4**(61): pp. 32398-32404.

Anexo 1 Preparação dos eletrodos

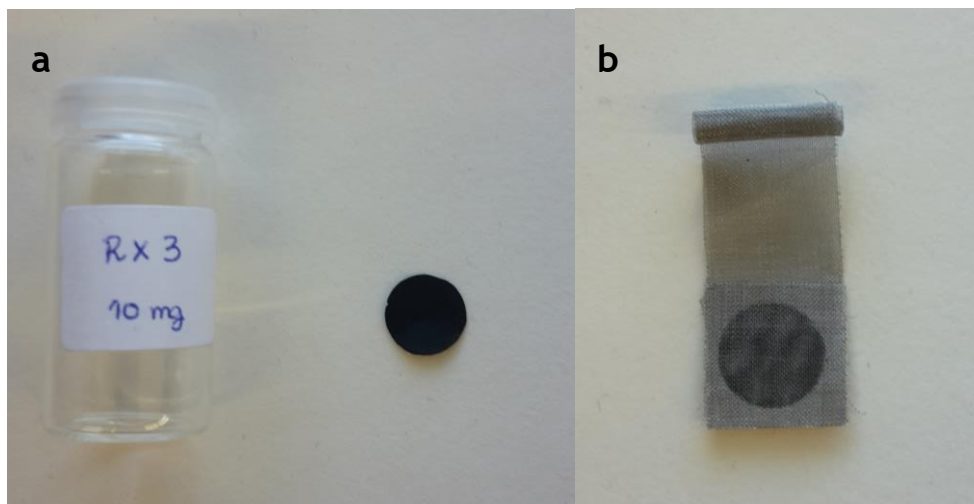


Figura 1 - Preparação do eletrodo da célula de três eletrodos: eletrodo após prensagem (a); eletrodo inserido na malha (b).

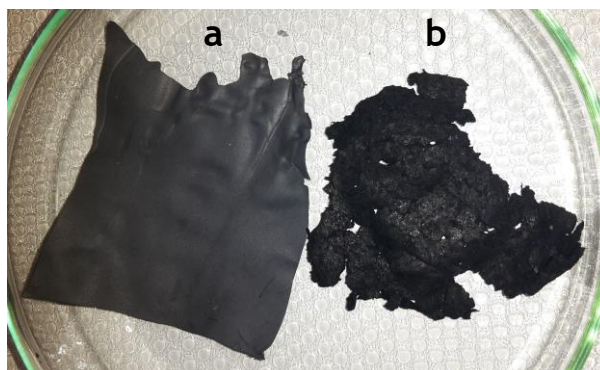


Figura 2 - Pastas de eletrodo preparadas para aplicação na célula real: carvão ativado (a); nanotubos de carbono oxidados (b).

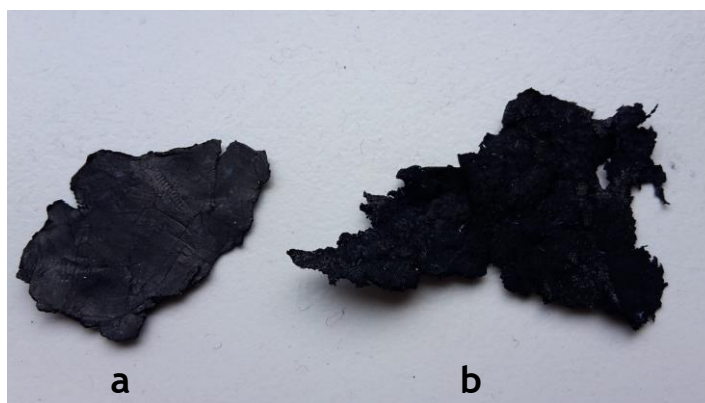


Figura 3 - Tentativa de otimização da pasta de nanotubos de carbono oxidados: adição de moagem em moinho de bolas (a); pasta original (b).



Figura 4 - Tentativa falhada da deposição da pasta de nanotubos oxidados no coletor de corrente (pasta utilizada - com moagem).

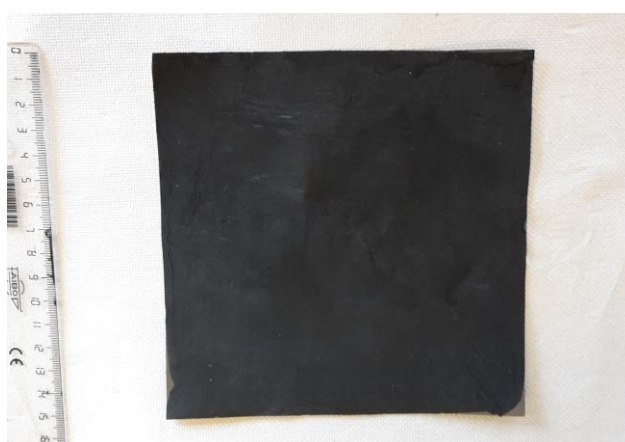


Figura 5 - Eléttrodo de GAC feito para aplicação no protótipo (método - pasta).

