

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Novos materiais para amaciamento de água através de desionização capacitiva

Dissertação de Mestrado

de

Isabel Constança de Lemos Nunes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em



BOSCH
Tecnologia para a vida



LABORATORY OF SEPARATION AND REACTION ENGINEERING
LABORATORY OF CATALYSIS AND MATERIALS

Orientador na FEUP: **Doutora Salomé Soares**

Coorientador na FEUP: **Prof. Doutor Fernando Pereira**

Orientador na Bosch Termotecnologia: **Doutora Alexandra Gonçalves**



Departamento de Engenharia Química

setembro de 2019

“Se podes sonhar, podes concretizar.”

Walt Disney

Agradecimentos

Terminada esta última, mas gratificante, etapa do meu percurso académico, queria deixar uma palavra de apreço a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, tornaram a realização desta dissertação possível.

Começo por agradecer aos meus orientadores: à Doutora Alexandra por, mesmo longe, ter acompanhado o meu trabalho ao longo destes meses, por, em alturas de mais dúvidas, me ter indicado o caminho a seguir, por me ter integrado tão bem na sua equipa na Bosch Termotecnologia e por me ter ajudado sem qualquer restrição; à Doutora Salomé por me ter ajudado e acompanhado no laboratório, pela disponibilidade para esclarecimento de dúvidas, por todo o conhecimento que me passou e, por fim, pela sua tranquilidade e confiança que me fizeram acreditar mais em mim e na realização desta dissertação; ao Professor Doutor Fernando Pereira por me incluir neste projeto, por demonstrar preocupação e por ajudar sempre que necessário.

À Bosch Termotecnologia por ter permitido a minha contribuição com este projeto, por me ter dado a oportunidade de trabalhar numa empresa de renome e por me apresentar a equipa de “Water Threat”. Uma palavra de apreço por me terem feito sentir parte da vossa equipa e por me ajudarem todos os dias na Bosch.

Ao LCM/LSRE por me ter dado a oportunidade de conhecer a realidade de trabalhar num laboratório e por me apresentar pessoas que nunca negaram um pedido de ajuda. Uma palavra de apreço mais pessoal à Patrícia, à Sofia e ao João por se mostrarem sempre tão preocupados com o meu trabalho.

À minha família por me ter apoiado ao longo destes 5 anos e por me mostrar todos os dias que, mesmo nos momentos mais difíceis, sou capaz de superar os desafios que a vida me coloca. Por serem as pessoas que vão sempre acreditar nas minhas capacidades e que nunca vão deixar de estar lá para mim.

Aos meus amigos por nunca me deixarem desistir, por serem sempre capazes de me colocar um sorriso na cara e por tornarem estes 5 anos nos melhores da minha vida.

E, por fim a ti, mãe, que me observas e proteges todos os dias. É a ti que dedico esta conquista.

Este trabalho foi suportado por: Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A presente dissertação surge da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de amaciamento de água para substituir as existentes no mercado atualmente, uma vez que estas têm impactos, significativos, no ambiente e na saúde do consumidor. De forma a colmatar estes problemas, tem-se apostado na investigação e avaliação de tecnologias com processos eletroquímicos, como é o caso da desionização capacitiva (CDI). Esta apresenta benefícios económicos, energéticos e ambientais, como a possibilidade de minimizar o desperdício de água e o facto de não necessitar de aditivos ou regenerantes, que a tornam vantajosa relativamente a outros processos. Ainda que sejam muitos os fatores que influenciam o desempenho do eletrodo da célula de CDI, o material que o compõe é aquele que apresenta mais impacto. Para tal, foi feito um estudo aprofundado das propriedades texturais e químicas de diferentes materiais de carbono com o propósito de avaliar quais as características favoráveis para o aumento do desempenho na remoção seletiva de iões, em particular para remoção de Mg^{2+} . Para tal, foram utilizados materiais de carbono (carvões ativados, nanotubos de carbono, negro de fumo e fibras de carbono comerciais) com diferentes propriedades químicas e texturais para preparar os eletrodos e as suas propriedades foram avaliadas através de diferentes técnicas de caracterização.

A avaliação do desempenho dos diferentes eletrodos preparados no LSRE-LCM foi realizada no protótipo desenvolvido pela Bosch Termotecnologia. Para além do estudo da influência do tipo de material de carbono e do tipo de agente ligante, foi também estudada a influência do número de eletrodos e da aplicação de membranas de permuta iónica (MCDI).

Os ensaios realizados na Bosch Termotecnologia permitiram concluir que entre todos os eletrodos testados o $CA-HNO_3+PVDF$ e o $SOFT+PVA$ (comercial) foram aqueles que demonstraram eficiências de remoção mais elevadas de Mg^{2+} , com valores de 4 % e 4,7 %, respetivamente, no caso dos ensaios com 6 eletrodos. Verificou-se que o aumento do número de eletrodos é um fator importante para o aumento da eficiência de remoção de iões. Para o caso de 6 e 32 eletrodos de $SOFT+PVA$, verificou-se um aumento de remoção de Mg^{2+} de 4,7% para 12,2 % sendo que no ensaio dos 32 eletrodos se verificou, ao longo de 27 ciclos de CDI, uma eficiência praticamente constante, demonstrando uma elevada durabilidade dos eletrodos. Relativamente à aplicação de membranas de permuta iónica verificou-se que os eletrodos com membranas sólidas na sua superfície possuem uma maior eficiência de corrente (49 %) quando comparado com eletrodos sem membranas (12 %) ou com membranas líquidas (24 %).

Palavras Chave: Desionização Capacitiva, Amaciamento da água, Eletrodos de carbono, Eletroquímica

Abstract

The presented dissertation arises from the need for the development of new technologies of water softening, to substitute the ones currently in the market, seeing as they pose a threat to both the environment and the consumer. To combat this issue, there has been an increasing investment in technology investigation and evaluation through the usage of electrochemical processes, such as capacitive deionization (CDI). This method provides economical, energetic and environmental benefits, like the possibility of decreasing water waste, as well as the fact of not needing additives nor regenerators, which makes it preferable and superior to other approaches.

Even though several factors influence the CDI cell's electrode's performance, the material of which it is made of posts the most noticeable effect. Therefore, to evaluate which characteristics favour the improvement of the performance on selective ion removal, in particular the removal of Mg^{2+} , an extensive study was conducted on the textural and chemical properties of different carbon-based materials. Thus, physical and chemical characterisations of the materials mentioned above were carried out using different techniques.

To make possible a further performance evaluation of the electrodes involved in the prototype developed by Bosch Termotecnologia, electrodes that combined different carbon materials and binders, were prepared, in the laboratory. Apart from the study on the influence of materials, an investigation on the influence of the number of electrodes and the application of ionic exchange membranes (MCDI) was carried out.

The trials that took place at Bosch Termotecnologia, allowed for the conclusion that out of all the electrodes tested, CA- HNO_3 +PVDF and SOFT+PVA (commercial) were the ones that revealed the most efficiency in removing Mg^{2+} , showing values of 4% and 4,7%, respectively, when tested with 6 electrodes. It was verified that an increase in the number of electrodes is a key factor in improving the ion removal efficiency. For the tests with 6 and 32 electrodes of SOFT+PVA, there was an increase of 4,7% to 12,2% on the removal of Mg^{2+} , given that in the test with 32 electrodes, after 27 cycles of CDI, the efficiency was nearly constant, showing high durability on the electrodes. Regarding the application of ionic exchange membranes, it was verified that electrodes with solid membranes on their surface have higher current efficiency (49%) when compared with electrodes without membranes (12 %) or electrodes with liquid membranes (24 %).

Keywords: Capacitive Deionization, Water softening, Carbon Electrodes, Electrochemistry

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.

Isabel Constança de Lemos Nunes

Isabel Constança de Lemos Nunes

setembro de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	3
1.3	Contributos do Trabalho	4
1.4	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Remoção de iões na água	6
2.2	Desionização Capacitiva	6
2.2.1	Materiais de eléctrodo de CDI	10
2.2.2	Aplicação de membranas	14
3	Materiais e Métodos	16
3.1	Seleção e preparação dos materiais de eléctrodo	16
3.2	Caracterização dos materiais de eléctrodo	17
3.3	Preparação dos eléctrodos	18
3.3.1	Preparação de soluções e deposições	18
3.3.2	Aplicação de membranas de permuta iónica nos eléctrodos	20
3.4	Avaliação do desempenho dos materiais de eléctrodo no protótipo de CDI da Bosch 20	
3.4.1	Preparação dos eléctrodos e montagem da célula.....	21
3.4.2	Montagem e funcionamento da instalação.....	21
3.4.3	Recolha e análise de amostras	23
4	Resultados e Discussão.....	24
4.1	Caracterização físico-química dos diferentes materiais de eléctrodo	24
4.1.1	Propriedades texturais	24
4.1.2	Análise Elementar	25
4.1.3	Dessorção a temperatura programada (TPD)	27
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	28

4.2	Seleção dos elétrodos com maior desempenho	30
4.3	Estudo da influência do número de elétrodos e durabilidade.....	35
4.4	Estudo da aplicação de membranas de permuta iónica	43
5	Conclusões e Trabalhos futuros	47
6	Referências	49
Apêndice A.....		51
A.1	Preparação de elétrodos	51
A.2	Membranas de permuta iónica	58
A.3	Montagem da célula eletroquímica.....	59
A.4	Instalação experimental	60
A.5	Perfis de TPD obtidos para os diferentes materiais.....	62
A.6	Corrente obtida, no momento de carga, para os diferentes elétrodos estudados	63

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema básico de uma célula de desionização capacitiva. Adaptado de [16].	7
Figura 2. Perfis de corrente e tensão obtidos durante um ciclo com A) tensão constante e B) corrente constante. Adaptado de [2].	9
Figura 3. Representação esquemática das etapas de eletroadSORÇÃO (a) e regeneração (b) na tecnologia de MCDI. Adaptado de [1].	15
Figura 4. Célula de CDI desenvolvida pela Bosch Termotecnologia.	21
Figura 5. Perda de massa dos materiais de A) carvão ativado, B) carbon black, C) nanotubos de carbono e dos D) comerciais, ao longo do tempo.	29
Figura 6. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para dois pares de elétrodos de CA-OM+PVDF preparados utilizando dois métodos de deposição diferentes: do pincel (A) e da pistola (B).	30
Figura 7. Perfis de corrente obtidos durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para cada par de elétrodos preparados com diferentes agentes ligantes: A) CA-OM; B) CA-HNO ₃ ; C) CA-N; D: CB-O; E) CB-HNO ₃ ; F) CB-N; G) SOFT.	32
Figura 8. Análise dos perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga), para cada par de elétrodos com agente ligante mais adequado.	33
Figura 9. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para os elétrodos A) CA-O+PVDF e B) CA-O-3+PVDF.	34
Figura 10. Análise da distribuição do tamanho dos poros dos diferentes carvões ativados (CA-O e CA-O-3).	34
Figura 11. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos CDI (carga e descarga) para o elétrodo de SOFT+PVA com caudais de A) 2,90 e B) 4,07 mL·s ⁻¹ .	35
Figura 12. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para A) 2 e B) 6 elétrodos de CA-HNO ₃ +PVDF.	36
Figura 13. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para A) 2, B) 6 e C) 32 elétrodos de SOFT+PVA.	37
Figura 14. Variação da A) Condutividade e B) Concentração de Mg ²⁺ normalizadas obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 elétrodos de SOFT+PVA e para 6 elétrodos de CA-HNO ₃ +PVDF.	38

Figura 15. Eficiência de remoção de Mg^{2+} obtida durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 eletrodos de CA- HNO_3 +PVDF e 6 eletrodos de SOFT+PVA.....	40
Figura 16. Variação da A) concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas e C) eficiência de remoção de Mg^{2+} obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 e 32 eletrodos de SOFT+PVA.	41
Figura 17. Avaliação da durabilidade dos 32 eletrodos de SOFT+PVA através da análise do perfil de corrente obtida durante 27 ciclos de CDI.	42
Figura 18. Variação da A) concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas e C) eficiência de remoção de Mg^{2+} obtidas durante os ciclos 1,5,9,13,17,21 e 26 de CDI para 32 eletrodos de SOFT+PVA.	43
Figura 19. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga, descarga, inversão de polaridade e descarga) para 6 eletrodos de SOFT+PVA A) com membranas sólidas, B) sem membranas e C) com membranas líquidas.	44
Figura 20. A) Concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga, descarga, inversão de polaridade e descarga) para os eletrodos de SOFT+PVA com e sem membranas.	45
Figura 21. Eficiência de corrente obtida para 6 eletrodos de SOFT+PVA com e sem membranas (líquidas e sólidas).....	46
Figura A.1.1. Eletrodos a) CA-OM+PVDF (aplicação com pistola) e b) CA-OM+PVDF (aplicação com pincel).	51
Figura A.1.2. Eletrodo CA-OM+PVA+GA (aplicação com pincel).	51
Figura A.1.3. Eletrodos a) CA- HNO_3 +PVA+GA (aplicação com pincel) e b) CA- HNO_3 +PVDF (aplicação com pincel).	52
Figura A.1.4. Eletrodos a) CA-N+PVA+GA (aplicação com pincel) e b) CA-N+PVDF (aplicação com pincel).	52
Figura A.1.5. Eletrodos a) CB-O+PVA (aplicação com pincel) e b) CB-O+PVDF (aplicação com pincel).	52
Figura A.1.6. Eletrodos a) CB- HNO_3 +PVA (aplicação com pincel) e b) CB- HNO_3 +PVDF (aplicação com pincel).	53
Figura A.1.7. Eletrodos a) CB-N+PVA (aplicação com pincel) e b) CB-N+PVDF (aplicação com pincel).	53

Figura A.1.8. Eléctrodo CA-O-3 + PVDF (aplicação com pincel).	53
Figura A.1.9. Eléctrodo NTC-N+PVDF+DMF (25 mL) - aplicação com pincel.	54
Figura A.1.10. Eléctrodo NTC-O+PVA+H ₂ O (20 mL) - aplicação com pincel.	54
Figura A.1.11. Eléctrodo NTC-O+PVDF+DMF (20 mL) + Triton (900 µL) - aplicação com pincel.....	54
Figura A.1.12. Eléctrodos NTC-HNO ₃ +PVDF+DMF (20 mL) + Triton (900 µL) -aplicação com pincel.....	55
Figura A.1.13. Eléctrodos a) SOFT+PVA e b) SOFT+PVDF.....	55
Figura A.1.14. Eléctrodos a) ACF+PVA e b) ACF+PVDF.....	55
Figura A.1.15. Eléctrodos a) FBC+PVA e b) FBC+PVDF.....	56
Figura A.1.16. 32 eléctrodos SOFT+PVA.....	56
Figura A.1.17. 6 eléctrodos CA-HNO ₃ +PVDF.....	56
Figura A.1.18. Eléctrodos SOFT + PVA + Membranas sólidas (1ºprocedimento).....	57
Figura A.1.19. 6 eléctrodos de SOFT+PVA a) sem e com membranas b) líquidas e c) sólidas (2º procedimento).....	57
Figura A.2.1. Membranas líquidas de permuta A) aniónica e B) catiónica.....	58
Figura A.2.2. Membranas sólidas de permuta A) aniónica e B) catiónica.....	58
Figura A.3.1. Montagem da célula de CDI com um par de eléctrodos.....	59
Figura A.3.2. Montagem da célula de CDI com vários pares de eléctrodos.....	59
Figura A.4.1. Instalação experimental na Bosch Termotecnologia.....	60
Figura A.4.2. Esquema 3D da instalação experimental na Bosch Termotecnologia.....	61
Figura A.4.3. Unidade de controlo electrónico manual com interruptores de carga, inversão de polaridade e descarga (neutro).....	61
Figura A.5.1. Perfis de TPD, evolução de CO e CO ₂ , respetivamente, obtidos para os materiais de carvão ativado (A e B), carbon black (C e D), nanotubos de carbono (E e F) e para os comerciais (G e H).....	62

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades texturais dos diferentes materiais estudados.....	24
Tabela 2. Análise elementar dos diferentes materiais estudados.	26
Tabela 3. CO e CO ₂ desorvido na análise dos diferentes materiais estudados.....	28
Tabela 4. Percentagens de carbono fixo, cinzas e voláteis para os diferentes materiais estudados por TG.	28
Tabela A.6.1. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodos CA-OM+PVDF (pincel) e CA-OM+PVDF (pistola).....	62
Tabela A.6.2. Valores dos picos de corrente obtidos pelos diferentes elétrodos.....	62
Tabela A.6.3. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodos CA-O+PVDF e CA-O-3+PVDF.....	63
Tabela A.6.4. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodos SOFT+PVA com um caudal de 2,90 mL·s ⁻¹ e 4,07 mL·s ⁻¹	63
Tabela A.6.5. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 2 e 6 elétrodos CA-HNO ₃ +PVDF.....	63
Tabela A.6.6. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 2,6 e 32 elétrodos SOFT+PVA.....	63
Tabela A.6.7. Valores dos picos de corrente obtidos para 32 elétrodos de SOFT+PVA, ao longo de 27 ciclos.....	64
Tabela A.6.8. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 6 elétrodos SOFT+PVA com e sem membranas (sólidas e líquidas).....	64

Notação e Glossário

S_{MESO}	Área de mesoporos	$m^2 \cdot g^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica	$m^2 \cdot g^{-1}$
μ_i	Concentração de Mg^{2+} da amostra recolhida	$g \cdot L^{-1}$
μ_0	Concentração de Mg^{2+} da solução a tratar	$g \cdot L^{-1}$
δ_i	Condutividade da amostra recolhida	$\mu S \cdot cm^{-1}$
δ_0	Condutividade da solução a tratar	$\mu S \cdot cm^{-1}$
F	Constante de Faraday	$C \cdot mol^{-1}$
I	Corrente	A
$\eta_{corrente}$	Eficiência de corrente	%
η	Eficiência de remoção de Mg^{2+}	%
$\Delta\mu$	Variação da concentração de Mg^{2+} normalizada	
$\Delta\delta$	Variação da condutividade normalizada	
V_{MICRO}	Volume de microporos	$cm^3 \cdot g^{-1}$
V	Volume do efluente	L
V_P	Volume total de poros	$cm^3 \cdot g^{-1}$

Lista de Siglas

PVA	Álcool polivinílico
TGA	Análise termogravimétrica
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CB	<i>Carbon black</i>
CB-N	<i>Carbon black</i> dopado com azoto
CB-O	<i>Carbon black</i> original
CB-HNO ₃	<i>Carbon black</i> oxidado com ácido nítrico
CA	Carvão ativado
CA-N	Carvão ativado dopado com azoto
CA-O	Carvão ativado original
CA-OM	Carvão ativado original moído
CA-HNO ₃	Carvão ativado oxidado com ácido nítrico
CDI	Desionização capacitiva
MCDI	Desionização capacitiva por membranas
TPD	Dessorção a temperatura programada
DMF	Dimetilformamida
EDL	Dupla camada elétrica
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
GA	Ácido glutárico
AEM	Membranas de permuta aniónica
CEM	Membranas de permuta catiónica
NTC	Nanotubos de carbono
NTC-N	Nanotubos de carbono dopados com azoto
NTC-O	Nanotubos de carbono originais
NTC-HNO ₃	Nanotubos de carbono oxidados com ácido nítrico

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente, assegurar a disponibilidade de água potável a preços acessíveis respeita um dos maiores desafios a nível tecnológico, social e económico. Reconhecido pelas Nações Unidas como um direito básico de todos os seres humanos, o acesso à água potável é, ainda, limitado a uma pessoa em cada sete em todo o mundo [2]. Trata-se de um recurso essencial para toda a vida na Terra e é, também, uma matéria-prima crucial em diversas indústrias, tais como alimentar, petroquímica, agrícola e farmacêutica.

A verdade é que, devido ao crescimento populacional, à urbanização, à rápida industrialização, às alterações climáticas globais e às normas de qualidade da água mais restritas, a quantidade de água doce, é cada vez mais limitada. Estima-se que em 2025 o volume de água consumido, pela indústria seja 50% superior ao consumido em 1995 e que em 2050 entre 2 e 7 mil milhões de pessoas enfrentarão a escassez de água [3].