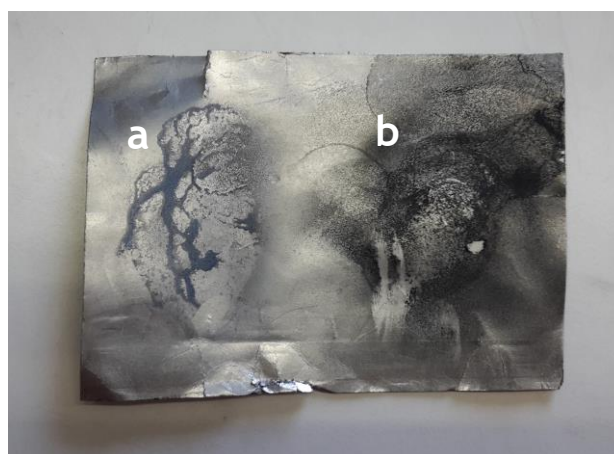


Figura 6 - Tentativa falhada de deposição da dispersão de GAC no coletor de corrente: alternativa com PTFE (a); tentativa inicial com Nafion® (b).

Anexo 2 Montagem das células eletroquímicas

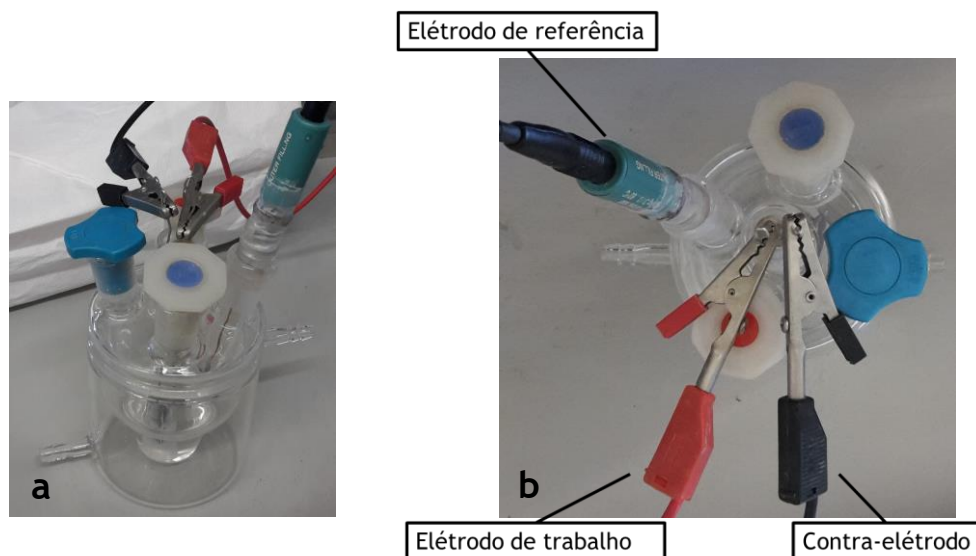


Figura 7 - Célula de três elétrodos (a) e indicação dos elétrodos que a compõem (vista aérea) (b).

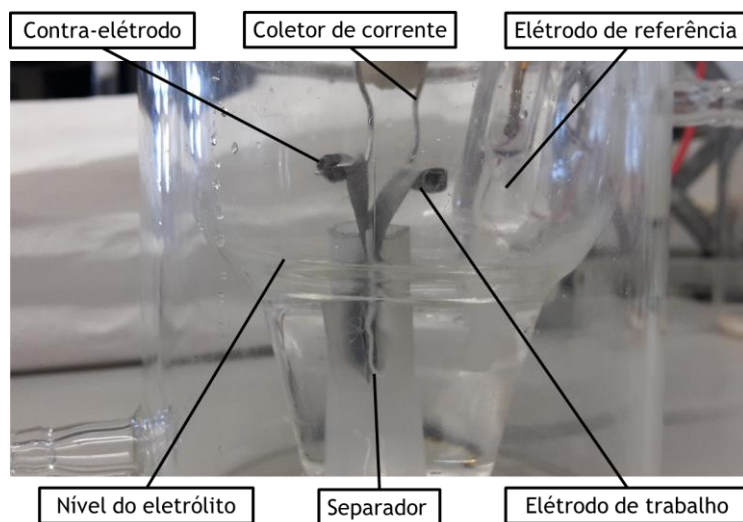


Figura 8 - Componentes da célula de três elétrodos - vista inferior.

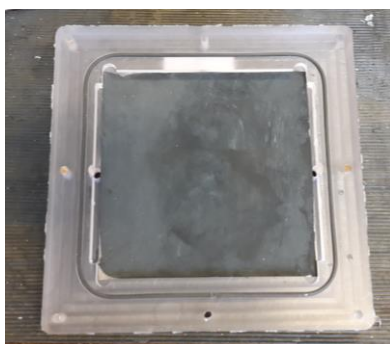


Figura 9 - Inserção do elétrodo preparado na célula eletroquímica real.