Ainda que este seja um recurso abundante apenas uma fração, dos 3% de água doce presentes na Terra, é alcançável ao ser humano, levando a que seja necessário recorrer à água salgada, existente em maior quantidade. No entanto, a elevada salinidade torna difícil o seu uso para fins domésticos sendo, assim, de extrema importância o desenvolvimento de processos de dessalinização [3]. Ao longo dos anos, várias tecnologias de dessalinização foram desenvolvidas e usadas com base em métodos térmicos, eletroquímicos, de membrana, entre outros. Contudo, devido a um grande consumo monetário e energético, tornou-se urgente, e altamente requerido, aprimorar estes métodos de forma a melhorar a eficiência energética e a viabilidade económica [4].

Assim, a desionização capacitiva, ou CDI (do inglês *Capacitive Deionization*), surgiu como uma tecnologia alternativa de purificação de água mais eficiente, rentável e amiga do ambiente, especializada na dessalinização das águas salobra e do mar [4]. Não obstante as vantagens que este processo acarreta, chegou-se à conclusão de que este deixava de ser energeticamente eficiente quando a solução aquosa possuía uma concentração de sais superior a $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, uma vez que a remoção de uma grande quantidade de iões seria mais dispendiosa do que a remoção da água por outros métodos [2]. Contudo, a tecnologia de desionização capacitiva é considerada uma técnica versátil uma vez que, para além de ser aplicada na dessalinização de água, pode ser aplicada no tratamento de águas residuais e, com um maior rendimento, no amaciamento de água [5, 6].

Por outro lado, não obstante, de sua apreensão perante a escassez de água, a população tem-se mostrado progressivamente mais alerta para a qualidade da água que consome. Em

regiões mais desenvolvidas, como a Europa e os Estados Unidos, a água funciona como um veículo de conforto nos lares, não estando em causa a qualidade da água para consumo humano. Nestas regiões, a água que chega às torneiras das casas possui uma elevada dureza, isto é, tem na sua composição uma grande concentração de iões cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), que são os maiores responsáveis pela formação de calcário, provocando entupimentos em tubagens e torneiras, diminuindo o tempo de vida dos equipamentos domésticos que utilizam água (como são exemplo, máquinas de lavar, esquentadores e caldeiras). Por este motivo, a procura por equipamentos de amaciamento de água, para aplicar à entrada de canos, tem aumentado cada vez mais por parte dos consumidores residenciais. Além de aumentar significativamente o tempo de vida dos equipamentos e instalações que usam água, o uso de detergentes é mais eficiente e torna a pele e cabelos mais suaves depois do banho.

Atualmente, a tecnologia estado de arte dos amaciadores de água é a permuta iónica, que consiste num tanque de resina que contém iões H^+ ou Na^+ na qual é realizada a troca destes iões pelos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} quando a água dura passa na resina. No entanto, esta tecnologia apresenta alguns inconvenientes tanto ambientais como a nível do conforto para o utilizador. A questão ambiental prende-se com o facto de necessitar de grandes quantidades de sal para realizar a regeneração, o que leva a descargas de concentrações elevadas deste para os efluentes. Em algumas regiões dos Estados Unidos, como a Califórnia, a presença de sais nos efluentes está a ser regulamentada. Além disto, a água macia obtida através de permuta iónica, geralmente é rica em Na^+ , o que não é benéfico para a saúde de pessoas que sofrem de hipertensão, por exemplo, exigindo a compra de água engarrafada para consumo. O facto desta tecnologia exigir a adição periódica de sal, torna-se desconfortável para o utilizador.

Assim, de forma a colmatar todos os inconvenientes, que a tecnologia de permuta iónica acarreta, outras tecnologias têm sido investigadas e avaliadas, como é o caso dos processos eletroquímicos. Atualmente, a Bosch Termotecnologia SA (em Aveiro) está a introduzir na Europa os seus primeiros equipamentos de amaciamento de água que usam a tecnologia de permuta iónica. No entanto, a pensar no impacto ambiental e na saúde e conforto do consumidor, em paralelo, a Bosch está a investigar a tecnologia de desionização capacitiva (CDI) para substituir a atualmente existente no mercado (permuta iónica). Com a tecnologia de CDI, é pretendido que esta minimize o desperdício de água e não necessite de aditivos nem regenerantes.

Deste modo, a presente dissertação surge na sequência de outros trabalhos já iniciados anteriormente, tendo sido proposto em parceria com o LSRE/LCM, o desenvolvimento e preparação de materiais de elétrodo para aplicação no amaciamento de água através da desionização capacitiva. Para tal, será necessário um estudo aprofundado relativamente às propriedades texturais e químicas dos diferentes materiais com o propósito de perceber quais

as características favoráveis para o aumento do desempenho, ou seja, para uma maior eficiência de remoção de Mg^{2+} . Para além disso, de forma a aumentar a eficiência do sistema e a durabilidade dos elétrodos, será também estudada a influência da aplicação de membranas na superfície dos elétrodos. Uma tecnologia alternativa, recente, e também conhecida por desionização capacitiva por membranas, ou MCDI (do inglês *Membrane Capacitive Deionization*).

1.2 Apresentação da Empresa

Presente em Portugal desde 1911, a Bosch é uma das empresas mais reconhecidas do país. Atualmente, a empresa está sediada em Lisboa, onde são realizadas atividades de vendas, marketing, contabilidade e comunicação, e está igualmente localizada em Aveiro, Braga e Ovar com os grupos Bosch Termotecnologia, Bosch Car Multimedia Portugal e Bosch Security Systems, respetivamente. Atualmente, com uma exportação de mais de 95% da sua produção para mercados internacionais, emprega cerca de 4800 colaboradores e é considerada uma das maiores empregadoras industriais de Portugal. Dados comprovam que, em 2017, gerou cerca de 1,5 mil milhões de euros em vendas internas.

Através da Vulcano Termodomésticos SA, a Bosch Termotecnologia SA iniciou a sua atividade em Aveiro, no ano de 1977, com base num contrato com a Robert Bosch para a transferência de tecnologia utilizada pela empresa alemã no fabrico de esquentadores. Mais tarde, em 1988, a empresa foi adquirida pelo Grupo Bosch.

A qualidade, estratégia de vendas e assistência pós-venda conduziu a uma liderança rápida e sólida no mercado nacional de esquentadores. Líder no mercado europeu desde 1992, a Bosch Termotecnologia é considerada o centro de especialização da Robert Bosch para este produto, sendo responsável pela conceção e desenvolvimentos de novos dispositivos, bem como pela sua produção e comercialização. A empresa fornece soluções de água quente através de esquentadores (elétricos e a gás), caldeiras e bombas de calor para todo o mundo.

O seu sucesso assenta na inovação, contando com uma equipa no centro de competências composta por cerca de 200 engenheiros. É aqui que são criadas e desenvolvidas as suas grandes inovações, como o primeiro esquentador com funções de conectividade gerido através de uma app instalada no smartphone.

Hoje, a Bosch é um dos principais dinamizadores da economia de Aveiro, com cerca de 1300 colaboradores e uma rede de parceiros institucionais que trabalham em harmonia para o seu sucesso.

1.3 Contributos do Trabalho

A realização desta dissertação teve como objetivos o desenvolvimento de materiais para amaciamento de água através de CDI e o estudo da durabilidade dos elétrodos e da aplicação de membranas de permuta iónica (adquiridas à empresa *Fumatech*). Para a construção dos elétrodos, foi necessária a funcionalização e caracterização de materiais de carbono em pó, como o carvão ativado, o *carbon black* e os nanotubos de carbono. Foram também preparados elétrodos usando materiais comerciais (adquiridos à empresa *Kuraray*). A caracterização dos materiais comerciais adquiridos à empresa *Kuraray* foi efetuada por mim e pelo José Barbosa uma vez que ambos utilizamos estes materiais comerciais, SOFT e ACF, no desenvolvimento da dissertação. Para além disso, os procedimentos de preparação de elétrodos e aplicação de membranas foram, também, concretizados por mim.

Os ensaios para a avaliação do desempenho dos elétrodos, também foram realizados por mim no protótipo da célula de CDI desenvolvido pela Bosch.

1.4 Organização da Tese

De forma a organizar e estruturar o conteúdo da presente dissertação, esta foi dividida em 6 capítulos. O primeiro capítulo, “Introdução”, tem como objetivos expor a problemática na qual o trabalho em questão se insere, introduzir a tecnologia que surge como possível solução ao problema, referir contributos no trabalho, definir objetivos para a realização do estudo e, por fim, apresentar de uma forma breve a empresa Bosch Termotecnologia. No capítulo subsequente, “Contexto e Estado da Arte”, é feito um levantamento do estado da arte de tecnologias de dessalinização e, mais especificamente, de tecnologias de amaciamento de água. Para além disso, é desenvolvida, com maior detalhe, a tecnologia de CDI referindo e caracterizando o processo eletroquímico e materiais usados. O capítulo 4, “Materiais e Métodos”, consiste numa descrição detalhada de todos os procedimentos, e condições de análise, utilizados na preparação e caracterização de materiais e elétrodos de carbono. De seguida, o capítulo “Resultados e Discussão”, reúne os resultados, obtidos na caracterização dos materiais e nos ensaios realizados na Bosch, com respetivas discussões fundamentadas. O capítulo 6, “Conclusões” sumariza todas as conclusões obtidas pela execução deste trabalho relacionando os resultados com os objetivos iniciais e refere uma opinião pessoal sobre possíveis trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

A procura por processos de dessalinização de água mais inovadores e economicamente viáveis é cada vez maior, nomeadamente em países de terras desertas e com privação de recursos de água doce [7]. A verdade é que, já em 2012 mais de mil milhões de pessoas viviam em regiões sem água potável e, aproximadamente, 2.3 mil milhões de pessoas sofriam por falta de água. Com o aumento do número de pessoas sem acesso a água potável, e uma vez que os processos convencionais de tratamento de água existentes não são eficientes na redução da salinidade, têm vindo a ser desenvolvidos métodos de dessalinização [3].

A verdade é que, ao longo dos anos, foram elaboradas estratégias de otimização para tornar estes processos mais eficientes e rentáveis. Contudo, o grande consumo de energia é ainda um impedimento para a sustentabilidade a longo prazo e, por isso, diversos estudos têm sido dedicados à compreensão da relação entre a dessalinização e a energia requerida [6]. Assim, emergiu a tecnologia de desionização capacitiva, um processo de tratamento e purificação de água, baseado na adsorção eletroquímica de iões. De facto, este tipo de tecnologia permite separar os sais da água, sem obrigar a água a passar por vários estados físicos, como no caso da destilação instantânea de múltiplas etapas, ou como no caso da osmose inversa (tecnologia mais comum no tratamento de água) em que apenas 50% da água que entra no sistema é tratada [8].

Com o desenvolvimento da tecnologia de CDI, verificou-se que, para além do seu uso na dessalinização da água do mar ou salobra, esta poderia, também, ser usada noutro tipo de aplicações que requerem a remoção de iões de uma solução aquosa. Um exemplo é o amaciamento de água cuja finalidade consiste na extração de minerais divalentes dissolvidos, como são exemplo o cálcio, magnésio, alumínio, bário, ferro, zinco, entre outros [9]. Estes expressam-se na dureza total da água, mas são os iões cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) que usualmente estão presentes em maior concentração em águas duras. Elevadas concentrações destes iões na água reagem com aniões como os do sabão, diminuindo a eficiência da limpeza e, por consequência, exigindo um maior consumo de detergentes. Para além disso, estes minerais são responsáveis pela formação de calcário, provocando problemas de incrustação, conduzindo a falhas sérias como o entupimento de membranas e a obstrução de tubagens de caldeiras, permutadores de calor e aparelhos elétricos (máquinas de lavar a loiça, a roupa e ferros de vapor), diminuindo a sua eficiência [10].

Como alternativa de baixo consumo energético e baixo custo operacional, o CDI é uma tecnologia que pretende colmatar os problemas anteriormente mencionados, excluindo a formação de poluição secundária e a necessidade da intervenção do utilizador, durante a etapa de regeneração, recorrendo a uma abordagem elétrica. Nos últimos anos, a investigação e o desenvolvimento de sistemas de amaciamento de água têm direcionado os seus esforços em

sistemas de CDI [11]. Efetivamente, os progressos feitos nesta área têm-se focado, principalmente, na expansão da aplicação de carbonos porosos como materiais de elétrodos. Deste modo, atualmente, os elétrodos utilizados na indústria têm por base o carvão ativado, conferindo boa condutividade elétrica e elevada área superficial específica aliados a um custo reduzido de produção [12]. Contudo, problemas como a durabilidade e a estabilidade dos elétrodos surgem aquando da utilização dos mesmos. Assim, surge o presente projeto focado em desenvolver elétrodos de carvão ativado, e outros materiais de carbono, que sejam capazes de remover iões Mg^{2+} , demonstrando durabilidade e estabilidade.

2.1 Remoção de iões na água

A dessalinização tem como finalidade a remoção de sais e minerais para a produção de água doce [3]. Osmose inversa, eletrodialise, filtração por membranas, evaporação térmica, destilação multi-efeito e destilação instantânea de múltiplas etapas são alguns dos processos usados atualmente [1, 4]. Estes processos podem classificar-se em métodos de separação, conhecidos por removerem o sal da água através de forças elétricas e mecânicas, como são exemplo a osmose inversa e a eletrodialise, ou em métodos térmicos, caracterizados por separarem o sal através de um processo de mudança de fase, como são exemplo a destilação multi-efeito, a destilação instantânea de múltiplas etapas e a evaporação térmica [13].

No que respeita à remoção de iões para efeito de amaciamento de água, sabe-se que a tecnologia mais usada atualmente é a permuta iónica que implica o uso de sais para regenerar os elétrodos. Como referido no capítulo 0, isto traduz-se em inconvenientes tanto ambientais como ao nível do conforto para o utilizador e é por essas razões que é necessário o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis a longo prazo.

Assim, surgiu a CDI, uma alternativa cuja eficiência depende amplamente do material que compõe os elétrodos. Ao contrário de outras tecnologias, os sistemas de CDI não necessitam de uma quantidade de energia tão elevada, de um módulo de membranas complexo, nem de elevadas pressões para proceder à sua operação. Desta forma, concluiu-se que seria interessante explorar a desionização capacitiva na remoção de iões da água, desenvolvendo diferentes materiais à base de carbono para o efeito [4].

2.2 Desionização Capacitiva

Em meados da década de 60 e início da década de 70, foram datados os primeiros estudos acerca da tecnologia de desionização capacitiva. Em 1966, as equipas de investigação de D.D. Caudles e S. Johnson [5], da Universidade de Oklahoma, foram as primeiras a introduzir o conceito de desmineralização eletroquímica de água usando elétrodos de carbono. Mais tarde, Y. Oren e A. Soffer [5], desenvolveram um processo cíclico de dessalinização de água baseado na CDI, através do bombeamento paramétrico eletroquímico. Contudo, foi apenas em 1996 que

esta área se mostrou relevante, quando Farmer *et al.* [14] desenvolveram elétrodos de aerogel de carbono de elevada eficiência. Desde então, o processo de desionização capacitiva, para dessalinização, tem sofrido avanços, a uma velocidade considerável, devido a um aumento rápido da escassez de água [5, 15].

A sigla CDI tem origem nas palavras “desionização” e “capacitiva”. O termo “desionização” refere-se à remoção de iões enquanto que o termo “capacitiva” refere-se ao uso de um capacitor ou condensador, dispositivo composto por um (ou mais) par de elétrodos separados por um dielétrico, capaz de armazenar energia (cargas) através da aplicação de um potencial entre os dois elétrodos [5]. Baseado num processo de eletroadsorção, o sistema é composto por uma célula de dessalinização, uma fonte de alimentação de corrente contínua, um condutivímetro e uma bomba peristáltica. A célula possui dois elétrodos, constituídos por um coletor de corrente revestido por materiais de eléctrodo, dispostos em paralelo e separados por um *spacer* [4]. Usualmente, devido à sua resistência à corrosão e à sua elevada condutividade eléctrica, a grafite é o material escolhido para usar como coletor de corrente. De facto, a função deste elemento consiste em distribuir, uniforme- e eficientemente, para o material de eléctrodo a corrente providenciada pela fonte externa. Por outro lado, o *spacer*, geralmente constituído por uma malha polimérica ou outro isolante eléctrico, tem como função evitar a ocorrência de curto-circuito entre os elétrodos [7]. A Figura 1 mostra uma célula de CDI com a adição de membranas de permuta iónica, técnica designada de MCDI e abordada na secção 2.2.2.

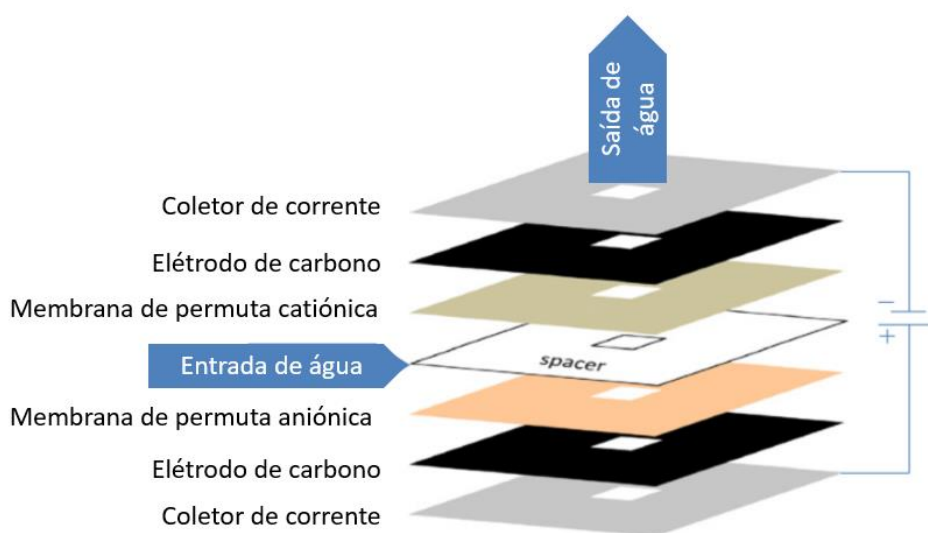


Figura 1. Esquema básico de uma célula de desionização capacitiva. Adaptado de [16].

Como já referido anteriormente, esta tecnologia baseia-se no funcionamento de um condensador, em que por aplicação de um potencial entre os dois elétrodos, se gera um campo eléctrico. Num sistema de CDI, o campo eléctrico gerado entre os elétrodos, permite exercer

forças elétricas nas cargas (iões) presentes na solução que está a passar entre os mesmos, promovendo a eletroadsorção dos iões positivos (catiões) e negativos (aniões) nos eléctrodos, cátodo e ânodo, respetivamente.

O cátodo, carregado negativamente, eletroadsorve catiões, tais como o cálcio (Ca^{2+}), o magnésio (Mg^{2+}), e metais pesados, como o crómio (Cr^{3+}), o chumbo (Pb^{2+}) e o cádmio (Cd^{2+}), enquanto que o ânodo, carregado positivamente, eletroadsorve os aniões como o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o cloreto (Cl^-) e o arseniato (AsO_4^{3-}) [1]. O mecanismo usado nesta etapa, também denominada de etapa de eletroadsorção, consiste na formação de uma dupla camada elétrica, ou EDL (do inglês *Electrical Double Layer*), que imobiliza os iões à superfície dos eléctrodos, permitindo a remoção destes da solução que passa entre os eléctrodos [2].

Posteriormente, os eléctrodos atingem a saturação, estado em que atingem a sua capacidade máxima de eletroadsorção, isto é, não conseguem imobilizar mais nenhuma carga à sua superfície. Este estado pode-se verificar através da medição de duas grandezas, da condutividade da água tratada, a qual aumenta aquando da saturação, e através da corrente do equipamento, a qual é zero quando os eléctrodos saturam. Alcançando este estado, é necessário efetuar uma segunda etapa do processo de CDI, a eletroregeneração. Esta etapa consiste na remoção dos iões eletroadsorvidos à superfície dos eléctrodos, renovando a sua capacidade para posteriores etapas de eletroadsorção. O processo de eletroregeneração poderá ser realizado apenas através do curto-circuito da célula ou pela conjugação deste com a inversão do potencial aplicado na célula. Geralmente, o curto-circuito é o método mais utilizado, consistindo no cancelamento do campo elétrico gerado durante a eletroadsorção. Consequentemente, os iões vão difundindo para o efluente de solução, libertando-se da superfície dos eléctrodos. De facto, este constitui o método mais simples para a eletroregeneração dos eléctrodos, podendo ser aplicado em qualquer configuração operacional dos sistemas de CDI. Contudo, noutras configurações com membranas de permuta iónica à superfície dos eléctrodos existe a possibilidade de recorrer ao método de conjugação do curto-circuito com inversão de polaridade. Este torna-se mais eficaz que o primeiro apresentado, pois a eletroregeneração é efetuada através da geração de um campo elétrico de sentido oposto ao da eletroadsorção, forçando a libertação dos iões da superfície dos eléctrodos. Ainda assim, é necessário o curto-circuito da célula antes e após a inversão da polaridade para descarga elétrica dos próprios eléctrodos [7].

É importante salientar que a diferença de potencial aplicada nos eléctrodos nunca poderá exceder o potencial da hidrólise da água, ou seja, o ponto em que as ligações da molécula de água, entre os átomos de hidrogénio e de oxigénio, quebram, que é de 1.23 V [5].

O desempenho da tecnologia de CDI está, não só, relacionado com as propriedades do material dos eléctrodos, como também com outras configurações do sistema, tais como a

espessura do eletrodo, a geometria do *spacer* e a configuração da célula, e configurações operacionais [2].

Relativamente às configurações operacionais, a tensão e a corrente são duas variáveis importantes a ter em conta, podendo o sistema trabalhar a tensão constante ou a corrente constante. Quando o sistema funciona a tensão constante, Figura 2-A, a variável de análise é a densidade da corrente que está intimamente relacionada com a concentração de iões na água a ser tratada. Isto é, durante a etapa de eletroadsorção, a densidade de corrente do sistema irá aumentar até ao ponto de eletroadsorção máxima (ponto C da Figura 2-A) e, simultaneamente, a concentração de iões na água, após passagem na célula, diminui. No caso em que o sistema funciona a corrente constante, Figura 2-B, a densidade de corrente deixa de ser uma das variáveis de análise da remoção de iões, uma vez que passa a ser um parâmetro de entrada, usualmente fixo. Efetivamente, neste modo de operação, o estímulo de eletroadsorção é uma corrente constante aplicada aos eletrodos, conferindo uma taxa bem definida ao processo de remoção de iões. No entanto, este último não permite observar, tão facilmente, a capacidade máxima de remoção do sistema, o que se torna uma desvantagem [7].

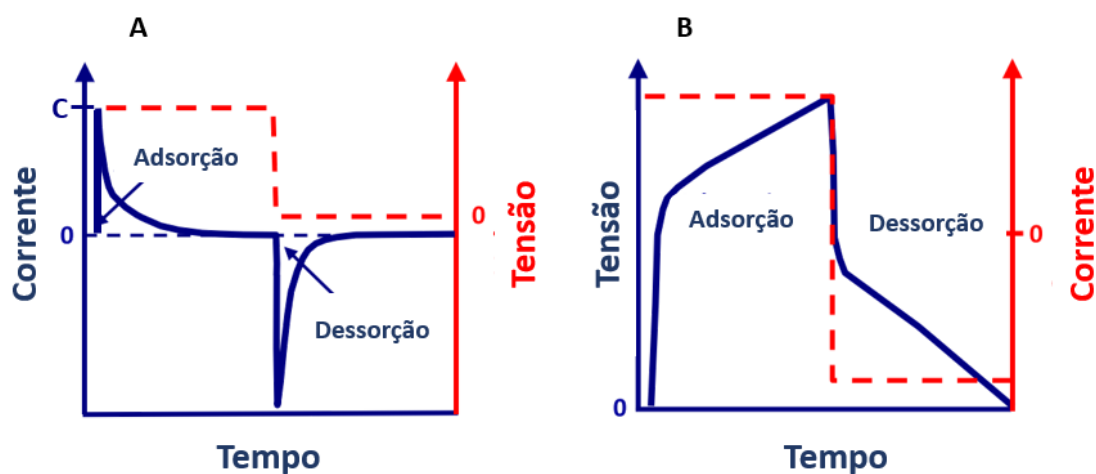


Figura 2. Perfis de corrente e tensão obtidos durante um ciclo com A) tensão constante e B) corrente constante. Adaptado de [2].

Mesmo depois de 50 anos de desenvolvimento, a tecnologia de CDI é, ainda, considerada uma alternativa promissora na área de desmineralização de água [2]. Esta apresenta diversas vantagens, tais como uma elevada eficiência energética, visto que necessita de uma reduzida tensão e pressão para remover o sal presente em baixas concentrações. O facto de não requerer bombas de elevada pressão ou fontes calor, torna mais fácil o *scale up* e evita elevados custos e por fim, dispor da capacidade de, simultaneamente, armazenar energia (tal como um supercapacitor) e dessalinizar água após a carga [9].

Contudo, ainda existem muitos desafios para serem compreendidos, e superados, e muitas questões por responder. É necessário estudar o tratamento de soluções mais complexas, com iões concorrentes, de forma a compreender melhor o comportamento dos diferentes elétrodo. Além disso, é necessário o estudo de estratégias que aumentem a durabilidade dos elétrodo, assim como o estudo para otimização do tempo de operação e desperdício de água durante a etapa de regeneração. Porém, usualmente, os problemas emergentes dos sistemas de CDI tentam ser colmatados, focando o estudo e o trabalho de investigação, principalmente, nos elétrodo e nos respetivos materiais constituintes. Com efeito, muitos materiais de carbono apresentam uma elevada área superficial específica, prevendo uma capacidade de desionização elevada. No entanto, experimentalmente, esta previsão nem sempre se confirma, obrigando a um trabalho sistemático, metódico e exaustivo para a seleção de elétrodo adequados a células de CDI. Assim, para obtenção de uma maior eficiência de adsorção, estudam-se parâmetros como a distribuição de tamanho de poros e condutividade, mas, progressivamente tem-se vindo a observar trabalhos com foco na funcionalização dos materiais. Ainda que os materiais de carbono sejam, geralmente, compostos por apenas um tipo de elemento, o facto de apresentarem uma forte plasticidade e compatibilidade faz com que seja possível a dopagem de outros iões, ou elementos, na sua estrutura, aumentando o seu desempenho enquanto elétrodo de CDI. Deste modo, é importante investigar, mais profundamente, estes pontos uma vez que estes conduzem a vantagens como a melhoria do desempenho, a diminuição do desperdício de água e a redução dos custos e da energia [7, 17].

2.2.1 Materiais de elétrodo de CDI

O desenvolvimento e aprimoramento de elétrodo de CDI, e suas características, têm sido alvo de uma investigação intensiva. Ainda que sejam muitos os fatores que possam influenciar o desempenho do elétrodo, o tipo de material que o compõe é aquele que apresenta mais impacto. A verdade é que, de acordo com a finalidade que pretendemos dar ao elétrodo, a escolha do material a usar é influenciada por numerosos aspetos tais como o custo e tempo de vida do material, a capacidade de dessalinização e a concentração final de sal requerida e, por isso, a questão “Qual é o melhor tipo de material?” continua por responder [2].

Sendo esta decisão um ponto crítico para o sucesso da tecnologia de CDI, ao longo dos anos, têm vindo a ser efetuados diversos estudos de forma a avaliar o desempenho dos diferentes materiais de elétrodo. Assim, concluiu-se que, para o desenvolvimento de um elétrodo eficiente e de baixo custo, é importante que o material possua uma elevada área superficial (conduzindo a um aumento da capacidade de eletroadsorção), elevada molhabilidade do elétrodo e uma boa condutividade elétrica, que seja moldável de forma a adaptar-se a diferentes modelos da célula, que tenha estabilidade química e elétrica para uma larga gama de valores de pH e na presença de oxidantes. Deve ainda dispor da capacidade de

tolerar mudanças frequentes de tensão e, por fim, que tenha baixa propensão para incrustação [15]. De todos os materiais que foram já testados, os materiais de carbono são aqueles que apresentam estas características em maior número e é, por isso, considerado o material de eleição para o desenvolvimento de elétrodos [2]. Nesse sentido, as indústrias têm-se focado nos materiais de carbono, designadamente carvão ativado (CA), nanotubos de carbono (NTC), aerogéis de carbono, grafeno, fibras de carbono e carbonos derivados de carbonetos [7].

Perante a necessidade do tratamento de águas reais, caracterizadas por composições complexas e uma larga gama de salinidades, ao longo dos últimos 20 anos, têm sido desenvolvidos novos materiais de elétrodos. Estes constantes desenvolvimentos, traduzidos numa melhoria do design, mais concretamente ao nível da otimização da estrutura porosa e da funcionalidade, proporcionam benefícios, tais como um aumento da capacidade de adsorção e uma seletividade de iões [4]. Estudos mais recentes focam-se, cada vez mais, não só na otimização da distribuição dos tamanhos de poros e composição química dos materiais de carbono já conhecidos, como também no desenvolvimento de novos materiais e arquiteturas de elétrodos e poros [2]. Assim, para que seja possível o desenvolvimento de materiais para elétrodos eficientes, é importante perceber a influência de todos estes parâmetros.

O objetivo passa por criar materiais que combinem uma elevada área superficial específica e uma rápida mobilidade de iões [2]. Para isso, é importante ter conhecimento acerca da contribuição dos diferentes poros no desempenho da tecnologia de CDI, área na qual têm surgido várias controvérsias. Estudos iniciais demonstraram que a existência de microporos não é favorável para a dessalinização uma vez que a sua área superficial representa uma área indisponível para a adsorção de iões sendo, por isso, necessário minimizar a percentagem de microporos de forma a garantir um bom desempenho da tecnologia de CDI [4]. Mais tarde, *Zou et al.* [18] provaram que carbonos mesoporosos seriam os materiais com melhor desempenho devido ao seu elevado número de mesoporos, que, com uma dimensão de 3 nm, permitiriam uma maior acessibilidade aos iões. Ainda assim, em estudos mais recentes, foi possível concluir que carvões microporosos derivados de carbonetos demonstram uma melhor eficiência, quando comparados com carvões mesoporos, salientando a imprescindibilidade dos microporos [18-20]. Deste modo, a fim de otimizar o desempenho do material, é essencial encontrar um equilíbrio entre as percentagens de microporos, mesoporos e macroporos. *Qiu et al.* [4] produziram fibras de carbono ativado caracterizadas pela presença dos três tipos de poros e, a verdade é que, quando comparadas com fibras de carbono ativado microporosas, a sua capacidade de adsorção duplicou. Este resultado é explicado pelo facto dos mesoporos criarem canais que permitem uma transferência de iões mais rápida, da solução para a região dos microporos, conseguindo um melhor aproveitamento da área superficial e, ainda, pelo facto dos macroporos, para além de servirem de espaço de armazenamento, participarem na adsorção juntamente com os

microporos. Em suma, a fabricação de materiais de eletrodo com uma rede de poros aberta, e interconectada, com diferentes tamanhos tem-se revelado ser fundamental para uma capacidade de adsorção otimizada e uma velocidade de remoção mais rápida [4].

Outro aspeto que, se bem aplicado, pode aumentar a capacidade de adsorção é a modificação da superfície do material. *Zou et al.* [4] estudaram, pela primeira vez, o efeito da molhabilidade de superfícies no desempenho dos materiais concluindo que quanto maior a molhabilidade maior o contacto entre os iões e a superfície e, consequentemente, maior a capacidade de adsorção do material. Esta e outras propriedades, tais como a condutividade elétrica e a capacidade de armazenamento de carga, podem ser aprimoradas através da incorporação de heteroátomos, como o nitrogénio e o fósforo, na superfície dos materiais de carbono. Outros métodos para melhorar a eletroadsorção incluem a ativação da superfície através de tratamento químico ou oxidação com ácidos que vêm aumentar a hidrofiliabilidade, demonstrando assim um melhor desempenho comparativamente aos eletrodos originais [7]. Deste modo, vários estudos têm sido realizados no âmbito de descobrir quais os tipos de modificações mais adequados aos diferentes materiais, de forma a otimizar o desempenho na remoção dos iões desejados.

2.2.1.1 Carvão ativado, negro de fumo e nanotubos de carbono

Entre todos os materiais de carbono aplicados na tecnologia de CDI, o carvão ativado é aquele que é mais usado e mais comumente encontrado em sistemas de tratamento de água, estando já documentado em estudos de CDI nas décadas de 60 e 70 [2].

O carvão ativado é um material altamente poroso (área superficial específica entre 900 e 2000 m².g⁻¹) que advém da pirólise de materiais ricos em carbono, tais como o carvão e a madeira, e que é caracterizado pelo seu custo reduzido (aproximadamente 0,50 €.kg⁻¹), grande abundância, boa condutividade elétrica e elevada porosidade, tornando-o um material atrativo para diversas aplicações comerciais [2, 3, 12]. Ainda que se trate de um material com superfície hidrofílica capaz de adsorver uma grande quantidade de iões, a elevada percentagem de microporos (<2 nm), presente na sua estrutura, conduz a uma menor capacidade de remoção de iões justificada pela inacessibilidade dos microporos aos mesmos, limitando a sua implementação na tecnologia de CDI [6, 7, 12].

Zou et al. [2], realizaram um estudo detalhado onde compararam o desempenho de um carvão ativado convencional com um carvão ativado com KOH e com um compósito de carvão ativado com TiO₂. O material original consistia num carvão ativado mesoporoso com uma área superficial específica de 932 m².g⁻¹ e um tamanho médio de poros de 4,2 nm. Ainda que as modificações tenham conduzido a uma diminuição da área superficial específica, maior no caso do compósito de carvão ativado com TiO₂, e a uma pequena diminuição no tamanho de poros, estas duas amostras demonstraram um aumento do desempenho comparativamente ao material

inicial. No caso do carvão ativado com KOH esta melhoria de desempenho é explicada pela introdução de grupos hidrofílicos, resultando numa maior molhabilidade e, conseqüentemente, numa melhor capacidade de adsorção. A verdade é que, segundo um estudo de I.Villar *et al.* [5], elétrodos de carvão ativados quimicamente demonstram um melhor desempenho, comparativamente a elétrodos de aerogel de carbono, papel de carbono e tecido de carbono, devido a uma maior área superficial específica e a uma distribuição de tamanho de poros mais adequada.

Um outro método para aprimorar a eficiência dos elétrodos de carvão ativado consiste na adição de negro de fumo (em inglês *carbon black*). Este material, composto por nanopartículas de carbono densas, é caracterizado por possuir uma elevada condutividade elétrica sendo, por isso, um aditivo condutor comum para elétrodos de carbono poroso. [2].

Para além do carvão ativado, têm vindo a ser também estudados, na tecnologia de CDI, outros materiais de carbono com um elevado grau de cristalinidade, sendo um deles os nanotubos de carbono (NTC) [6].

Este material é formado por um (parede simples) ou mais (paredes múltiplas) tubos cilíndricos de folhas de carbono e apresentam uma excelente condutividade elétrica e uma elevada área superficial, justificada pelo facto de que, ao contrário do carvão ativado, a maior parte da área está na parte de fora do material. Uma vez que os iões são eletricamente adsorvidos e armazenados na EDL da superfície do eléctrodo, as elevadas condutividade elétrica e área de superfície são traduzidas numa maior capacidade de armazenamento de iões, acelerando o processo de adsorção e dessorção [2, 21].

Os NTC são um material com diversas aplicações, tais como a criação de compósitos poliméricos avançados, baterias de iões Lítio, elétrodos de célula de combustível e biosensores [22]. No entanto, devido à sua natureza hidrofóbica, os NTC têm pouca afinidade com os eletrólitos sendo, por isso, importante a funcionalização da superfície. Em muitos casos, estes são purificados em ácidos minerais, tais como HNO_3 e H_2SO_4 , de forma a aumentar o número de grupos oxigenados e, conseqüentemente, aumentar a molhabilidade da superfície, aprimorando o acesso dos eletrólitos ao material de carbono. O tratamento ácido conduz à abertura dos tubos, tornando-os *open-ended tube*, uma configuração crucial para as boas propriedades eletroquímicas dos nanotubos e para o aumento da sua área superficial específica.

Deste modo, vários estudos têm sido feitos no âmbito de perceber a eficiência e desempenho dos NTC como um material de eléctrodo de CDI. Estudos anteriores de adsorção de NaCl com nanotubos de carbono de parede múltipla foram capazes de confirmar as propriedades promissoras dos nanotubos de carbono no processo de CDI. Pan *et al.* [21] estudaram o efeito da carga, tamanho e massa dos iões na sua eletroadsorção e os resultados mostraram uma

melhor capacidade de adsorção para aniões com raios menores, uma vez que estes têm um melhor acesso à rede porosa.

2.2.2 Aplicação de membranas

Mais recentemente, verificou-se que um dos problemas da tecnologia de CDI incidia, sobretudo, na durabilidade e na eficiência de regeneração dos elétrodos [1].

Como referido anteriormente, durante o processo de adsorção, os iões da água a tratar são adsorvidos pelos elétrodos consoante a sua carga, ou seja, o eléctrodo de carga positiva (ânodo) adsorve iões de carga negativa, enquanto que o eléctrodo de carga negativa (cátodo) adsorve iões de carga positiva. Assim que os elétrodos atingem a saturação, inicia-se o processo de regeneração dos elétrodos, que é realizado para remover os iões que forem eletroadsorvidos na sua superfície, deixando-os prontos para um novo ciclo de eletroadsorção. Tal como mencionado no capítulo 2.2, o processo de regeneração poderá ser realizado através do curto-circuito da célula ou então pela inversão dos potenciais aplicados, sendo que este último processo demonstra ser o mais eficiente, mas ao mesmo tempo tem uma limitação: a ocorrência de fluxo cruzado de iões (já explicado anteriormente) diminuir a eficiência de regeneração.

De forma a colmatar as limitações da regeneração, tem vindo a ser estudada a introdução de membranas de permuta iónica na superfície dos elétrodos no processo de CDI, denominando-se de MCDI. Esta tecnologia tem vindo a ganhar cada vez mais aceitação porque não só maximiza a eficiência de regeneração (alcançando 100%), como aumenta, consideravelmente, o tempo de vida útil dos elétrodos. A configuração de membranas mais utilizada atualmente consiste na aplicação de uma membrana de permuta catiónica, ou CEM (em inglês *Cation Exchange Membrane*), na superfície do eléctrodo de carga negativa (cátodo) e uma membrana de permuta aniónica, ou AEM (em inglês *Anion Exchange Membrane*), na superfície do eléctrodo de carga positiva (ânodo). Desta forma, é realizada a permeação seletiva de iões, no caso da CEM apenas permite a passagem de catiões enquanto que a AEM a passagem de aniões, aumentando a eficiência de eletroadsorção dos iões presentes na água a tratar e tornando a etapa de regeneração mais eficiente (uma vez que deixa de ocorrer o fenómeno de fluxo cruzado de iões) [1, 3, 7, 23]. A Figura 3 ilustra as etapas de eletroadsorção e regeneração na tecnologia de MCDI.

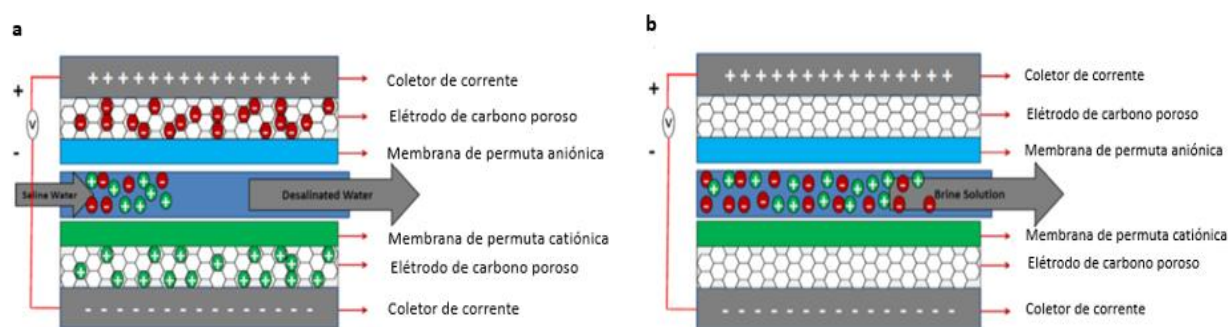


Figura 3. Representação esquemática das etapas de eletroadsorção (a) e regeneração (b) na tecnologia de MCDI. Adaptado de [1].