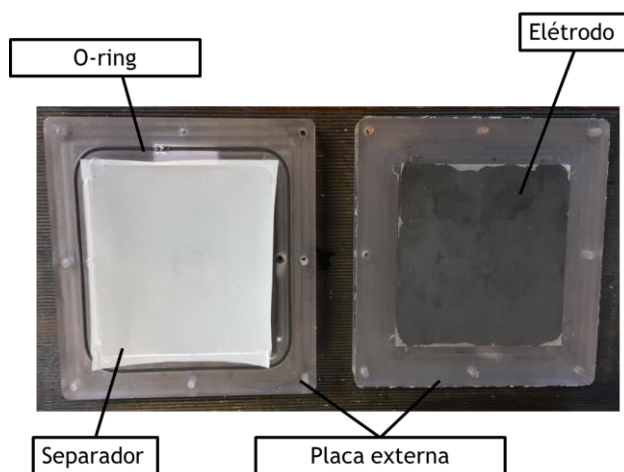


Figura 10 - Montagem da célula eletroquímica real de dois elétrodos.

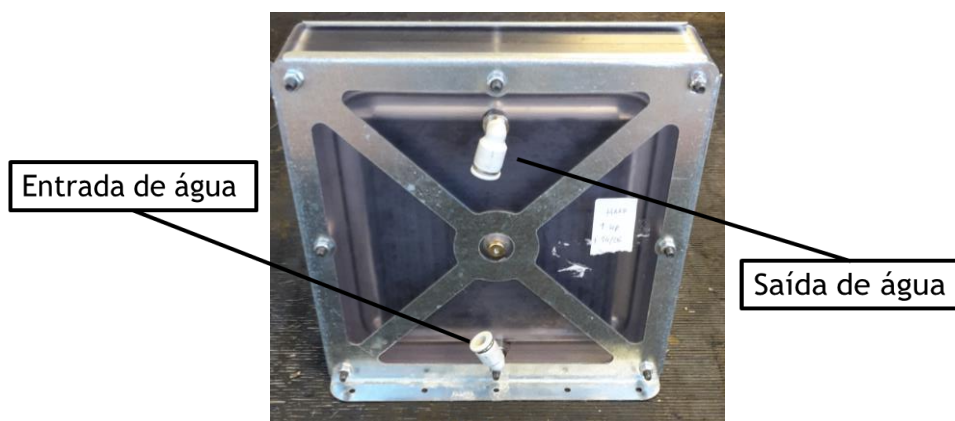


Figura 11 - Célula eletroquímica fechada para inserção no protótipo.

Anexo 3 Instalação experimental

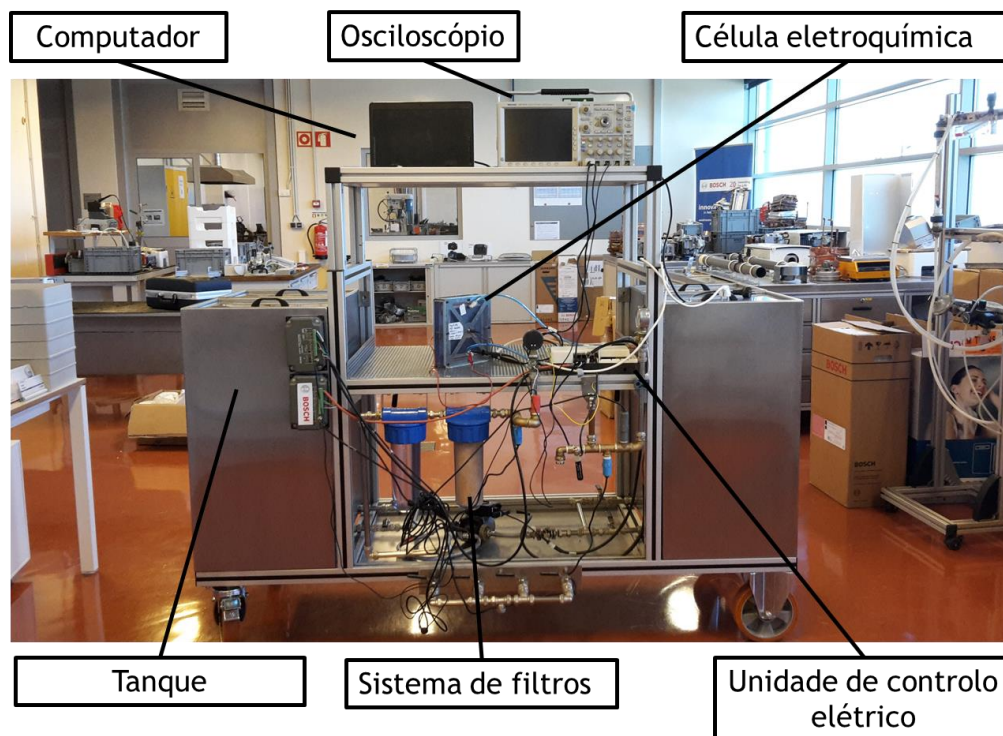


Figura 12 - Protótipo experimental na Bosch Termotecnologia - vista interna.