A aplicação de membranas no sistema de CDI veio proporcionar um aumento da eficiência de remoção de sal de valores de cerca de 35,5-43,1% para valores de 83,9-91,3%. MCDI é, certamente, considerado um processo promissor, no entanto, as membranas de permuta iônica conduzem a um aumento dos custos de produção da unidade de CDI [1].

Apesar de todos os avanços realizados nas tecnologias de membranas ao longo dos anos, ainda não há registo de uma que seja altamente eficiente na remoção de uma espécie particular de iões. O desenvolvimento de tais membranas permitirá a remoção seletiva de iões através da tecnologia de MCDI, mas, para isso, é necessário aumentar o conhecimento na área de preparação de membranas. Até hoje, a membrana composta por polímeros foi a mais estudada na aplicação da seletividade de iões. Este tipo de membranas possui, na sua matriz, moléculas seletivas chamadas de extratores, responsáveis por se ligarem às moléculas alvo e as transportarem através da interface da membrana. Em suma, acredita-se que será possível tratar águas contaminadas através deste método, mas, para isso, é necessário que o preço dos extratores diminua, significativamente, de forma a tornar os sistemas de grande escala em sistemas economicamente viáveis [9].

3 Materiais e Métodos

Uma vez introduzido o conceito de CDI e definido o objetivo principal desta dissertação, ou seja, o desenvolvimento e a avaliação do desempenho de novos materiais de eletrodo para amaciamento de água através da técnica de desionização capacitiva, serve o presente capítulo para explicar, em detalhe, todos os procedimentos experimentais, métodos de caracterização, materiais e equipamentos usados na preparação, e avaliação, dos eletrodos.

3.1 Seleção e preparação dos materiais de eletrodo

Como referido anteriormente, o tipo de material que compõe o eletrodo é um fator preponderante na eficiência do módulo de CDI. Por esta razão, decidiu-se estudar três tipos de materiais de carbono conhecidos por apresentarem excelentes propriedades, tais como elevada área superficial e boa condutividade elétrica. São estes, o carvão ativado (*NORIT GAC 1240 PLUS M-2059*), o negro de fumo, referido nos capítulos anteriores como *carbon black* (*Printex 200*) e os nanotubos de carbono (*Nanocyl-3100*). Contudo, segundo a literatura, através da modificação da superfície do material é possível aprimorar estas mesmas propriedades [17].

Deste modo, partindo dos materiais de carbono comerciais, foram preparados nove tipos de material: Carvão ativado original moído (CA-OM), carvão ativado dopado com azoto (CA-N), carvão ativado oxidado (CA-HNO₃), *carbon black* original (CB-O), *carbon black* dopado com azoto (CB-N), *carbon black* oxidado (CB-HNO₃), nanotubos de carbono originais (NTC-O), nanotubos de carbono dopados com azoto (NTC-N) e nanotubos de carbono oxidados (NTC- HNO₃).

Inicialmente, o CA-O era o carvão ativado disponível no laboratório e, por isso, foi esse o usado na preparação dos materiais funcionalizados. Contudo, mais tarde, os carvões *NORIT W35 8037,6* (CA-O-1), *NORIT GAC 1240W 060822* (CA-O-2), *NORIT GAC 1240AF 088904* (CA-O-3) e *NORIT SAE SUPER 8017,8* (CA-O-4) ficaram disponíveis para a avaliação das suas propriedades texturais para posterior utilização como eletrodos.

Para a preparação dos materiais de carbono dopados com azoto (CA-N, CB-N e NTC-N) foi utilizada a razão 1,5:1 de material de carbono e melamina (precursor de nitrogénio) que foram colocados no moinho de bolas de forma a diminuir o tamanho de partículas e, consequentemente, aumentar a homogeneidade do material final. De seguida, as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C durante 1 h, com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, e com a passagem de um caudal de gás N₂ de 100 cm³·min⁻¹. A preparação do CA-OM consistiu apenas na moagem do material no moinho de bolas.

No que respeita o desenvolvimento dos materiais CA-HNO₃, CB-HNO₃ e NTC-HNO₃, estes foram sujeitos a um tratamento químico em fase líquida com ácido nítrico (HNO₃) de forma a incorporar, na sua estrutura, grupos oxigenados, melhorando propriedades como a hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do material. Para a preparação do CA-HNO₃, colocaram-se 300 mL de uma solução de HNO₃ de 6 M num balão de fundo redondo e 9 g de CA-OM num Soxhlet de 50 cm³ acoplado a um condensador. Posteriormente, procedeu-se à oxidação do material através do aquecimento da solução, à temperatura de ebulição, durante 3 h. Findas as 3 h, realizou-se a lavagem do material de carbono, com água destilada até que esta atingisse pH neutro, e colocou-se o material a secar na estufa [24]. O procedimento para o material NTC-HNO₃ foi semelhante. Colocaram-se 300 mL de uma solução de HNO₃ 7M num balão de fundo redondo juntamente com 4 g de NTC-O e acoplou-se um condensador. Posteriormente, tal como no caso do CA-HNO₃, procedeu-se à oxidação do material seguida da lavagem e do processo de secagem. Por fim, moeu-se o material com um almofariz e um pilão para que fosse mais fácil aplicar no coletor de corrente [25, 26]. O CB-HNO₃ foi preparado através da agitação de uma solução, composta por 200 mL de HNO₃ de 12 M e 4 g de CB-O, durante 6 h. Posteriormente foi lavado e seco na estufa.

Avaliou-se, também, o desempenho de alguns elétrodos comerciais, para comparar com os restantes. Os elétrodos comerciais selecionados foram fibras de carbono não tecido, SOFT e FBC e uma fibra de carbono em forma de tecido, ACF, adquiridos à empresa Kuraray.

3.2 Caracterização dos materiais de eletrodo

As propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais preparados foram estudados utilizando diversos métodos de caracterização.

O equipamento NOVA 4200e, da Quantachrome instruments, permite avaliar as propriedades texturais dos materiais através da obtenção de isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N₂ a 196 °C que permitem determinar a área superficial específica, S_{BET} , pelo método BET, entre valores de pressão relativa de 0,05 e 0,3, o volume de microporos, V_{micro} , e a área de mesoporos, S_{meso} , obtidos pelo método t, o volume total de poros, V_P , calculado através da quantidade de azoto adsorvida para uma pressão relativa de 0,95 e a distribuição do tamanho dos poros. O procedimento consiste na pesagem de 100 mg de cada amostra sendo, posteriormente, colocadas em células adequadas e introduzidas no equipamento. Subsequentemente, é feita uma desgaseificação, durante 3 h a 150 °C, seguida de uma análise com azoto líquido a -196°C que permite a determinação das isotérmicas.

A fim de avaliar a composição de cada um dos materiais, recorreu-se a um método denominado de Análise Elementar que possui dois equipamentos, o Vario MICRO Cube e o Rapid OXY Cube, ambos do fabricante Elementar GmbH. No primeiro equipamento é possível

determinar a percentagem de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presentes no material através da combustão das amostras a 1050 °C, enquanto que no segundo equipamento a percentagem de oxigénio presente no material é determinada através da pirólise das amostras a 1450 °C. Cada elemento foi calculado pela média de três medições independentes, usando uma calibração por dia com um composto padrão (sulfanilamida MICRO e ácido benzoico OXY).

Relativamente à análise termogravimétrica, ou TGA (em inglês *Thermogravimetric Analysis*), esta foi realizada utilizando o equipamento *Netzsch STA 409 Luxx* de analisador térmico, sendo que a aquisição de resultados foi obtida através do software *Proteus Thermal Analysis*. Esta análise consiste na avaliação das propriedades térmicas dos materiais através da observação da variação de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas sob um caudal de azoto com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, numa gama de temperaturas de 50 a 900 °C, e com dois passos isotérmicos: um de 7 min com azoto e outro de 13 min com ar.

A dessorção a temperatura programada, ou TPD (em inglês *Temperature Programmed Desorption*), foi realizada no equipamento *AMI-300*, da *Altamira Instruments*, que permitiu a caracterização de grupos oxigenados presentes nos diferentes materiais através do aquecimento da amostra em hélio até 1100°C. A deteção dos sinais m/z 28 e 44, que correspondem ao CO e CO₂, foi realizada no espectrómetro de massa *Dycor Dymaxion*. Para a quantificação de CO e CO₂ libertado, foi feita uma calibração no fim de cada análise [26].

3.3 Preparação dos elétrodo

3.3.1 Preparação de soluções e deposições

Para depositar os diferentes materiais na folha de grafite, foi realizada uma pesquisa com o objetivo de avaliar qual o melhor procedimento. Segundo Byeong-Hee Park *et al.* [27], existem dois métodos de preparação de elétrodo de carvão ativado, sendo que em ambos é necessário adicionar um polímero ao material de carbono, que vai atuar como agente ligante e garantir a ligação entre as partículas. Um destes métodos baseia-se na compressão da mistura do material com água e um polímero, enquanto que o outro fabrica elétrodo através de um processo de secagem após deposição da mesma mistura. Neste estudo, optou-se pelo segundo método, uma vez que este confere ao elétrodo uma maior resistência mecânica, escolhendo-se estudar a influência de dois polímeros, álcool polivinílico, ou PVA (em inglês *polyvinyl alcohol*), e fluoreto de polivinilideno, ou PVDF (em inglês *polyvinylidene fluoride*), sendo o PVA o mais hidrofílico.

Uma vez selecionado o método de deposição para materiais de carvão ativado, decidiu-se estender o mesmo aos restantes materiais. A fim de se avaliar a influência do polímero no

desempenho do eletrodo de CDI, prepararam-se dois tipos de soluções que foram aplicadas a cada um dos materiais sendo a primeira composta por 100 mg de PVA, 102 mg de ácido glutárico, ou GA (em inglês *glutaric acid*), (que atua como um agente de reticulação de forma a impedir que o PVA seja novamente dissolvido na água aquando dos ensaios), 10 mL de água ultrapura e 900 mg de material de carbono e a segunda por 100 mg de PVDF, 10 mL de um solvente orgânico, N,N- Dimetilformamida (DMF) mais precisamente, e a mesma quantidade de material de carbono. O procedimento das duas soluções é bastante semelhante, na primeira o PVA é adicionado à água e a solução é aquecida a 90 °C durante 4 h com agitação, após este período de tempo o aquecimento é desligado, o material de carbono é adicionado e a agitação é mantida durante 12 h, na segunda o PVDF é adicionado ao solvente DMF e agitado durante cerca de 1 h, posteriormente é adicionado o material de carbono e mantida a agitação durante 12 h [27-29].

Tendo em conta que o protótipo da Bosch requer um eletrodo de dimensões 4 cm x 3,8 cm, foi necessário recortar o coletor de corrente, a folha de grafite, nas dimensões 8 cm x 3,8 cm, de forma a que restasse espaço na folha para a montagem da célula de CDI. Assim, as soluções foram depositadas, numa área de 16 cm², através de dois métodos distintos, por meio de uma pistola de dispersão, de ar comprimido, e por meio de um pincel, com o propósito de descobrir qual o que apresentaria maior eficiência. Após a deposição da solução, os eletrodos foram colocados numa placa de aquecimento entre 50 e 60°C, durante 1 h, a fim de secar o material [27]. Estes eletrodos encontram-se representados nas Figuras A.1.1 - A.1.12, onde se verifica que, no caso dos nanotubos de carbono, não foi possível obter uma boa deposição do material. Inicialmente, o procedimento de preparação das soluções foi o mesmo que o aplicado para os restantes materiais, contudo, não sendo possível a deposição, optou-se por outros procedimentos. Foram testados diferentes volumes de DMF, 20 e 25 mL, e foram experimentados o ultrassom e a adição do composto *Triton X-100* (900 µL) a fim de aumentar a dispersão da solução, no entanto todas estas tentativas falharam. Deste modo, foi decidido focar o estudo apenas nos materiais de carvão ativado, de *carbon black* e nos comerciais.

No que diz respeito à preparação dos eletrodos comerciais (Figuras A.1.13 - A.1.15), estes foram construídos através da deposição do eletrodo, no coletor de corrente, com a ajuda de um agente ligante, uma solução de PVA+H₂O, ou de PVDF+DMF consoante o tipo de polímero pretendido, seguida da aplicação de pressão (5 bar) durante 1 min, recorrendo à prensa *Specac U 54338*. Assim como no caso dos NTC, não foi possível obter uma boa deposição dos eletrodos ACF e FBC, focando o estudo apenas no eletrodo comercial SOFT.

3.3.2 Aplicação de membranas de permuta iônica nos elétrodo

Os materiais que demonstraram maior desempenho foram selecionados para estudar a influência do número de elétrodo e da aplicação de membranas. Para tal, foram preparados 32 elétrodo de SOFT+PVA, 3 conjuntos de 6 elétrodo de SOFT+PVA (1 conjunto sem membranas, 1 conjunto com membranas líquidas e 1 conjunto com membranas sólidas) e 6 elétrodo de CA-HNO₃+PVDF. Devido ao elevado número de elétrodo, e a fim de evitar o desperdício de coletor de corrente, optou-se por fazer a deposição na frente e no verso da folha, exceto no caso daqueles que, na montagem, ficassem nas pontas em contacto com a célula de CDI, sendo, por isso, depositado o elétrodo apenas numa face.

Relativamente às membranas, optou-se por membranas de permuta iônica, da empresa *Fumatech*, em estados líquido e sólido de forma a que fosse possível comparar os seus resultados. As membranas em estado líquido, *Fumion FKE solution in DMAc* no caso da catiónica e *Fumion FAA-3 solution in NMP (30%)* no caso da aniónica estão representadas na Figura A.2.1. Este tipo de membranas, ao contrário das sólidas, não necessita de pré-tratamento tendo, por isso, sido aplicadas no elétrodo comercial, com um pincel, após agitação da solução.

No que respeita as membranas sólidas, Figura A.2.2, a catiónica, *Fumasep FKE-50*, é transparente enquanto que a aniónica, *Fumasep FAA-3-50*, apresenta uma cor acastanhada. Como dito anteriormente, ambas necessitam de um pré-tratamento. Assim, as membranas foram mergulhadas numa solução de 0,5 M NaCl durante 72 h, tendo a solução sido trocada três vezes por dia. Em relação ao método de deposição, foram testados dois procedimentos. O primeiro consistiu na deposição da membrana com aplicação de pressão (1 bar) durante 1 min. Contudo, como se pode observar pela Figura A.1.18, não se obteve um bom resultado e, por isso, recorreu-se a um segundo procedimento cuja deposição foi realizada com calor e pressão: aqueceu-se a membrana, 2 °C·min⁻¹, até aos 120 °C sem pressão; posteriormente aplicou-se 1 bar durante 3 min; por fim, soltou-se a pressão e deixou-se arrefecer.

Os elétrodo preparados estão representados nas Figuras A.1.16, A.1.17 e A.1.19.

3.4 Avaliação do desempenho dos materiais de elétrodo no protótipo de CDI da Bosch

Uma vez terminada a fase de preparação dos materiais e elétrodo, iniciou-se a parte experimental relativa à avaliação do desempenho dos materiais de elétrodo no protótipo de CDI da Bosch, com a finalidade de descobrir os melhores materiais e, posteriormente, testar a influência do número de elétrodo e da aplicação de membranas de permuta iônica.

De forma a otimizar as condições de operação e o modo de utilização da instalação, realizaram-se vários ensaios com o intuito de otimizar o caudal de saída, definir os tempos de recolha das amostras e decidir o número de pontos a registar pelo osciloscópio.

3.4.1 Preparação dos elétrodos e montagem da célula

A célula de CDI, apresentada na Figura 4, é composta por uma estrutura de *ABS Veroclear RGD810* que inclui quatro saídas e uma entrada, na mesma face, e oito parafusos que, juntamente com quatro peças de cobre, permitem a transferência de corrente desde a fonte até aos elétrodos. Por decisão da Bosch, foi utilizada uma saída de água e, por isso, as restantes foram seladas.

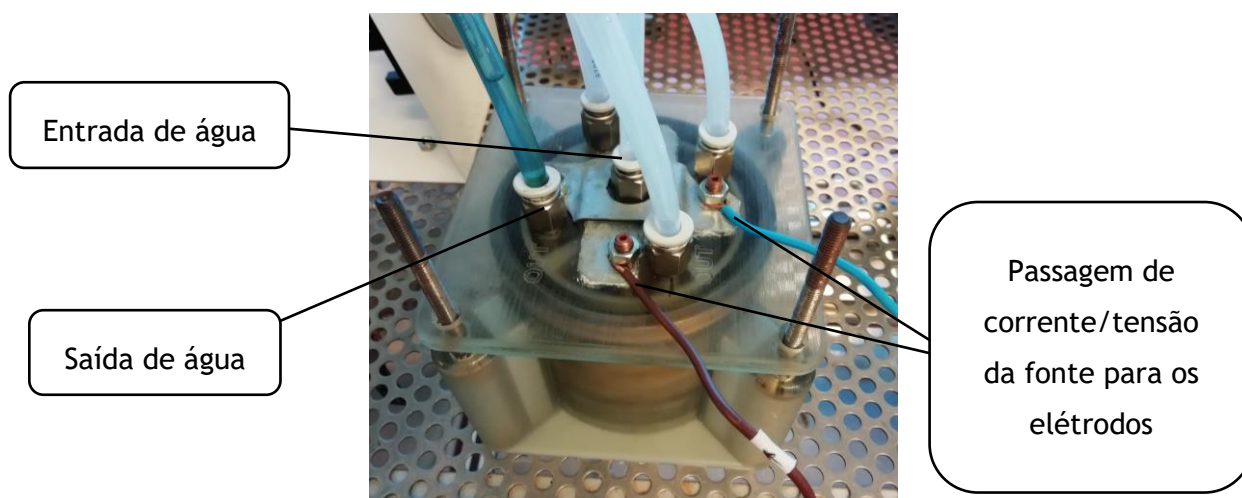


Figura 4. Célula de CDI desenvolvida pela Bosch Termotecnologia.

Antes de iniciar a montagem da célula foi necessário fazer os furos para os parafusos em cada um dos elétrodos e para que a água fluísse entre eles foi necessário fazer um buraco, com cerca de 1 cm, no centro de cada um. Para além disso, recortou-se o *spacer*, uma rede de poliéster de malha de abertura 51 μm , com as dimensões de 5,5 cm x 5,5 cm. Relativamente à montagem da célula, foi necessário garantir que para cada par de elétrodos, ambos tivessem a área de material eletroabsorvente virada uma para a outra, como ilustrado nas Figuras A.3.1 e A.3.2. Para assegurar que estas áreas não estavam em contacto, foi colocado um *spacer* entre os dois elétrodos.

Após a montagem, recorreu-se a um multímetro para verificar que não existia curto-circuito na montagem, estando a célula operacional para os ensaios.

3.4.2 Montagem e funcionamento da instalação

A instalação do protótipo, representada na Figura A.4.1 e na Figura A.4.2, é composta por uma fonte com um potencial máximo de 1,2 V, uma bomba (*Lowara EB15-3L65*), um tanque

de 50 L, uma unidade de controlo eletrónico manual, um recipiente de 1 L, um osciloscópio (*Tektronix DPO4034*) e a célula de CDI projetada e construída pela Bosch (já descrita e apresentada no capítulo 3.4.1).

Para a realização dos testes, foi necessária a preparação de uma solução com água destilada e MgSO_4 , de concentração $0,36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta concentração corresponde a uma dureza de 300 ppm, uma água significativamente dura, cuja condutividade ronda os $528 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e cuja concentração de Mg^{2+} corresponde a $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Em cada ensaio, a água dura é bombeada, do recipiente para a célula de CDI e, posteriormente, é encaminhada para o tanque de 50 L, que recolhe a solução final. No que respeita o caudal utilizado, foram testados dois valores, $2,90 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ e $4,07 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Relativamente ao funcionamento da instalação, a unidade de controlo eletrónico, representada na Figura A.4.3, tem como função fornecer o potencial aos elétrodos e, por isso, é composta por três interruptores que correspondem à aplicação de carga, descarga (neutro) e inversão de polaridade. Deste modo, em simultâneo com a unidade de controlo, o osciloscópio regista os perfis de corrente e tensão dos elétrodos ao longo do tempo.

Para avaliar o desempenho dos diferentes elétrodos, foram executados ensaios com cinco ciclos cada um. O sistema foi operado em modo CV (tensão constante), conhecido como o método de operação mais comum das técnicas de CDI e MCDI [30]. No caso dos elétrodos sem membranas, foi definido que cada ciclo seria composto por duas etapas, uma de eletroadsorção (carga) e uma de eletrodessorção (descarga ou neutro), com duração de 1 min cada. No caso dos elétrodos com membranas, cada ciclo seria composto por uma etapa de eletroadsorção (carga), uma de descarga dos elétrodos, uma de eletrodessorção por inversão da polaridade dos elétrodos e uma última de descarga dos elétrodos, também com durações de 1 min cada etapa. Como referido no capítulo 2.2, a etapa de eletroadsorção, também denominada de carga, corresponde à adsorção de iões na superfície dos elétrodos, através da aplicação de um potencial de 1,2 V. Este gera um campo elétrico entre os dois elétrodos, forçando as cargas (iões) presentes na solução a migrarem para o respetivo eletrodo, aniões para o ânodo (carregado positivamente) e cатиões para o cátodo (carregado negativamente). No que respeita à etapa de dessorção, esta pode ser executada de duas formas, através do neutro ou da inversão de polaridade. O neutro consiste em curto-circuitar (0 V) a célula, descarregando os elétrodos. Assim, deixa de ocorrer ação do campo elétrico nos iões eletroadsorvidos, permitindo que estes migrem, por difusão, para o efluente entre os elétrodos. Por outro lado, a inversão de polaridade, aplicada apenas no caso de elétrodos com membranas, consiste na aplicação de um potencial inverso (-1,2 V), após descarga dos elétrodos, repelindo os iões eletroadsorvidos através da ação de um campo elétrico com o sentido oposto ao campo gerado durante a etapa de eletroadsorção (carga). Esta etapa da inversão é apenas aplicada em elétrodos com

membranas de permuta iônica, pois estas impedem a adsorção de íons durante o processo de regeneração, o que conduzirá a um melhor e mais duradouro desempenho dos eletrodos.

3.4.3 Recolha e análise de amostras

Para analisar a água resultante do processo de tratamento, foi necessária a otimização da recolha de amostras. Inicialmente, realizaram-se ensaios em que se recolhiam amostras da solução inicial e nos tempos 0, 4, 8, 12, 30, 60, 64, 68, 72, 90, 120, 150 e 180 s (3 min por ciclo), sendo que a eletroadsorção foi realizada dos 0 s aos 60 s, a descarga dos 60 s aos 120 s e aos 120 s desligou-se o controlo elétrico e manteve-se em repouso até aos 180 s. Mais tarde, verificou-se que não seria necessária uma recolha tão frequente e, por essa razão, optou-se por recolher amostras apenas da solução inicial e nos tempos 0, 4, 60 e 115 s, sendo que a carga efetuou-se dos 0 s aos 60 s, a descarga dos 60 s aos 115 s e a partir dos 115 s desligou-se o controlo elétrico. Contudo, assim que se iniciou o estudo da influência do número de eletrodos retomou-se à estratégia inicial uma vez que, dessa forma, seria possível a realização de uma análise mais detalhada dos resultados obtidos. No caso do estudo da aplicação de membranas, foram usados os mesmos tempos com a diferença de que a carga foi realizada dos 0 s aos 60 s, a descarga dos 60 s aos 120 s e a inversão de polaridade dos 120 s aos 180 s.

Para os vários ensaios realizados, foram registados os perfis de corrente e tensão ao longo do tempo. No entanto, este não foi o único método utilizado para analisar o desempenho dos eletrodos. A fim de quantificar os íons presentes na corrente de saída, da célula de CDI, ao longo do tempo, mediu-se a condutividade de cada amostra através de um condutivímetro *GLP31* da *Crison*. Recorreu-se, também, à análise por cromatografia iónica a fim de determinar a concentração de Mg^{2+} presente nas amostras. Esta realizou-se no equipamento *Metrohm 881 Compact IC Pro*, acoplado a um amostrador *863 Compact Autosampler*, utilizando uma coluna catiónica, *Metrosep C4 (250 mm x 4 mm)*, e um eluente composto por uma solução de 1,7 mM de HNO_3 e 0,7 mM de $C_7H_5NO_4$.

De salientar que, nos primeiros ensaios realizados, foram recolhidas amostras para quantificar o íon Mg^{2+} e para medir a condutividade. No entanto, verificou-se que a remoção obtida era extremamente baixa, encontrando-se dentro do erro experimental dos equipamentos de medida (cromatografo iónico e condutivímetro). Isto acontece porque a área geométrica de eletrodo utilizada também era muito pequena (16 cm^2). Assim, apenas foram utilizados os resultados de corrente registados pelo osciloscópio para fazer a avaliação e comparação do desempenho dos eletrodos. Nos ensaios realizados com um número maior de eletrodos, todos os parâmetros foram analisados e avaliados.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização físico-química dos diferentes materiais de eletrodo

4.1.1 Propriedades texturais

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais, de cada um dos materiais, obtidas através da análise das isotérmicas de adsorção de N₂.

Tabela 1. Propriedades texturais dos diferentes materiais estudados.

Amostra	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_{MICRO} (cm ³ ·g ⁻¹)	S_{MESO} (m ² ·g ⁻¹)	V_P (P/P0=0,95) (cm ³ ·g ⁻¹)
CA-O	958	0,342	131	0,482
CA-O-1	788	0,148	441	0,517
CA-O-2	988	0,201	487	0,494
CA-O-3	1066	0,230	516	0,566
CA-O-4	921	0,171	506	0,586
CA-OM	934	0,244	329	0,473
CA-HNO ₃	905	0,321	127	0,469
CA-N	766	0,243	167	0,395
CB-O	32	0	32	0,073
CB-HNO ₃	28	0	28	0,092
CB-N	22	0	22	0,072
NTC-O	198	0	198	0,416
NTC-HNO ₃	199	0	199	0,483
NTC-N	184	0	184	0,508
ACF	1905	0,738	92	0,821
SOFT	1448	0,506	200	0,556
FBC	< 5	-	-	0,000

Com o intuito de selecionar o CA com maior S_{BET} e, posteriormente, comparar o seu desempenho com o CA-O, caracterizaram-se os diferentes carvões ativados. Analisando os resultados obtidos, verifica-se que, dos cinco tipos de CA, o CA-O-3 é aquele que apresenta maior S_{BET} ($1066 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), no entanto o CA-O é aquele que apresenta maior V_{MICRO} ($0,342 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), sendo o CA-O mais microporoso do que os restantes por apresentarem uma elevada área de mesoporos (S_{MESO}). Considerando estes resultados, selecionou-se o CA-O para as seguintes funcionalizações e ensaios de CDI, e o CA-O-3 para ensaios de CDI.

Os materiais de carbono selecionados para este estudo apresentam diferentes propriedades texturais. O CA-O é aquele que apresenta uma maior S_{BET} ($958 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), seguido dos NTC-O com $198 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e do CB-O com $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, verificando-se a natureza microporosa do CA, enquanto que os NTC e CB são materiais mesoporosos.

Para a preparação dos diferentes materiais de eletrodo, foi necessário recorrer à sua moagem para facilitar a deposição do material no coletor de corrente, mas como se pode ver na Tabela 1 a moagem altera as suas propriedades texturais. Após a moagem, verifica-se uma diminuição do V_{MICRO} (de $0,342$ para $0,244 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), um aumento da S_{MESO} (de 131 para $329 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e, consequentemente, uma pequena diminuição da S_{BET} (de 958 para $934 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), para o CA-O e CA-OM, respetivamente.

Um ponto em comum entre os materiais funcionalizados, excetuando o caso dos NTC- HNO_3 , é o facto de que todos apresentam áreas superficiais mais baixas do que os materiais originais respetivos. Este fenómeno deve-se, não só à moagem no caso do carvão ativado, como referido anteriormente, mas também à incorporação de grupos oxigenados, ou azotados, que vão bloquear o acesso do N_2 ao interior dos poros [26]. Um exemplo é o caso do CA-N que apresenta um V_{MICRO} de $0,243 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e uma S_{BET} significativamente menor em relação ao CA-O. No caso dos NTC- HNO_3 , a S_{BET} apresenta um valor semelhante ao material original.

No que respeita aos eletrodos comerciais, estes apresentam áreas superficiais muito mais elevadas do que os materiais de eletrodos preparados no laboratório. O ACF é aquele que apresenta uma maior S_{BET} ($1905 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), seguido do SOFT com $1448 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, devido à elevada área de microporos destes materiais. Por outro lado, o FBC apresenta uma área superficial $< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.1.2 Análise Elementar

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos da análise elementar de cada um dos diferentes materiais de eletrodo.

Tabela 2. Análise elementar dos diferentes materiais estudados.

Amostra	N (%wt)	C (%wt)	H (%wt)	S (%wt)	O (%wt)
CA-OM	0,44	84,2	0,88	0,73	8,63
CA-N	5,57	79,0	1,49	0,42	15,3
CA-HNO ₃	0,49	72,2	1,43	0,36	18,1
CB-O	0	99,3	0,38	0,06	0,45
CB-HNO ₃	0	94,8	0,36	0,05	0,71
CB-N	26,3	70,6	2,1	0,04	0,92
NTC-O	0	99,2	0,11	0,03	0,09
NTC-HNO ₃	0	98,1	0,11	0,04	0,98
NTC-N	1,56	97,6	0,13	0,02	0,50
FBC	6,28	97,0	0,38	0,07	0,78
ACF	0	87,2	0,96	0,14	5,05
SOFT	0	82,9	0,93	0,07	10,5

Entre os três tipos de material em pó, CA-O, CB-O e NTC-O, o CB-O é aquele que apresenta maior percentagem de carbono (99,3%), seguido pelos NTC-O com 99,2% e, finalmente, o CA-OM com 84,2%. Já no caso dos elétrodos comerciais, o FBC é aquele que apresenta mais carbono na sua estrutura (97,0%).

No que respeita a funcionalização dos materiais originais, como dito anteriormente, esta tem como finalidade a incorporação de grupos oxigenados, ou azotados, na estrutura do material de forma a melhorar o seu desempenho. Através dos resultados obtidos na análise elementar, confirma-se que os materiais funcionalizados possuem quantidades de azoto, ou oxigénio, superiores aos materiais originais, cumprindo, assim, o objetivo das funcionalizações. Contudo, através da percentagem de oxigénio, verifica-se que no caso dos materiais CB-HNO₃ e NTC-HNO₃ a incorporação de grupos oxigenados não foi eficiente uma vez que os valores obtidos são inferiores aos esperados [31]. No entanto, a funcionalização com azoto foi eficiente em todos os materiais verificando-se que o CB-N é o material com mais azoto.

Relativamente aos elétrodos comerciais o FBC é aquele que apresenta maior percentagem de azoto (6,28%) e o SOFT a maior percentagem de oxigénio (10,5%).

4.1.3 Dessorção a temperatura programada (TPD)

Como referido anteriormente, realizaram-se análises de TPD com o propósito de quantificar os grupos oxigenados presentes na superfície de cada um dos materiais.

Através desta análise, é possível identificar os grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais de carbono através da temperatura de decomposição dos mesmos em CO e CO₂. Os ácidos carboxílicos são libertados como CO₂ entre os 200°C e 450°C, as lactonas entre os 550°C e 700°C como CO₂ e os anídricos carboxílicos são libertados como CO e CO₂ entre os 450°C e 650°C. Enquanto que os grupos fenol e carbonilo/quinonas são libertados como CO, respetivamente, a temperaturas entre os 600°C e 850°C e 800°C e 1000°C [32]. De forma a quantificar os grupos oxigenados em cada um dos materiais, foram integradas as áreas delineadas pelas curvas dos perfis de TPD (Figura A.5.1) e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3.

O material CA-O praticamente não apresenta grupos superficiais, verificando-se, no entanto, a presença de ácidos carboxílicos pela libertação de CO₂ a baixas temperaturas e de grupos fenólicos pela libertação de CO a elevadas temperaturas. O CA-N, que sofreu um tratamento térmico a 600°C, não apresenta dessorção significativa de CO₂, mas apresenta um pico de dessorção de CO entre os 50°C e os 300°C o que pode estar relacionado com o azoto presente na amostra, que tal como o CO também é quantificado através do sinal m/z 28, libertado durante a análise.

No que diz respeito aos materiais de CB, verifica-se que praticamente não apresentam grupos oxigenados na superfície. O CB-N apresenta um pico entre os 100°C e os 300°C que pode, tal como no caso do CA-N, ser justificado pela presença de azoto na amostra. Uma vez que sofreu, também, um tratamento térmico a 600°C não se verifica a dessorção de CO₂. O CB-HNO₃ tem, na sua estrutura, grupos fenólicos e carbonilo-quinonas devido à dessorção de CO a temperaturas elevadas.

Os NTC também não apresentam grupos oxigenados superficiais, como se pode ver na Tabela 3, uma vez que a quantidade de CO e CO₂ libertada pelo NTC-O é muito baixa (~120 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). A amostra de NTC-N dessorve CO, entre os 100 e 600°C, devido à presença de azoto, como nos casos do CA-N e do CB-N.

No que diz respeito aos elétrodos comerciais, verifica-se que o SOFT apresenta grupos carboxílicos, devido à libertação de CO₂ a baixas temperaturas, e anídricos carboxílicos devido à dessorção de CO e CO₂ entre os 450°C e os 650°C. Pode também apresentar grupos fenólicos e carbonilo-quinonas justificado pela dessorção de CO a temperaturas elevadas. Tal como na amostra anterior, o ACF apresenta grupos fenólicos e carbonilo-quinonas. Por fim, o FBC não dessorve CO, mas dessorve CO₂ numa quantidade muito reduzida que pode significar a presença

de anídricos carboxílicos ou lactonas. O SOFT é o que apresenta uma quantidade de CO mais elevada e o CB-O a de CO₂.

Tabela 3. CO e CO₂ desorvido na análise dos diferentes materiais estudados.

Amostra	CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
CA-O	164	253
CA-N	424	51
CB-O	0	366
CB-HNO ₃	387	28
CB-N	785	144
NTC-O	121	125
NTC-N	990	19
ACF	785	144
SOFT	1307	283
FBC	0	92

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises de TGA, Figura 5 e Tabela 4, para avaliar a estabilidade térmica das amostras.

Tabela 4. Percentagens de carbono fixo, cinzas e voláteis para os diferentes materiais estudados por TG.

Amostra	CA-O	CA-HNO ₃	CA-N	CB-O	CB-HNO ₃	CB-N	NTC-O	NTC-HNO ₃	NTC-N	ACF	SOFT	FBC
Carbono fixo (%)	88	78	65	69	94	69	87	78	90	84	94	81
Cinzas (%)	12	4	25	28	4	20	10	9	3	16	6	14
Voláteis (%)	2	17	11	3	2	11	4	13	7	9	9	5

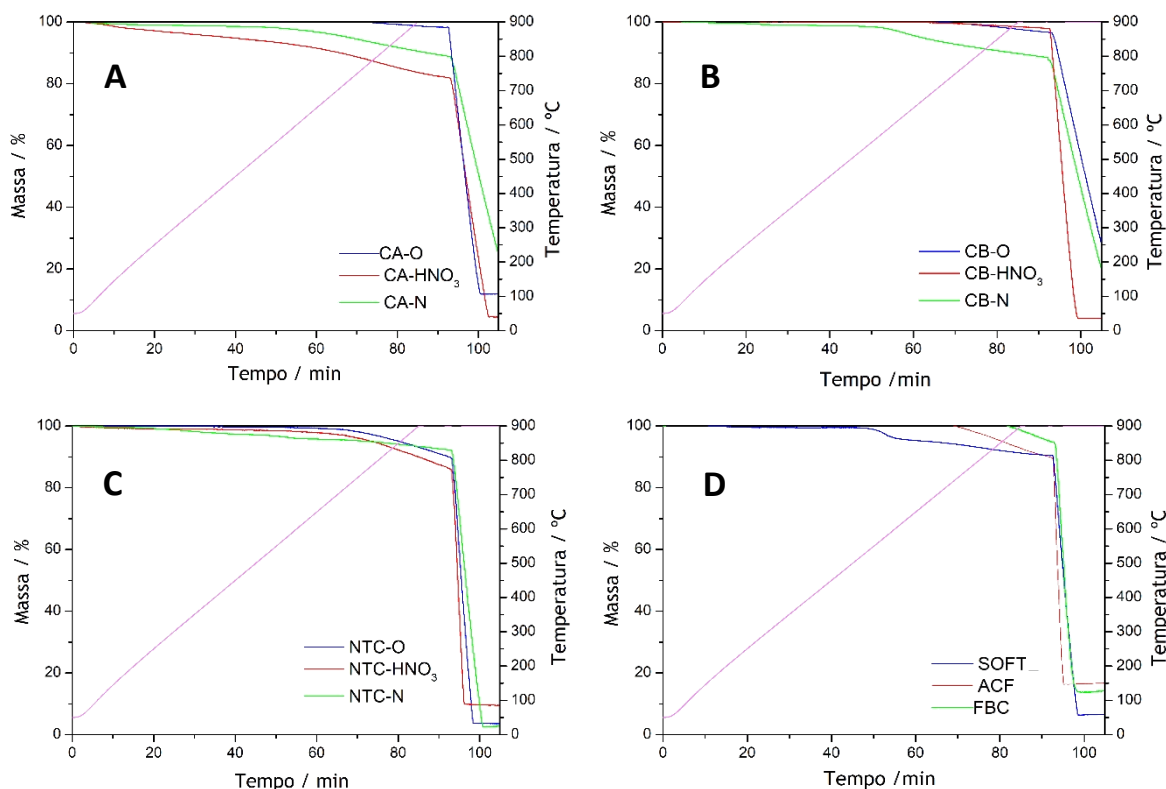


Figura 5. Perda de massa dos materiais de A) carvão ativado, B) carbon black, C) nanotubos de carbono e dos D) comerciais, ao longo do tempo.

Por comparação das curvas termogravimétricas dos CA, Figura 5-A, verifica-se que o CA-O é o material mais termoestável perdendo uma baixa quantidade de massa. O CA-HNO₃ apresenta uma elevada perda, provavelmente devido à elevada percentagem de oxigénio determinado por análise elementar (18%) que este material apresenta relativamente ao material original (9%). No caso do CA-N, uma vez que sofreu, anteriormente, um tratamento térmico a 600°C, este perde massa apenas após os 600°C. Relativamente aos materiais de CB, Figura 5-B, seria de esperar que a amostra CB-HNO₃ apresentasse uma elevada perda de massa, contudo isso não acontece uma vez que, como referido no capítulo 4.1.2, o tratamento químico não foi eficiente e, por isso, o material não possui uma percentagem significativa de oxigénio (0,71%), quando comparado com CB-O (0,45%). No que diz respeito aos materiais de NTC, Figura 5-C, acontece o mesmo que no caso dos materiais de CB, com a exceção de que as amostras NTC-O e NTC-HNO₃ começam a perder massa mais cedo (a temperaturas próximas de 700°C) indicando que apresentam alguns grupos voláteis na superfície, relativamente às amostras CB-O e CB-HNO₃. Relativamente à amostra NTC-HNO₃, seria de esperar que perdesse mais massa do que as restantes, mas isso não acontece o que pode significar que a funcionalização não foi eficiente. Por fim, pela observação das curvas das amostras comerciais, Figura 5-D, conclui-se que o SOFT é o material menos termoestável, uma vez que começa a perder massa por volta

dos 500°C enquanto que nos casos dos materiais ACF e FBC este fenómeno acontece por volta dos 750°C e 850°C, respetivamente. Esta perda de massa mais acentuada está relacionada com a elevada percentagem de oxigénio que esta amostra apresenta (10,5%) em relação aos materiais ACF (5%) e FBC (1%).

4.2 Seleção dos elétrodos com maior desempenho

Visto que o objetivo principal deste estudo consiste no desenvolvimento de materiais para elétrodos de CDI, considerou-se essencial testar os elétrodos preparados através das várias estratégias, incluindo métodos de deposição de material eletroabsorvente, agentes ligantes utilizados e materiais de carbono, entre outros.