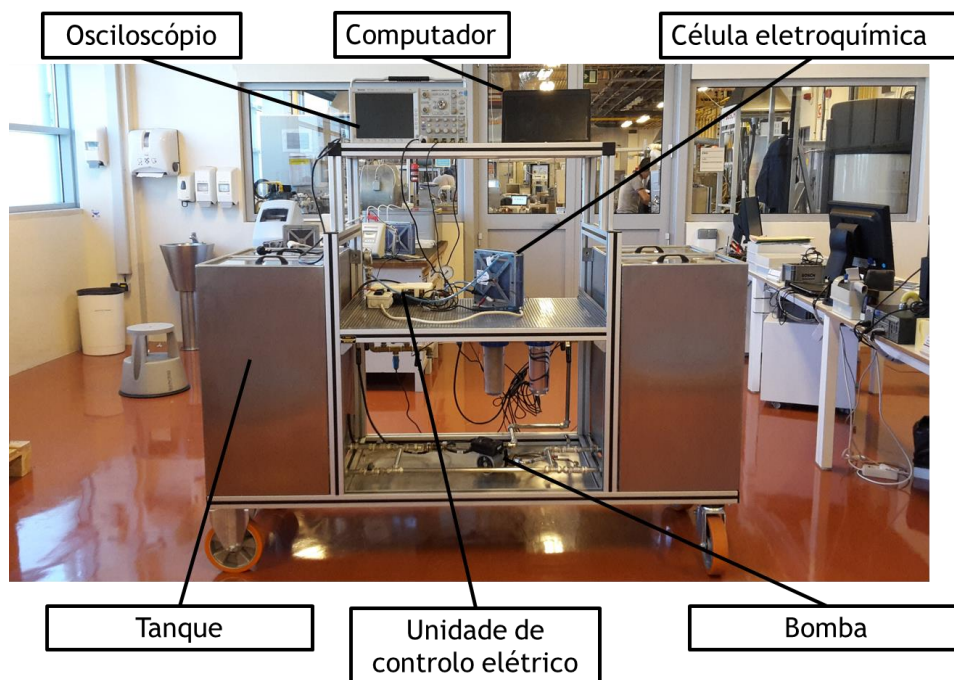


Figura 13 - Protótipo experimental na Bosch Tecnologia - vista externa.

Anexo 4 Avaliação das janelas de potencial

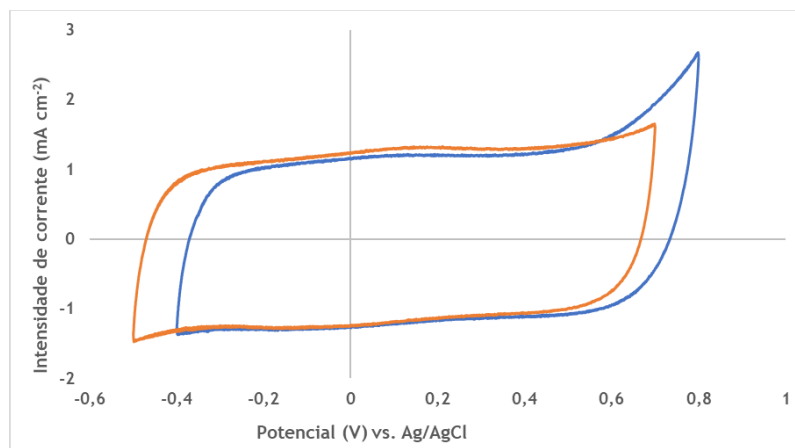


Figura 14 - Avaliação da janela de potencial da amostra CNT por CV a 2 mV s^{-1} .

Neste gráfico, o pico verificado nos valores mínimo e máximo de voltagem indicam que ocorrem processos não capacitivos no eletrodo, demonstrando a necessidade de ajustar a janela de estabilidade. Os picos situados nos valores mínimo e máximo correspondem à eletrólise da água para formação de hidrogénio e oxigénio, respetivamente, visto que a parte positiva corresponde à adsorção de iões negativos, e vice-versa. Assim, a janela de potencial representada na cor laranja é considerada mais adequada.

Anexo 5 Capacitância

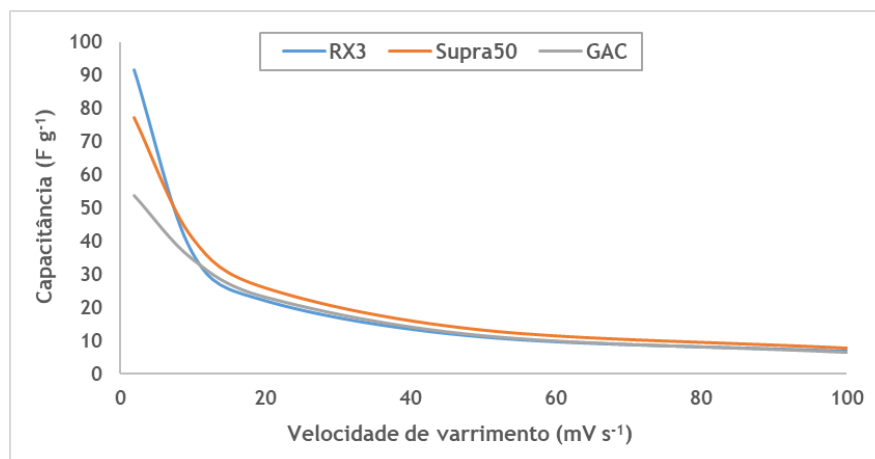


Figura 15 - Variação da capacitância com a velocidade de varrimento nos carvões ativados.