Para selecionar os elétrodos com melhor desempenho, começou por se avaliar o método de deposição usando o CA-OM como material de referência. Para tal, começou por se construir dois pares de elétrodos de CA-OM+PVDF, recorrendo a dois métodos de deposição diferentes, por pincel e pistola. A Figura 6 apresenta os perfis de corrente adquiridos durante cinco ciclos de CDI para cada um dos elétrodos. De forma a avaliar o desempenho destas várias abordagens, optou-se por comparar os perfis de corrente, visto que em regime de tensão constante (CV), a corrente nos elétrodos está intimamente relacionada com a quantidade de iões eletroabsorvidos [33].

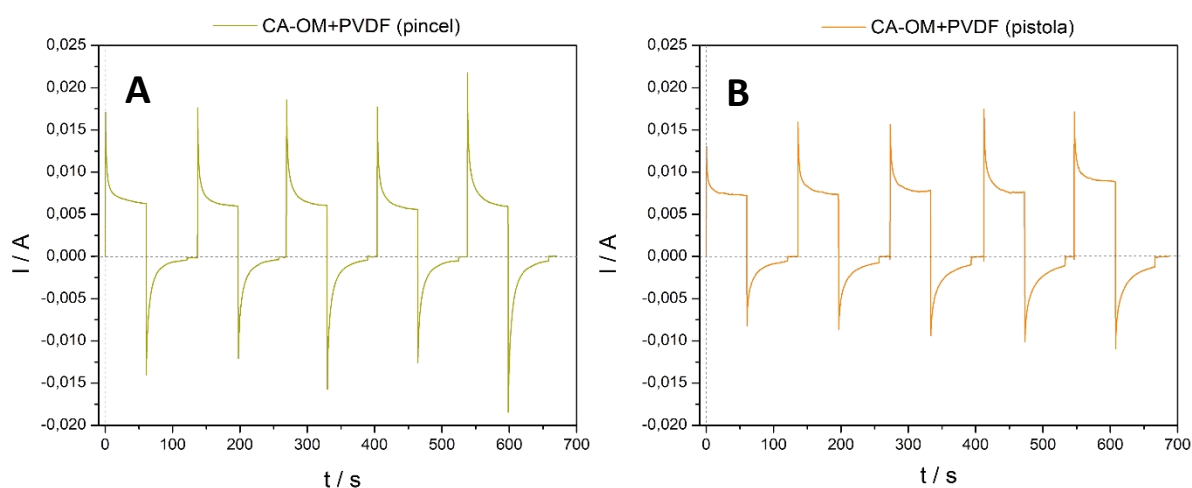


Figura 6. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para dois pares de elétrodos de CA-OM+PVDF preparados utilizando dois métodos de deposição diferentes: do pincel (A) e da pistola (B).

Com o intuito de comparar os dois métodos de deposição, focou-se a análise dos resultados obtidos (Figura 6 e Tabela A.6.1) na comparação dos picos de corrente ao longo dos cinco ciclos de operação. Estes correspondem ao momento de carga dos elétrodos, permitindo

relacionar a intensidade da corrente com a capacidade de eletroadsorver íons. Deste modo, é perceptível que na Figura 6-A os picos são ligeiramente mais acentuados do que na Figura 6-B, indicando que os eletrodos preparados pelo método com pincel parecem ser mais promissores em termos de capacidade de eletroadsorver íons à sua superfície. Consequentemente, decidiu-se prosseguir a análise de variáveis que influenciam o desempenho do CDI, utilizando o método de deposição com pincel.

Uma vez escolhido o método de deposição, foram preparados pares de eletrodos (segundo os métodos e condições descritas no capítulo 3.3.1) compreendendo as várias combinações de materiais de carbono, funcionalizações e agentes ligantes. De seguida, realizaram-se os testes experimentais na célula de CDI da Bosch com o propósito de estudar e comparar o desempenho de cada par de eletrodos. O caudal utilizado nesta fase foi de $4,07 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$, sendo este o caudal máximo possível para a instalação. Os perfis de corrente obtidos, para cada um dos pares de eletrodos, estão representados na Figura 7.

Seguindo o mesmo princípio de análise utilizado para os testes de desempenho sobre o método de deposição de material adsorvente mais favorável à tecnologia, analisaram-se os perfis de corrente introduzidos na Figura 7 com o intuito de aferir sobre o agente ligante (PVA ou PVDF) mais adequado para preparação de eletrodos para CDI.

Assim, de acordo com a Figura 7 e com a Tabela A.6.2, conclui-se que o PVDF é o melhor agente ligante aquando da preparação de eletrodos de CA e de eletrodos comerciais de SOFT, enquanto que o PVA é mais adequado para a preparação de eletrodos de CB. Uma vez selecionado o agente ligante, é possível constatar que as funcionalizações com oxigénio, ou com azoto, aumentam o desempenho dos eletrodos.

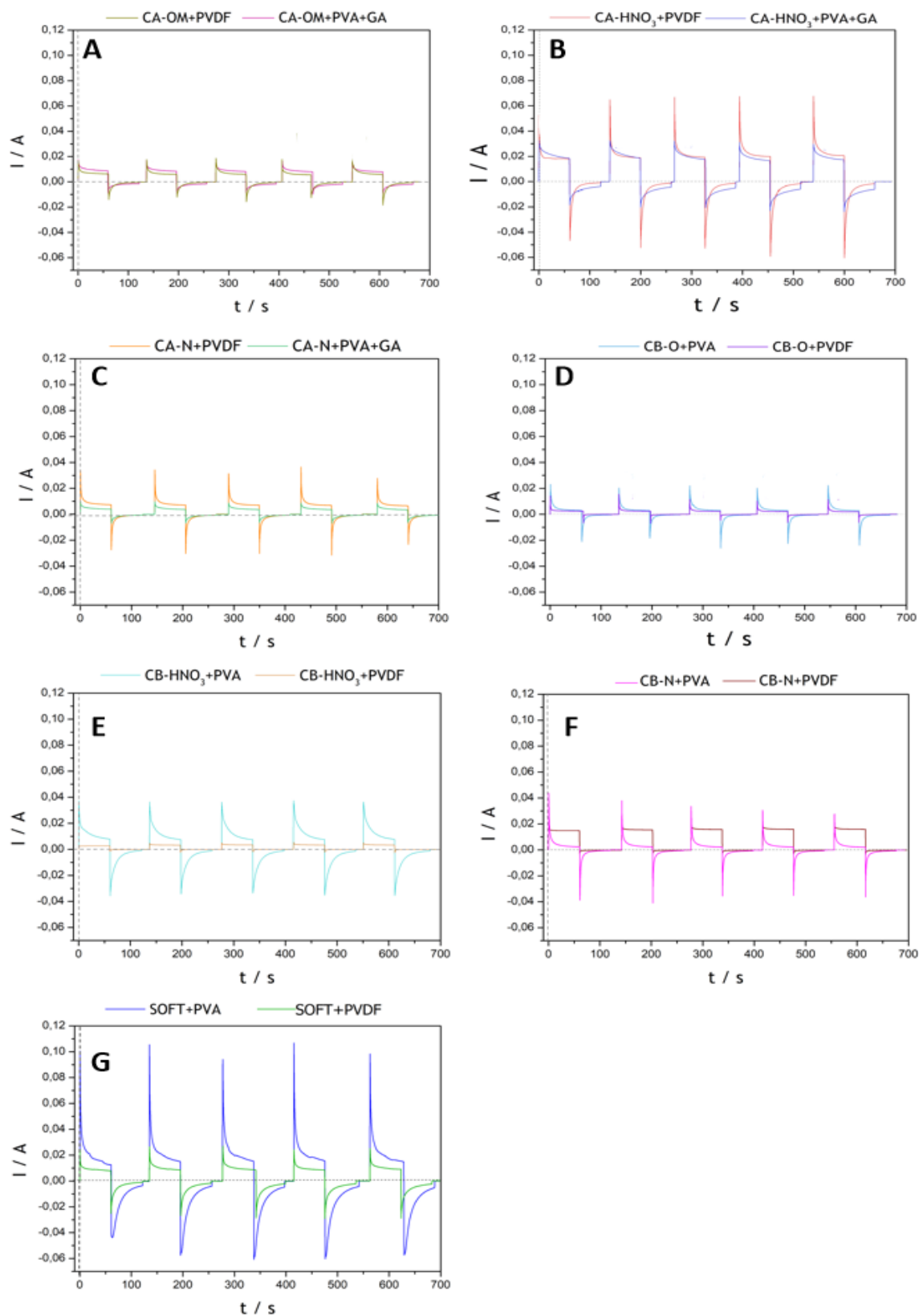


Figura 7. Perfis de corrente obtidos durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para cada par de elétrodos preparados com diferentes agentes ligantes: A) CA-OM; B) CA-HNO₃; C) CA-N; D) CB-O; E) CB-HNO₃; F) CB-N; G) SOFT.

Para facilitar a comparação entre os diferentes materiais de eléctrodo, com o agente ligante adequado, representaram-se os perfis da corrente obtida, ao longo do tempo, na Figura 8.

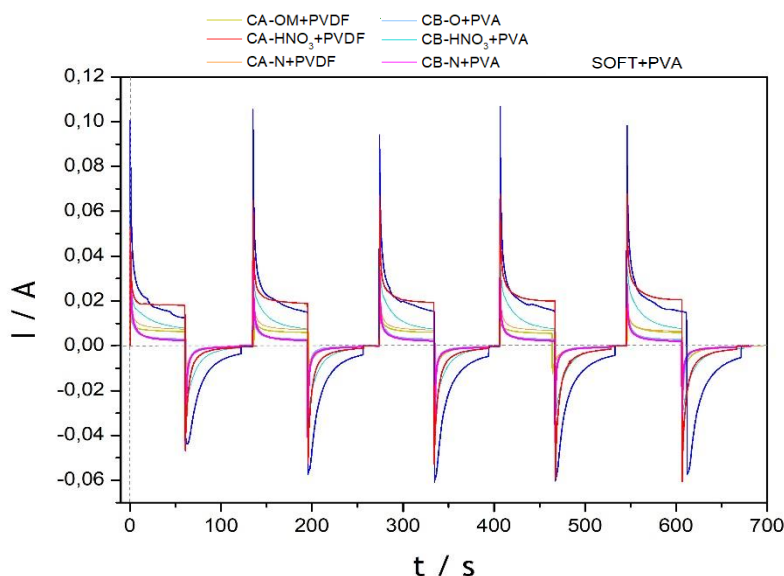


Figura 8. Análise dos perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga), para cada par de eléctrodos com agente ligante mais adequado.

De facto, tendo em conta as propriedades texturais e químicas dos materiais, obtidas no capítulo 4.1, os resultados obtidos são os esperados. Relativamente aos eléctrodos de materiais funcionalizados, verifica-se um aumento do desempenho quando comparado com os materiais originais, o que vem corroborar a informação disponível na literatura [3]. É de notar que os eléctrodos CA-HNO₃+PVDF e SOFT+PVA se destacam dos restantes e isso pode ser justificado, no caso do CA-HNO₃+PVDF, pelo facto de possuir uma elevada percentagem de oxigénio, que conduz a um aumento da hidrofiliicidade e, no caso do SOFT+PVA, pelo facto de combinar uma S_{BET} e um V_{MICRO} elevados com uma elevada percentagem de oxigénio, que se traduz numa maior área de contacto, entre o eléctrodo e a solução, para a eletroadsorção dos iões.

Com o propósito de avaliar a influência da S_{BET} nos eléctrodos de carvão ativado, preparou-se um par de eléctrodos de CA-O-3 (carvão ativado com uma S_{BET} superior e mais mesoporoso) e compararam-se os resultados obtidos com os do CA-O. A corrente obtida, em função do tempo, para cada um dos materiais, está representada nos gráficos A e B da Figura 9 e na Tabela A.6.3.

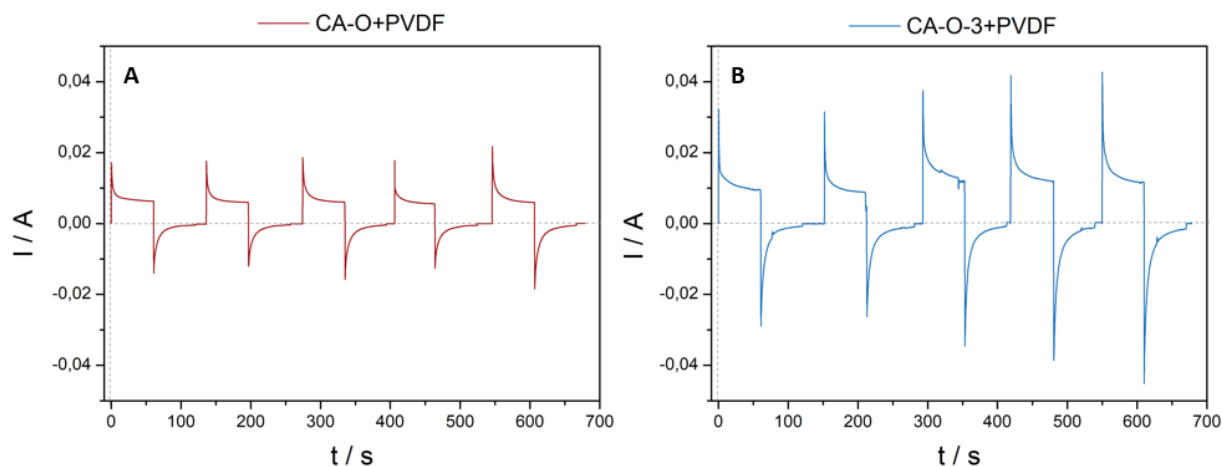


Figura 9. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para os elétrodos A) CA-O+PVDF e B) CA-O-3+PVDF.

Como seria de esperar, com o aumento da S_{BET} verificou-se um aumento da eficiência de remoção de iões devido a uma maior área de contacto entre o elétrodo e a solução a tratar. Os resultados obtidos podem ser justificados pela distribuição do tamanho dos poros de cada material, ver Figura 10.

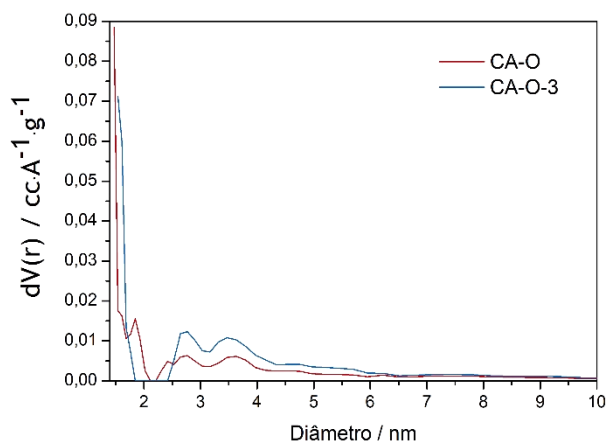


Figura 10. Análise da distribuição do tamanho dos poros dos diferentes carvões ativados (CA-O e CA-O-3).

A eficiência de remoção de iões pode ser prevista pelo tamanho dos poros, que podem ser distribuídos em 3 regiões: microporos (diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro superior a 50 nm) [34]. Como se verifica na Figura 10, para diâmetros inferiores a 2 nm, o gráfico do CA-O apresenta um pico maior do que o do CA-O-3, o que se traduz num V_{MICRO} superior. Contudo, para diâmetros acima dos 2 nm, o gráfico de CA-O-3 apresenta dois picos maiores do que os do gráfico do CA-O, o que significa que o

CA-O-3 dispõe de um V_{MESO} maior. Assim, conclui-se que a maior eficiência de remoção de iões do eléctrodo CA-O-3 é justificada, principalmente, pela presença de mesoporos. Relativamente aos microporos, ainda que a sua presença seja vantajosa por aumentar a S_{BET} , esta pode, ao mesmo tempo, limitar a adsorção devido à dificuldade que os iões têm em alcançar esses poros [6]. Em suma, verifica-se que carvões ativados com maior S_{BET} apresentam um melhor desempenho quando aplicados na técnica de CDI.

4.3 Estudo da influência do número de eléctrodos e durabilidade

Uma vez seleccionados os eléctrodos com melhor desempenho, estudou-se a influência do número de eléctrodos colocados na célula de CDI e a sua durabilidade. Para isso, prepararam-se 6 eléctrodos de SOFT+PVA, 6 eléctrodos de CA-HNO₃+PVDF e 32 eléctrodos de SOFT+PVA.

Relativamente ao caudal utilizado, foi decidido aplicar o mínimo possível, 2,90 mL·s⁻¹. Esta decisão apoiou-se em estudos anteriores [10] que verificam que quanto menor for o caudal implementado, maior será o tempo de contacto entre a solução e os eléctrodos e, consequentemente, maior será remoção de iões. Assim, para confirmar estes estudos, realizaram-se dois ensaios, ambos com um par de eléctrodos de SOFT+PVA, mas com caudais distintos (2,90 e 4,07 mL·s⁻¹). Os resultados obtidos estão representados na Figura 11 e na Tabela A.6.4.

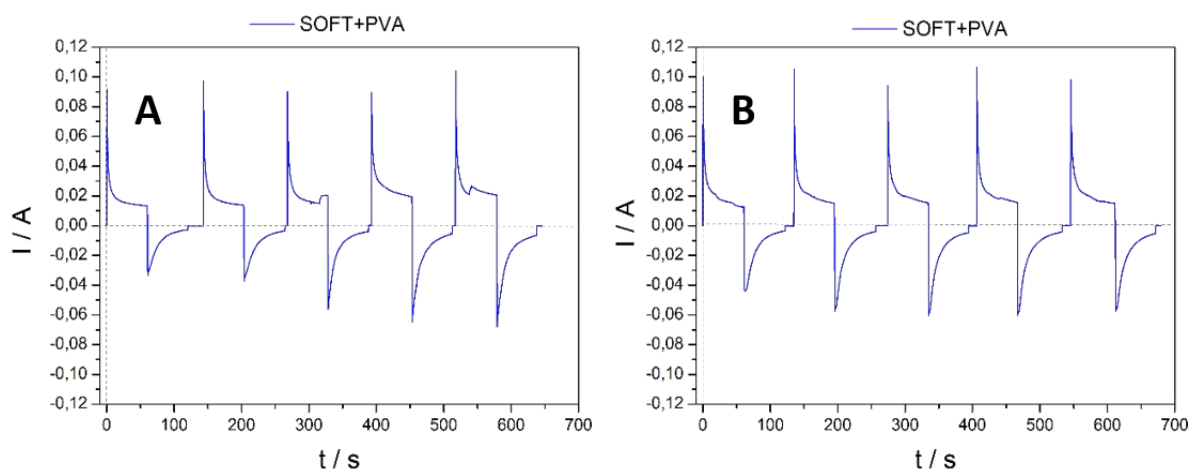


Figura 11. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos CDI (carga e descarga) para o eléctrodo de SOFT+PVA com caudais de A) 2,90 e B) 4,07 mL·s⁻¹.

Pela comparação dos gráficos A e B da Figura 11, verifica-se que os valores da corrente obtida, no momento de carga, não variam, significativamente, com a variação do caudal. Este fenómeno pode ser justificado pelo facto de se tratar de caudais muito baixos não influenciando a cinética de remoção de iões. Contudo, optou-se por manter o caudal de 2,90 mL·s⁻¹ nos ensaios que se seguiram.

No que respeita a avaliação do desempenho dos elétrodos, para além de ser realizado o registo do comportamento da corrente, foram, também, recolhidas amostras da solução final para, posteriormente, serem quantificadas a condutividade e concentração de Mg^{2+} , este último através da técnica de cromatografia iónica descrita no capítulo 3.4.3. Uma vez que esta dissertação se foca, essencialmente, na remoção de iões Mg^{2+} , foi, ainda, calculada a eficiência de remoção de iões Mg^{2+} (η) através da Equação 1, onde μ_0 corresponde à concentração de Mg^{2+} presente na solução a tratar (aproximadamente $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e μ_i à concentração de Mg^{2+} presente na amostra recolhida (após passagem no CDI), num determinado intervalo de tempo, ambas em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\eta = \left(1 - \frac{\mu_i}{\mu_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

Inicialmente, realizaram-se dois ensaios com elétrodos de $\text{CA-HNO}_3\text{+PVDF}$, um com 2 elétrodos e outro com 6 elétrodos. Os resultados obtidos estão representados na Figura 12 e na Tabela A.6.5. Adicionalmente, também se pretendia realizar o mesmo estudo, utilizando elétrodos de SOFT+PVA de forma a concluir sobre a influência do número de elétrodos, independentemente do material de elétrodo a ser utilizado na remoção de iões Mg^{2+} . Para este caso, fizeram-se testes de CDI, recorrendo a 2, 6 e 32 elétrodos e os resultados obtidos são apresentados na Figura 13 e na Tabela A.6.6.

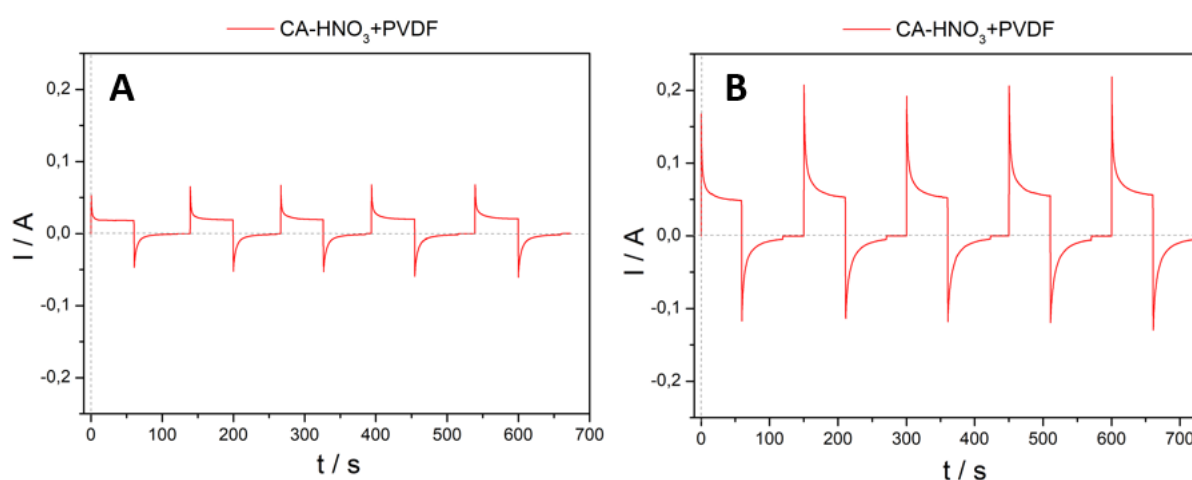


Figura 12. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para A) 2 e B) 6 elétrodos de $\text{CA-HNO}_3\text{+PVDF}$.

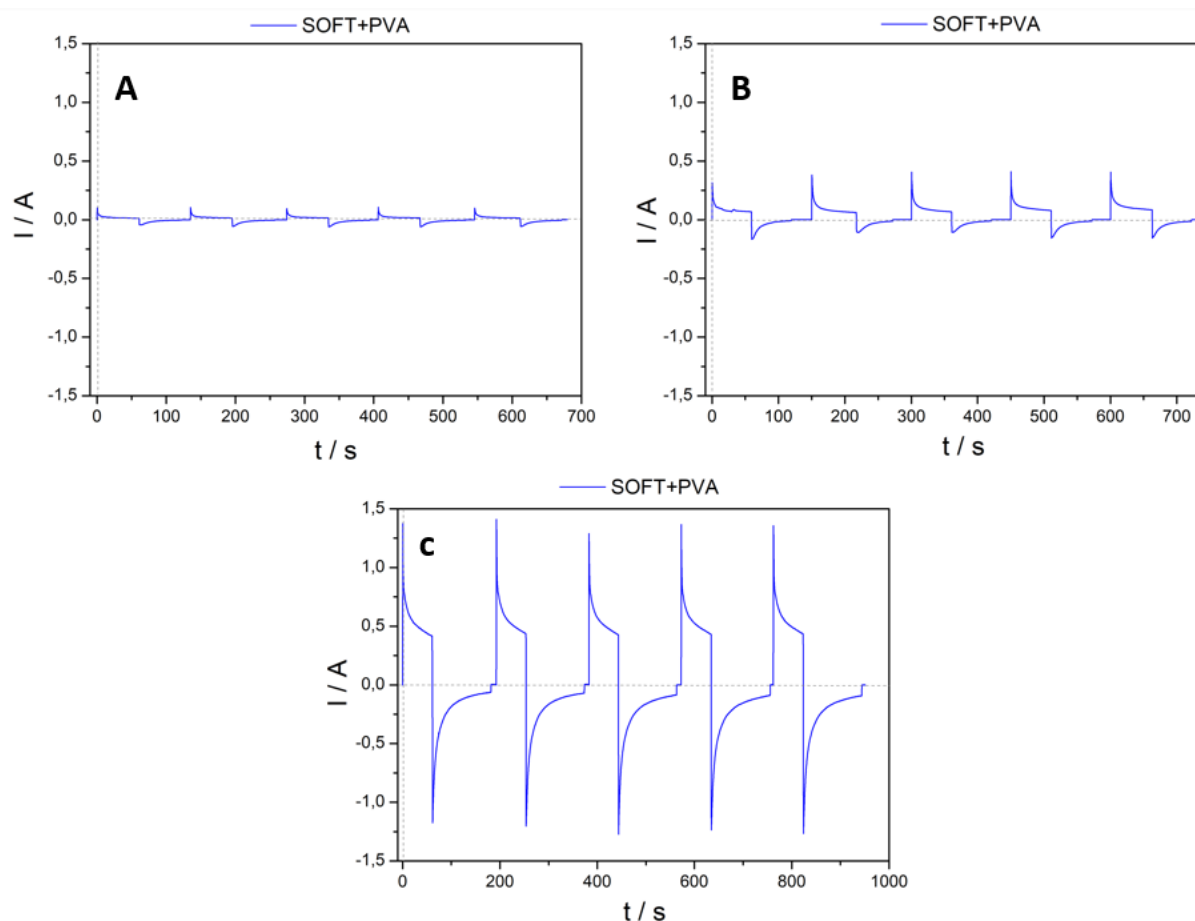


Figura 13. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga e descarga) para A) 2, B) 6 e C) 32 elétrodos de SOFT+PVA.

Verifica-se que quer no caso dos elétrodos de CA-HNO₃+PVDF como no dos elétrodos de SOFT+PVA, o aumento do seu número faz aumentar a intensidade dos picos de corrente, o que pode ser explicado pela disponibilidade de uma maior área para a eletroadsorção, conduzindo a uma maior eficiência de remoção de iões. A média da corrente obtida, no momento de carga, para os casos de 2 e 6 elétrodos de CA-HNO₃+PVDF foi 0,0640 A e 0,1982 A, respetivamente. No caso dos 2, 6 e 32 elétrodos de SOFT+PVA foi 0,1010 A, 0,3830 A e 1,3596 A, respetivamente. Deste modo, é possível concluir que incrementando o número de elétrodos, a capacidade de remoção de iões aumenta, independentemente do material que os constitui. De facto, verifica-se que a variação da intensidade da corrente para os dois casos é bastante semelhante. No entanto, de acordo com os valores apresentados nas Figura 12 e Figura 13 e nas Tabelas A.6.5 e A.6.6, conclui-se que de facto os elétrodos compostos por SOFT+PVA têm uma maior capacidade de remoção de iões, como se verificou no capítulo 4.2, dedicado à seleção dos materiais de elétrodo através do seu desempenho na célula de CDI. Efetivamente, estas conclusões também se confirmam através dos resultados introduzidos na Figura 14, que

correspondem à variação da condutividade (Figura 14-A) e à variação da concentração de Mg^{2+} (Figura 14-B), ambas normalizadas, ao longo de 1 ciclo de CDI (carga e descarga).

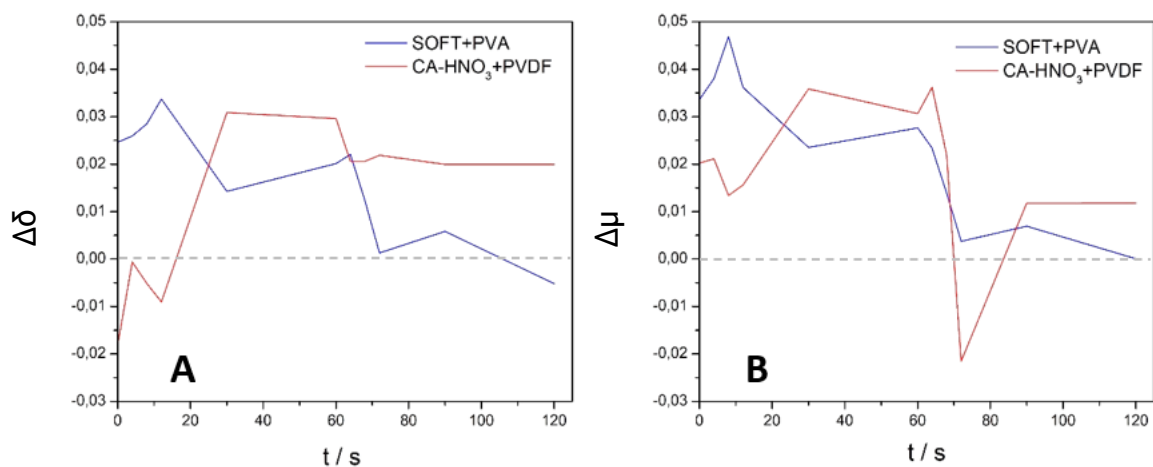


Figura 14. Variação da A) Condutividade e B) Concentração de Mg^{2+} normalizadas obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 elétrodos de SOFT+PVA e para 6 elétrodos de CA-HNO₃+PVDF.

Ainda que nesta fase os ensaios tenham sido realizados com 6 elétrodos, aumentando a área de material eletroadsorvente relativamente aos testes realizados para o subcapítulo 4.2, estes representam uma área pouco significativa (cada eléctrodo com cerca de 15,2 cm² de área geométrica) para remoção de iões em 2 L de solução preparada. Defina-se a resposta normalizada da variação de condutividade através da equação

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\sigma_0} \quad (2)$$

em que σ_0 corresponde à condutividade da solução de $MgSO_4$ a tratar (528 $\mu S \cdot cm^{-1}$) e σ_i à condutividade da amostra recolhida (após passagem no CDI) num determinado intervalo de tempo, definido na secção 3.4.3. Da mesma forma defina-se a resposta normalizada da variação da concentração de Mg^{2+} através da seguinte equação

$$\Delta\mu = \frac{\mu_0 - \mu_i}{\mu_0} \quad (3)$$

sendo μ_0 a concentração de Mg^{2+} (em g·L⁻¹) presente na solução a tratar e μ_i a concentração de Mg^{2+} (em g·L⁻¹) presente na amostra recolhida num determinado intervalo de tempo, definido na secção 3.4.3. Deste modo, seria esperado que os resultados destes ensaios acentuassem a diferença entre as etapas de carga e descarga, através de uma resposta aproximadamente em degrau. Na Figura 14-A, é apresentada a variação normalizada da condutividade da solução tratada, durante um ciclo, em que a carga foi aplicada dos 0 aos 60 s e a descarga dos 60 aos 120 s, utilizando os dois tipos de elétrodos, individualmente. Numa perspetiva geral, os

elétrodos cumprem minimamente o perfil esperado nesta análise, em que se consegue distinguir a adsorção da dessorção. No entanto, há alguns pontos neste gráfico que merecem atenção, como é o caso do eletrodo de CA-HNO₃+PVDF, no momento de carga inicial ($t=0$ s), em que a variação é negativa, ou seja, em que a condutividade da solução de saída é superior à da de entrada. Neste caso, devem-se salientar alguns pontos: Em primeiro lugar, todo o sistema de testes na banca de CDI funciona por comandos e recolhas de amostras manuais, aumentando a possibilidade de erro relativamente à recolha e análise das amostras e dos dados, respetivamente. Além disso, decidiu-se recolher amostras no primeiro ciclo de todas as séries de testes que se decidiram realizar (cada série de teste contemplou 5 ciclos de CDI). Deste modo, visto que entre séries se fez um *flushing* do sistema de CDI com água da torneira, a recolha da amostra aos 0 s pode ainda ter contemplado água da torneira com resíduos do *flushing*. Efetivamente, todas estas pequenas situações experimentais, naturalmente previsíveis pela configuração manual do CDI, podem ter uma influência alta nestes resultados que representam grandezas sensíveis a pequenas alterações ou contaminações. No entanto, pretende-se verificar nos primeiros 60 s de experiência, que a condutividade da água à saída demonstra uma variação maioritariamente positiva, mas após o momento de descarga, esta baixa e mantém-se minimamente constante. De notar, que o eletrodo SOFT+PVA apresenta um resultado mais aproximado do esperado, sendo que após a descarga, a condutividade flutua à volta do eixo das abcissas. Relativamente à Figura 14-B, voltamos a verificar perfis de variação aproximadamente em degrau, acentuando a diferença entre a fase de carga da fase de descarga. Efetivamente, verifica-se uma variação positiva da concentração de iões Mg²⁺, interpretando-se que a concentração de iões Mg²⁺ das amostras recolhidas durante a carga é inferior à concentração da solução de entrada. Durante a descarga, a tendência da variação da concentração diminui para aproximadamente zero, como era esperado. De notar que o pico negativo aos 60 s para o caso do eletrodo de CA-HNO₃ (Figura 14-B) parece estar relacionado com o facto de a descarga dos iões eletroadsorvidos ser feita na solução de entrada a tratar. Logo, se iões que foram adsorvidos pelos eletrodos são libertados para uma solução com concentração igual a μ_0 , então, em princípio, a solução de saída do CDI deverá ter uma concentração superior, resultando numa variação negativa, de acordo com a equação (3).

Com efeito, através da comparação dos gráficos da variação normalizada de condutividade e de concentração de Mg²⁺ dos dois materiais, é possível verificar que os eletrodos SOFT+PVA parecem cumprir o comportamento de remoção esperado, aparentando ter um melhor desempenho na remoção de iões que os eletrodos de CA-HNO₃+PVDF. Contudo, deve-se realçar, também e novamente, que estes testes só foram feitos para um dos ciclos da série de testes, contemplando apenas uma única amostra de cada, aumentando a influência de todos os erros de medição e experimentais que tenham ocorrido durante a sua execução.

Estes resultados podem ser relacionados com a Figura 15, que representa a eficiência de remoção de Mg^{2+} obtida durante a etapa de eletroadsorção dos iões (dos 0 s aos 60 s). De facto, verifica-se que após a aplicação de carga, os elétrodos de SOFT+PVA e de CA- HNO_3 +PVDF atingem uma remoção máxima de 4,7 %, aos 8 s, e 4 %, aos 30 s, respetivamente. É de notar que, assim que os elétrodos alcançam esse pico, mais rápido no caso dos elétrodos de SOFT+PVA, o gráfico apresenta uma diminuição, ao longo do tempo, justificada pelo início da saturação dos elétrodos. Efetivamente, quanto mais saturados estiverem os elétrodos, menor será a eficiência de remoção de iões.

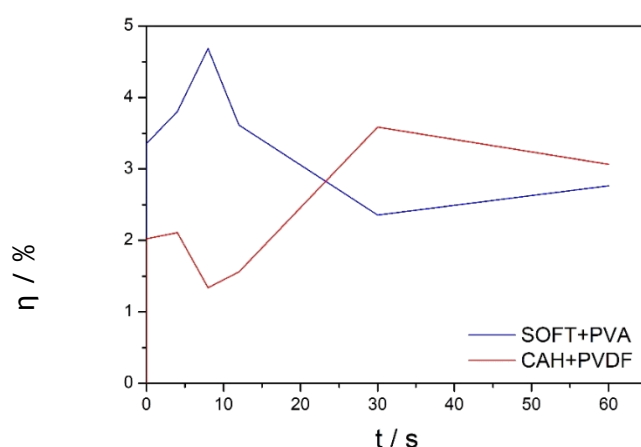


Figura 15. Eficiência de remoção de Mg^{2+} obtida durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 elétrodos de CA- HNO_3 +PVDF e 6 elétrodos de SOFT+PVA.

Ainda relativamente ao número de elétrodos, de forma a tornar mais perceptível o seu efeito, analisaram-se as amostras recolhidas nos ensaios dos 6 e 32 elétrodos de SOFT+PVA. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Ao longo do ciclo de CDI, os 32 elétrodos apresentam variações de condutividade e concentração de Mg^{2+} normalizadas mais acentuadas, e significativas, quando comparados com os 6 elétrodos, o que vem corroborar os resultados da Figura 13 na medida em que é notável o efeito causado pelo aumento do número de elétrodos. O que se verifica é que inicialmente, no momento de aplicação a carga (0 s), os 6 elétrodos apresentam uma variação positiva da condutividade e da concentração de Mg^{2+} o que significa que a solução recolhida apresenta valores de condutividade e concentração de Mg^{2+} inferiores aos da solução a tratar conferindo aos elétrodos uma eficiência de remoção de 3,5 %. No caso dos 32 elétrodos, no momento de carga, estes apresentam uma eficiência de remoção inferior (1 %). Contudo, pela Figura 16-C, verifica-se que a partir dos 10 s a eficiência de remoção de Mg^{2+} é superior no caso dos 32 elétrodos, sendo que aos 60 s se obtém um máximo de 12,2 %. Assim, conclui-se que quanto maior o número de elétrodos maior é a eficiência de remoção de iões e mais demoradas são as

etapas de eletro- adsorção e dessorção. Neste exemplo, enquanto que aos 70 s os 6 elétrodos demonstram variações de condutividade e concentração de Mg^{2+} próximas de zero (devido à finalização da etapa de regeneração), os 32 elétrodos apresentam grandes variações por ainda estarem na etapa de regeneração. Por fim, é de notar de a partir dos 90 s são obtidas variações negativas de condutividade e concentração de Mg^{2+} . Como já explicado na interpretação dos resultados da Figura 14, tal pode-se dever ao facto de, na etapa de regeneração, se estarem a libertar os iões numa solução com concentração μ_0 conferindo, assim, à solução uma concentração superior à inicial (μ_0).

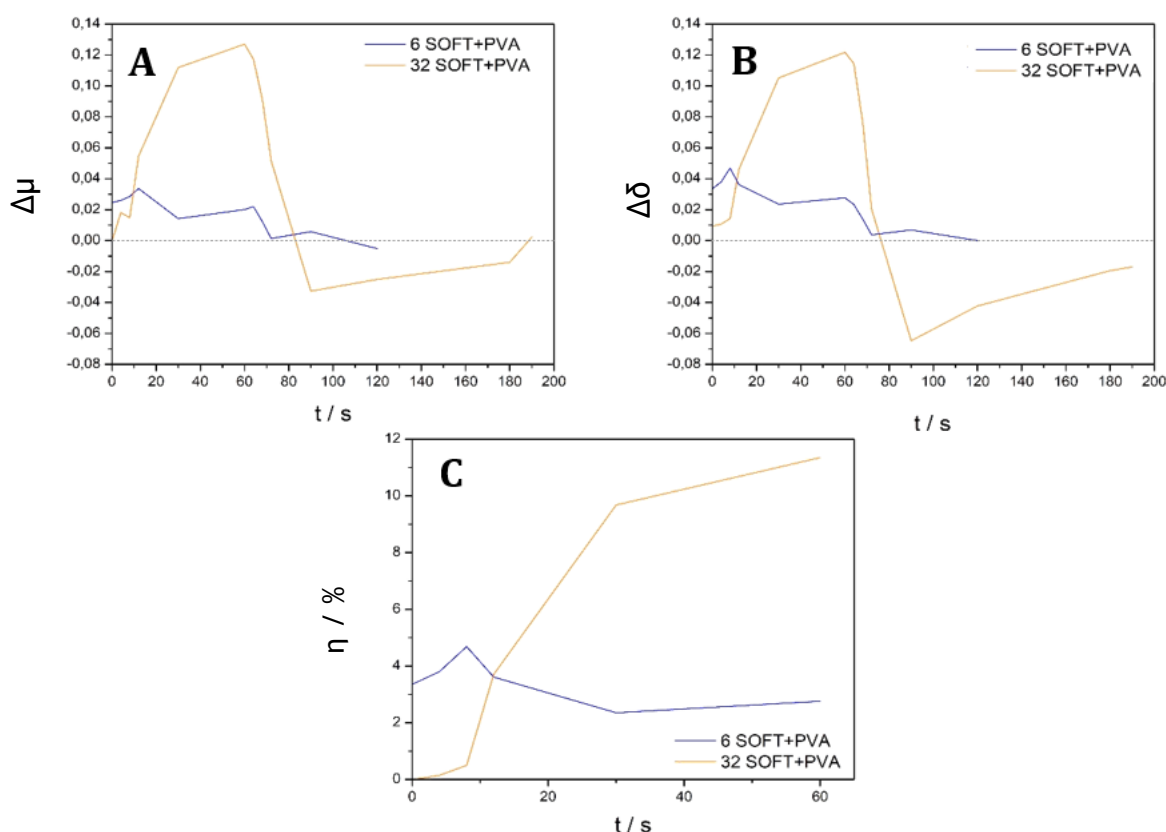


Figura 16. Variação da A) concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas e C) eficiência de remoção de Mg^{2+} obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga e descarga) para 6 e 32 elétrodos de SOFT+PVA.