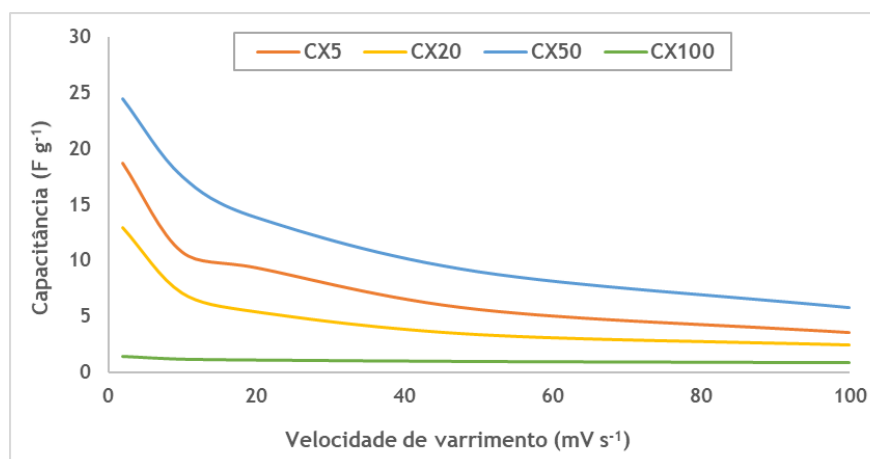


Figura 16 - Variação da capacitância com a velocidade de varrimento nos xerogéis de carbono.

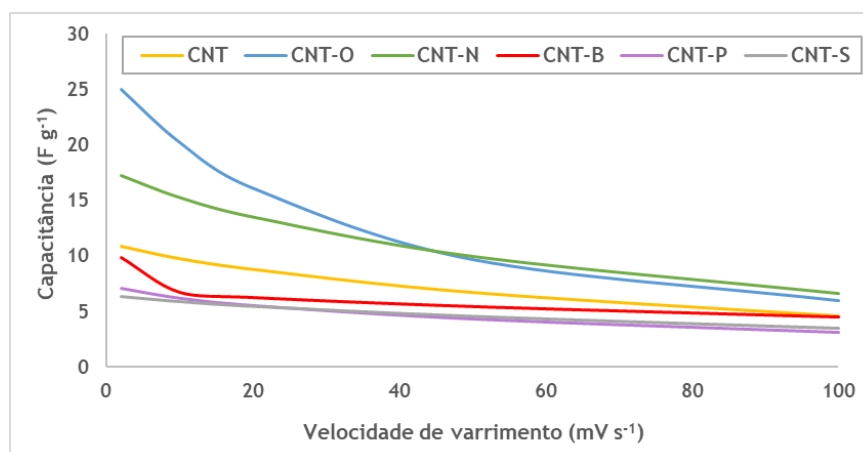


Figura 17 - Variação da capacitância com a velocidade de varrimento nos nanotubos de carbono funcionalizados.

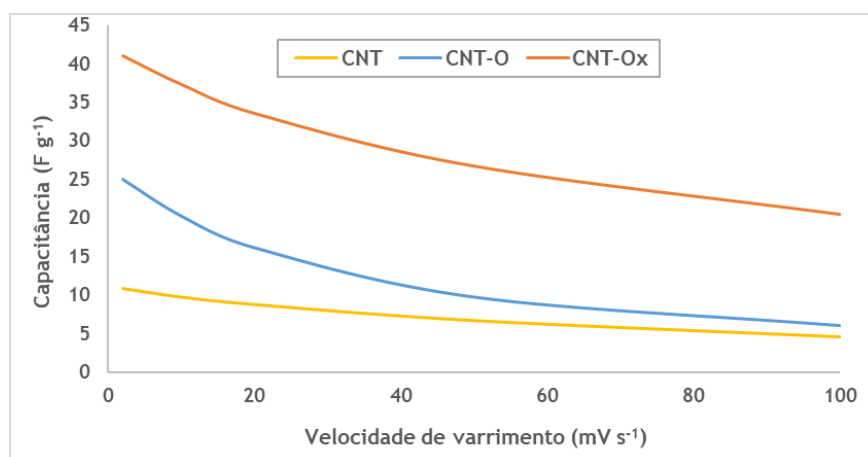


Figura 18 - Variação da capacitância com a velocidade de varrimento nos nanotubos de carbono oxidados.

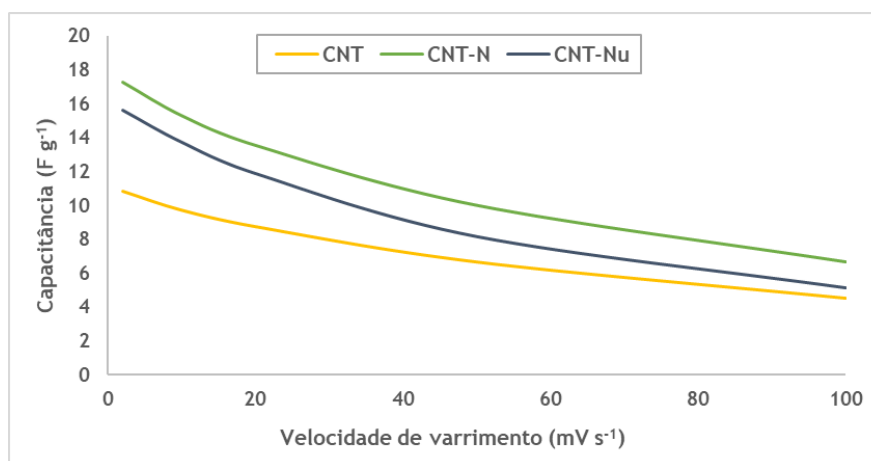


Figura 19 - Variação da capacitância com a velocidade de varrimento nos nanotubos azotados.

Anexo 6 Resistência equivalente em série

Tabela 1 - Valores de resistência da célula, do eletrodo e equivalente em série de cada material

Amostra	R_P ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	R_S ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	E_{SR} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
RX3	2,39	18,7	16,4
GAC	1,90	12,3	20,4
Supra50	2,15	10,2	8,09
CX5	2,29	10,9	8,59
CX20	2,43	61,6	59,1
CX50	2,28	6,00	3,72
CX100	2,50	21,4	18,8
CNT	2,72	7,42	4,69
CNT-Ox	1,06	9,94	8,88
CNT-O	2,05	11,0	8,93
CNT-N	2,04	8,28	6,23
CNT-NU	1,70	8,74	7,04
CNT-B	1,42	21,5	20,0
CNT-P	2,70	26,5	23,8
CNT-S	2,24	36,5	34,3

Anexo 7 Ensaio de EIS em nanotubos de carbono

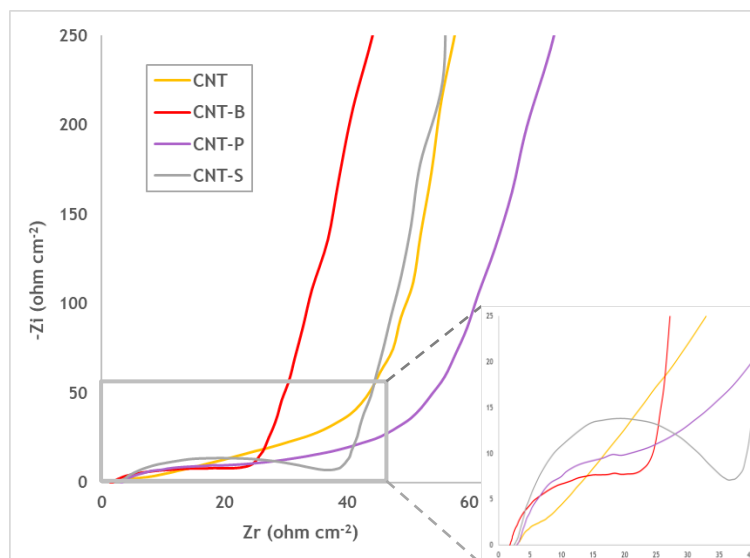


Figura 20 - Gráfico de EIS das amostras CNT, CNT-B, CNT-P e CNT-S.

Anexo 8 PZC

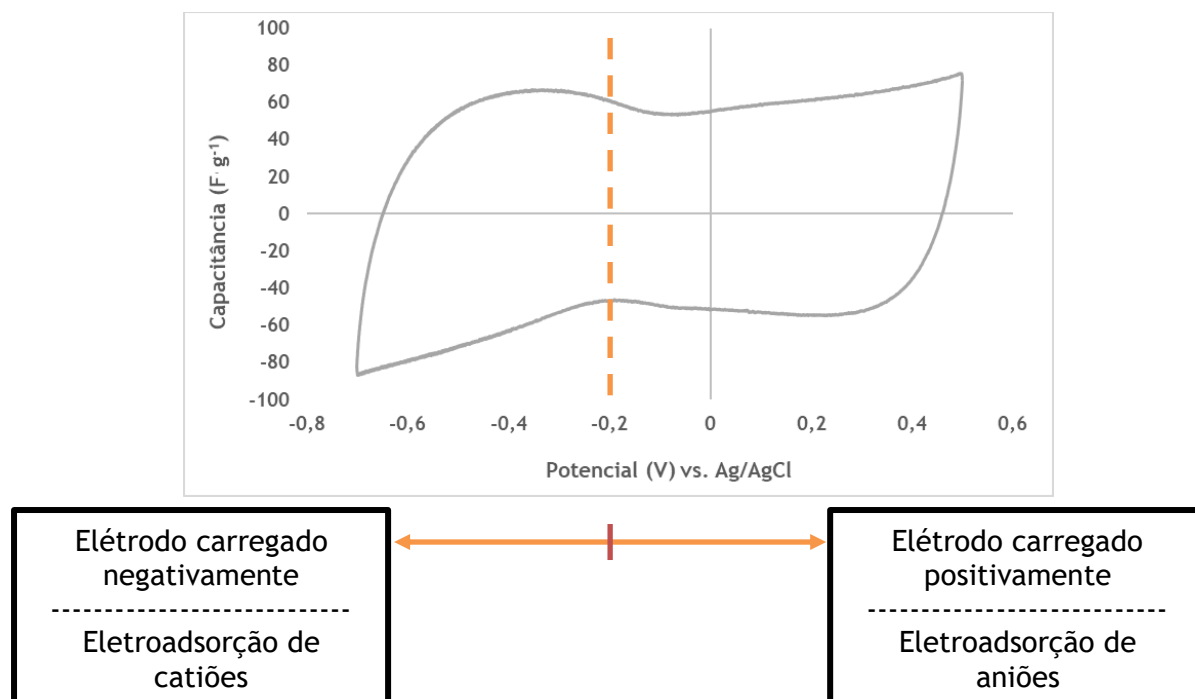


Figura 21 - Demonstração do PZC do carvão ativado GAC.

Anexo 9 Ensaios de CA em célula de dois eletrodos

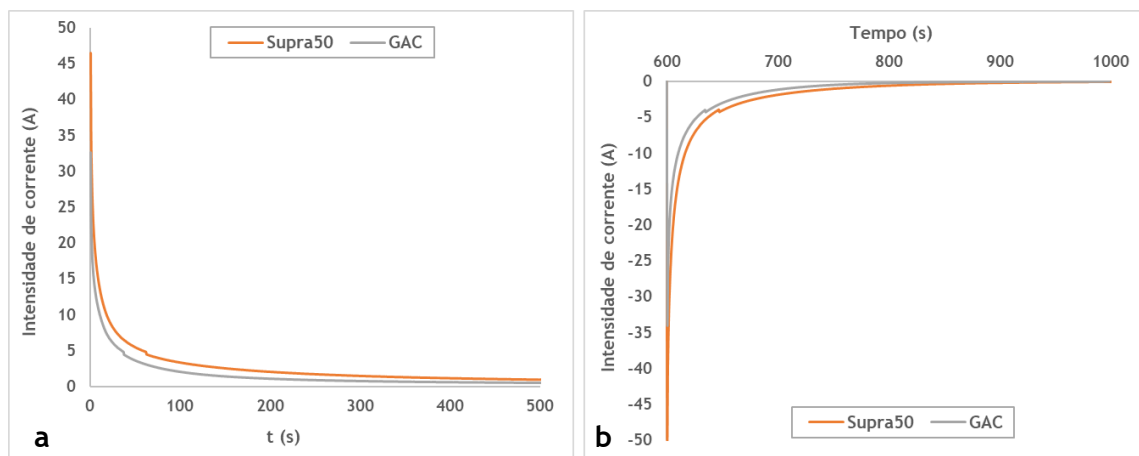


Figura 22 - Curvas de cronoamperometria das fases de adsorção (a) e dessorção (b) dos carvões ativados testados.

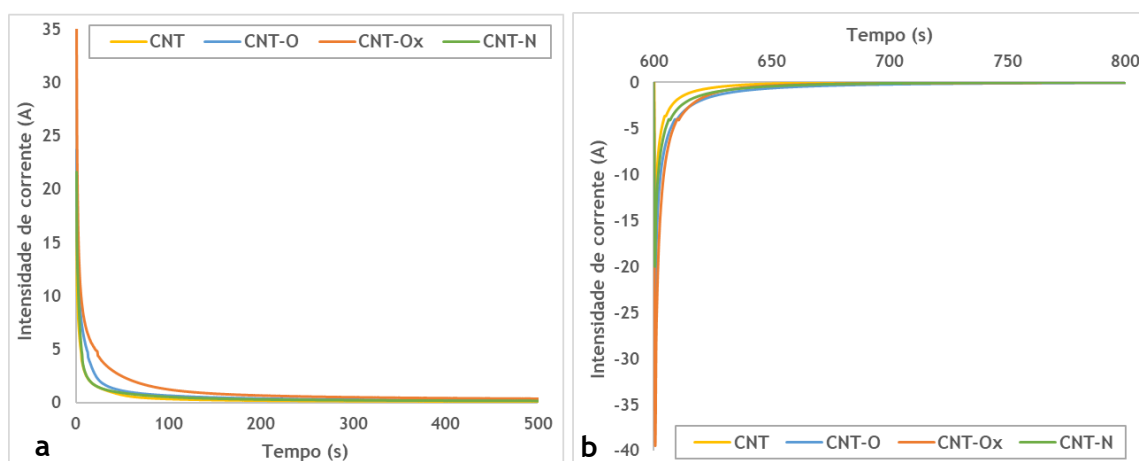


Figura 23 - Curvas de cronoamperometria das fases de adsorção (a) e dessorção (b) dos nanotubos de carbono testados.

Anexo 10 Ensaios de cronopotenciometria em célula de dois elétrodos

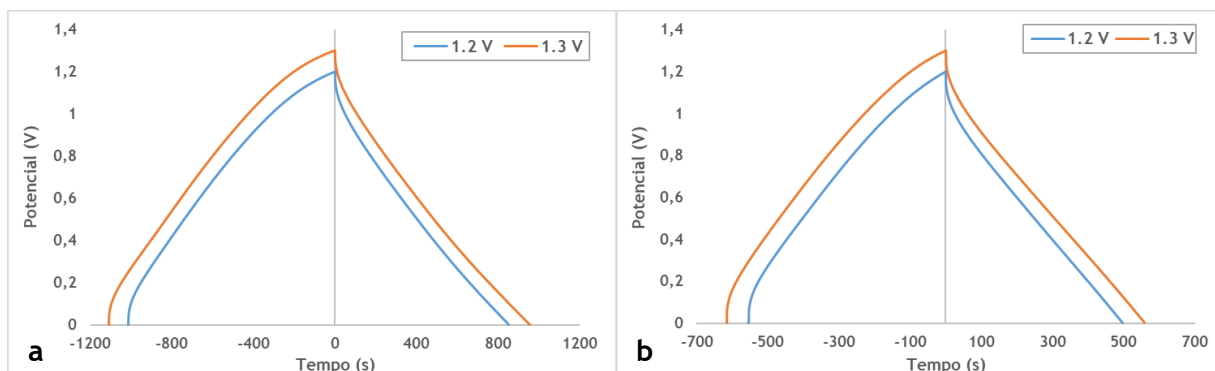


Figura 24 - Curvas de cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} dos carvões ativados Supra50 (a) e GAC (b).

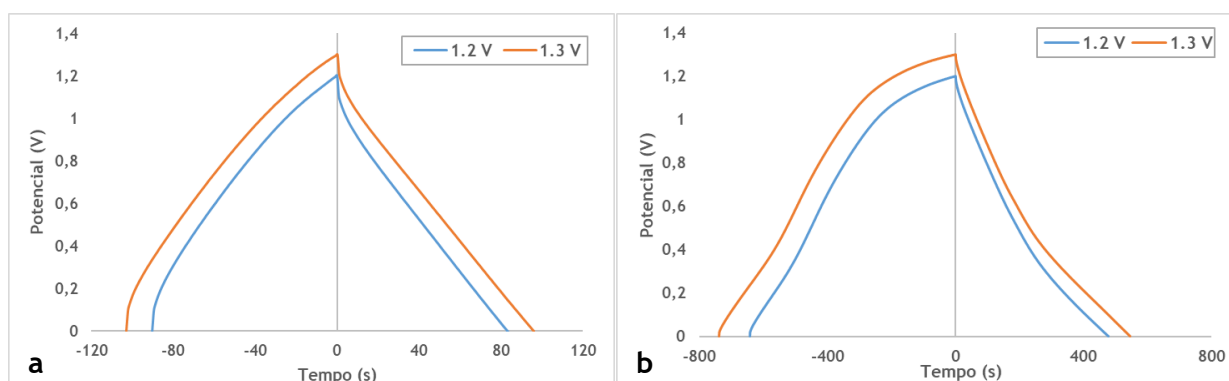


Figura 25 - Curvas de cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} das amostras CNT (a) e CNT-Ox (b).

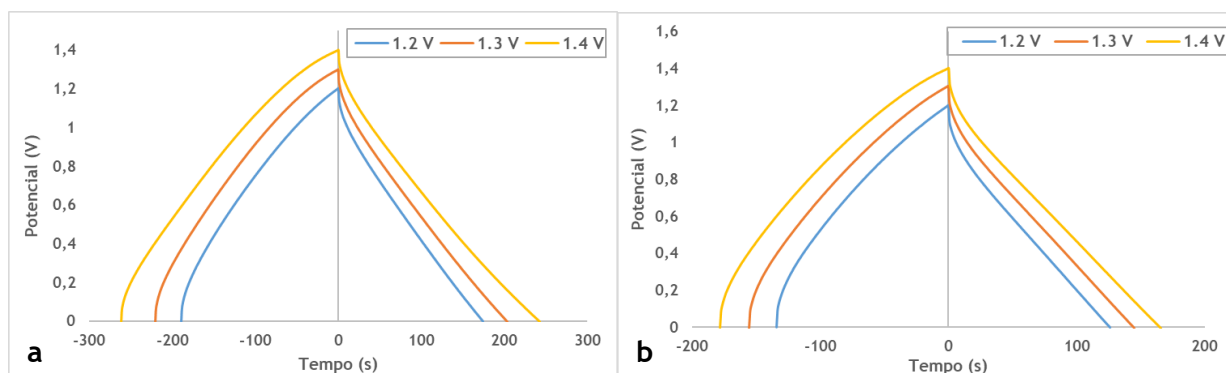


Figura 26 - Curvas de cronopotenciometria a 100 mA g^{-1} das amostras CNT-O (a) e CNT-N (b).

Anexo 11 Resultados dos testes realizados no protótipo de CDI

Tabela 2 - Resultados dos ensaios realizados no protótipo de CDI

Tempo de início de recolha(s)	Material			
	GAC		H2	
	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Mg ²⁺ (ppm)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Mg ²⁺ (ppm)
0	1364,0	1065,2	1398,0	1138,0
15	1348,3	1056,9	1367,0	1113,0
25	1263,3	997,2	1303,0	1011,5
35	1224,3	999,6	1252,0	946,71
45	1219,7	984,1	1236,0	1027,0
55	1228,7	993,6	1238,3	984,09
65	1234,3	997,2	n.a.	988,86
75	1247,7	1018,7	-	-
90	1268,7	1023,5	1213,3	953,06
105	1268,3	1006,8	1215,3	983,64
120	1276,0	1039,0	1219,3	972,16
150	-	-	1214,3	912,49
170	1281,0	1052,1	1227,7	937,55
180	Descarga			
300	n.a.	1084,3	1438,0	1136,8
360	1368,7	1118,9	1409,3	1120,8
420	1365,0	1083,1	-	-
470	-	-	1391,3	1117,7