Para a avaliação da durabilidade dos 32 elétrodos de SOFT+PVA, analisaram-se os resultados de corrente obtida durante 27 ciclos, ver Figura 17 e Tabela A.6.7. Verifica-se que, ao longo dos ciclos, os picos de corrente, referentes à eletroadsorção de iões, apresentam um perfil sinusoidal, muito atenuado, o que significa que não há uma diminuição, significativa, da capacidade de eletroadsorção de iões. Este ensaio teve a duração de, aproximadamente, 5000 s (cerca de 1 h 23 min) e, ainda assim, os elétrodos foram capazes de se regenerar, quase sempre, na totalidade. Para além disso, o facto de o método de regeneração não implicar o uso

de sais, evita que os elétrodos sofram danos na sua estrutura, o que levaria à diminuição do seu desempenho. Assim, conclui-se que, durante os 27 ciclos, a eficiência de remoção de iões é praticamente constante.

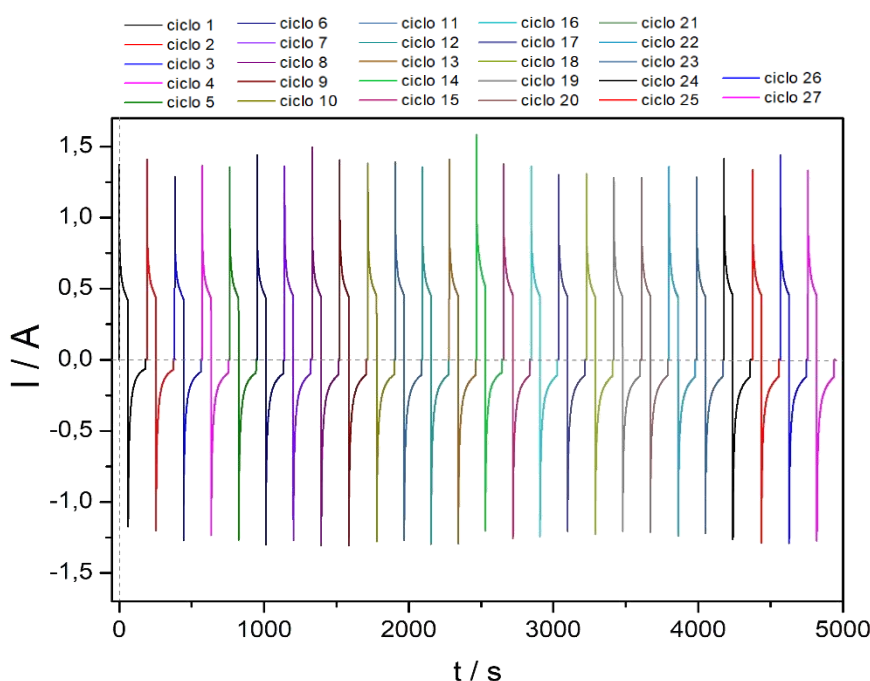


Figura 17. Avaliação da durabilidade dos 32 elétrodos de SOFT+PVA através da análise do perfil de corrente obtida durante 27 ciclos de CDI.

A determinação da condutividade, concentração de Mg^{2+} e eficiência de remoção de Mg^{2+} , da solução final, permite uma análise mais detalhada da durabilidade. Os resultados obtidos para os ciclos 1,5,9,13,17,21 e 26 estão representados na Figura 18.

Analizando os gráficos A, B e C, é possível concluir sobre a remoção de iões, e mais especificamente do ião Mg^{2+} , e sobre a durabilidade dos elétrodos. Inicialmente, quando é aplicada a carga (0 s), verifica-se um aumento da variação da condutividade, e da concentração de Mg^{2+} , da solução, devido à eletroadsorção de iões nos elétrodos o que se traduz num aumento da eficiência de remoção de Mg^{2+} . De notar que, tanto as variações como a eficiência de Mg^{2+} começam os ciclos com valores negativos, com a exceção do primeiro. Este fenómeno pode ser justificado pelo facto dos elétrodos não terem tempo suficiente de regeneração fazendo com que acumulem, de ciclo para ciclo, iões na sua estrutura diminuindo a eficiência de remoção, como se pode ver em $t=0$ s na Figura 18-C. Por volta dos 30 s verifica-se que o declive dos três gráficos diminui, o que pode ser explicado pelo início da saturação dos elétrodos. Assim que se atinge os 60 s é aplicada a regeneração (curto-circuito) de forma a libertar os iões para a solução e, por essa razão, há um aumento, significativo, da condutividade e da concentração de Mg^{2+} , ou seja, há uma diminuição das suas variações. Por fim, ainda na etapa de regeneração,

após os 100 s vê-se um aumento das variações da condutividade e da concentração de Mg^{2+} justificadas pelo facto de a quantidade de iões presentes no eléctrodo ser cada vez menor e, por isso, os iões libertados dos eléctrodos serem cada vez menos, conferindo à solução uma condutividade e concentração de Mg^{2+} cada vez menor. Esta tendência mantém-se até que o efluente atinja a concentração e condutividade iniciais, ou seja, até que ambas as variações sejam nulas.

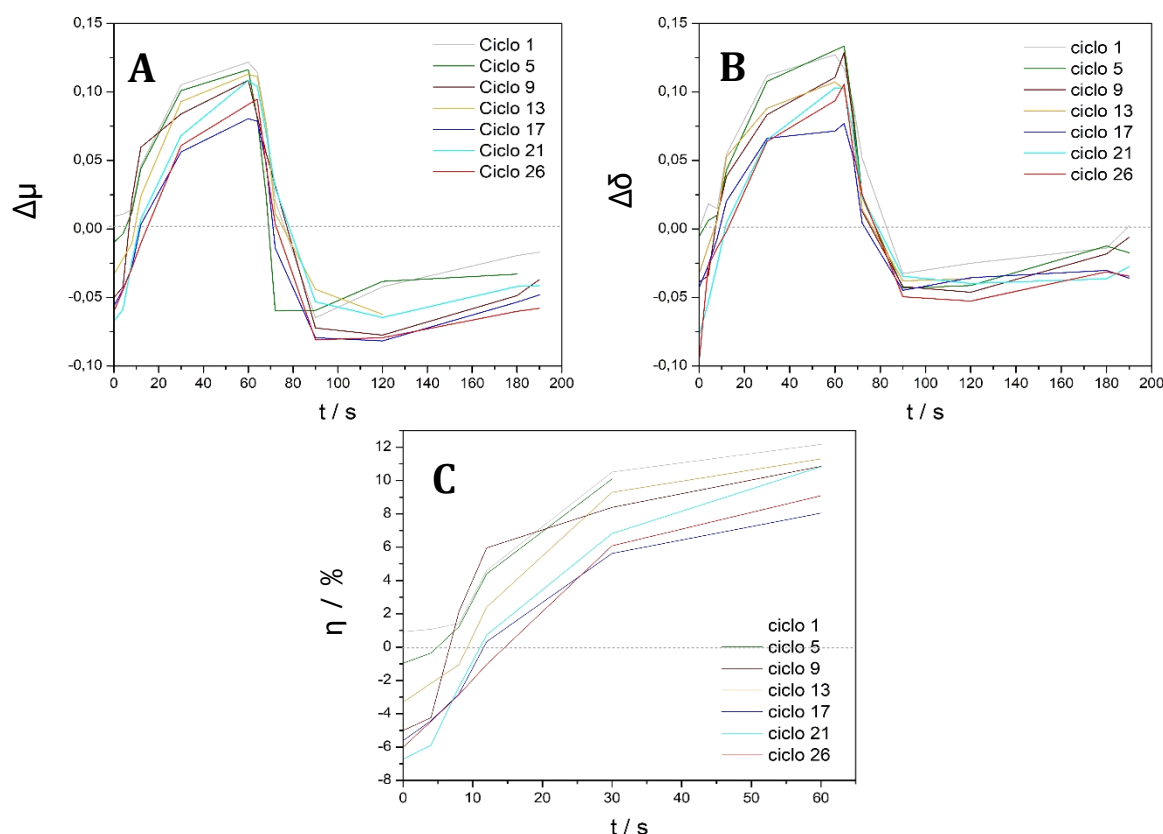


Figura 18. Variação da A) concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas e C) eficiência de remoção de Mg^{2+} obtidas durante os ciclos 1,5,9,13,17,21 e 26 de CDI para 32 eléctrodos de SOFT+PVA.

Relativamente à durabilidade, pela observação de qualquer um dos três gráficos da Figura 18, conclui-se o mesmo que foi concluído pela Figura 17, ou seja, a eficiência de remoção de iões é praticamente constante ao longo dos 27 ciclos.

4.4 Estudo da aplicação de membranas de permuta iónica

No que diz respeito à aplicação de membranas, foram preparados 6 eléctrodos de SOFT+PVA com membranas líquidas e 6 eléctrodos de SOFT+PVA com membranas sólidas. Para a avaliação do desempenho destas membranas, é necessária a comparação dos seus resultados

com os dos 6 elétrodos de SOFT+PVA sem membranas (com inversão de polaridade). Os resultados da corrente obtida ao longo de 5 ciclos de CDI (carga, descarga, inversão de polaridade e descarga, 1 min cada) para estes elétrodos estão apresentados na Figura 19 e na Tabela A.6.8.

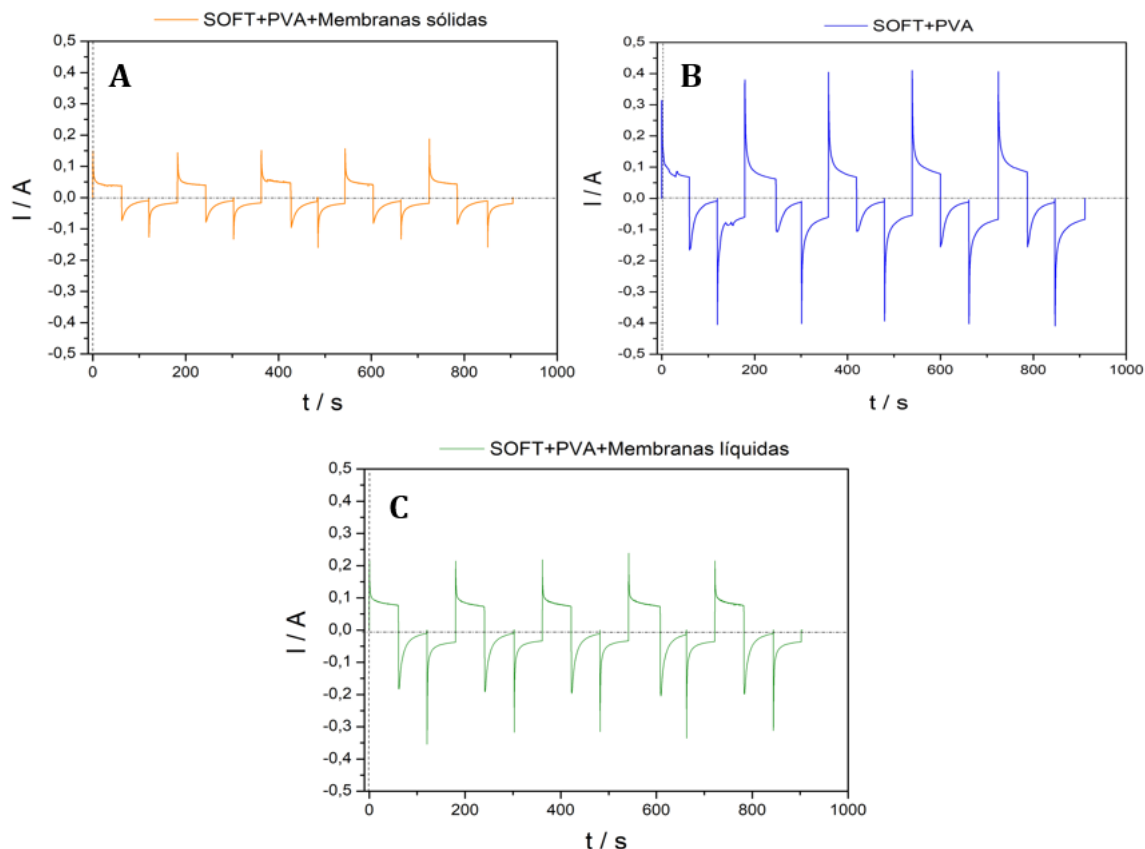


Figura 19. Perfis de corrente obtida durante 5 ciclos de CDI (carga, descarga, inversão de polaridade e descarga) para 6 elétrodos de SOFT+PVA A) com membranas sólidas, B) sem membranas e C) com membranas líquidas.

Como referido no capítulo 2.2.2, a aplicação de membranas de permuta iónica, na técnica de CDI, potencia a durabilidade dos elétrodos assim como a eficiência de remoção de iões. A primeira emerge essencialmente do facto de, utilizando membranas na célula de CDI, a regeneração pode proceder-se por inversão do potencial na célula, expulsando os iões eletroadsorvidos por aplicação de um campo elétrico de sentido oposto ao da carga. Assim, permite uma regeneração dos elétrodos mais eficiente, aumentando a sua performance ao longo do tempo [35]. Por outro lado, o aumento da eficiência de remoção deve-se essencialmente ao facto de as membranas não permitirem a expulsão dos co-íões, iões com a mesma carga do eléctrodo, da superfície do mesmo. Assim, potenciam a capacidade de adsorção do eléctrodo sem necessitarem de aumentar a corrente de entrada [35]. Com efeito, para se proceder à comparação das duas tecnologias, CDI e MCDI, tem de se ter em conta a eficiência

de corrente, em vez da de remoção de iões. A eficiência de corrente (η_{corrente}) é descrita pela equação

$$\eta_{\text{corrente}}(\%) = \frac{(\mu_0 - \mu_i) \cdot V \cdot F}{\int I dt} \times 100 \quad (4)$$

em que μ_0 e μ_i correspondem às concentrações (em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) de iões Mg^{2+} na solução de entrada e de saída no sistema de CDI, respetivamente. V é o volume (L) de efluente, F a constante de Faraday ($9,65\text{E}04 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) e $\int I dt$ o integral da corrente (A) nos elétrodos medido durante a carga [36].

Assim, analisando os gráficos de corrente em função do tempo apresentados na Figura 19, observa-se que para os dois casos em que se recorreu a membranas, os picos de corrente são significativamente mais baixos do que os picos obtidos para o CDI sem membranas. De facto, de acordo com a análise que tem vindo a ser feita ao longo desta dissertação, estes resultados indicariam que as membranas não melhoram o desempenho dos elétrodos. No entanto, analisando os dados relativos à variação normalizada da condutividade e da concentração de iões Mg^{2+} da solução de saída, apresentados nas Figura 20-A e Figura 20-B, respetivamente, é possível verificar que a capacidade de remoção de iões parece ser igual para os três casos. Deste modo, é perceptível que o sistema com membranas consegue remover a mesma quantidade de iões, utilizando quantidades de corrente menores. Com efeito, na Figura 21, são apresentados os resultados da eficiência de corrente para os três ensaios de forma a poder comparar as duas tecnologias.

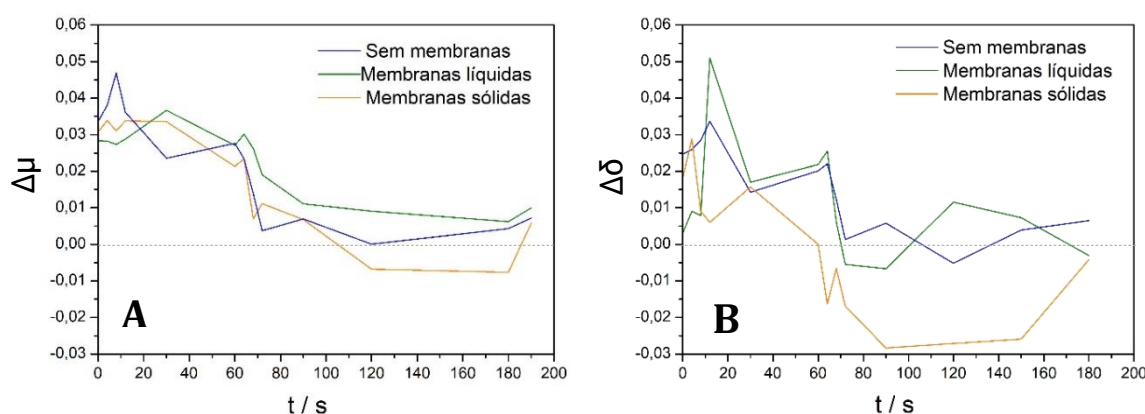


Figura 20. A) Concentração de Mg^{2+} e B) condutividade normalizadas obtidas durante 1 ciclo de CDI (carga, descarga, inversão de polaridade e descarga) para os elétrodos de SOFT+PVA com e sem membranas.

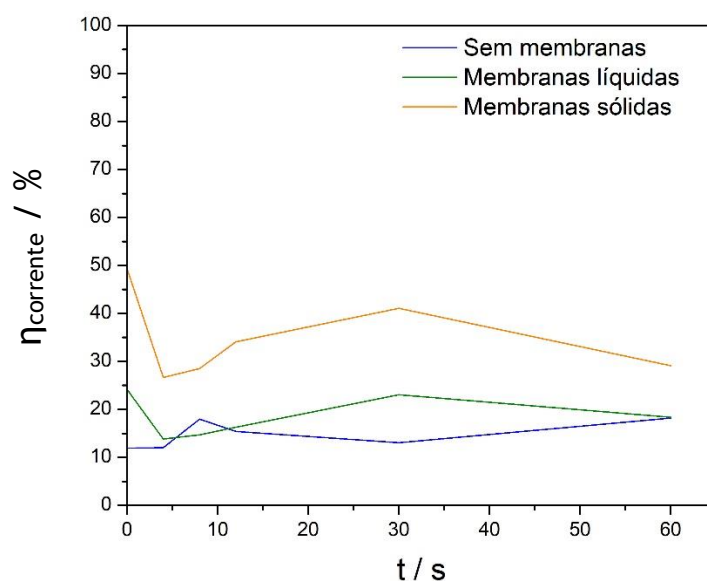


Figura 21. Eficiência de corrente obtida para 6 elétrodos de SOFT+PVA com e sem membranas (líquidas e sólidas)

Na Figura 21, é possível observar o comportamento da eficiência de corrente, de elétrodos com e sem membranas, ao longo da etapa de eletrodessorção (dos 0 s aos 60 s). No momento de carga (0 s), verifica-se que os elétrodos com membranas sólidas na sua superfície apresentam uma eficiência significativamente maior (49 %), quando comparado com os elétrodos sem membranas (12 %) ou com membranas líquidas (24 %). Após esse instante, verifica-se que os elétrodos com membranas sólidas mantêm uma eficiência de corrente significativamente maior do que os restantes. Isto significa que, estes elétrodos necessitam de uma menor quantidade de corrente para adsorver a mesma quantidade de iões ou, dito de outra forma, para a mesma quantidade de corrente os elétrodos com membranas sólidas adsorvem mais iões do que os restantes. No que diz respeito aos elétrodos com membranas líquidas, estes apresentam uma eficiência de corrente ligeiramente melhor, no entanto muito próximo, dos elétrodos sem membranas. Tal, pode dever-se ao facto de, ao contrário das membranas sólidas, as membranas líquidas terem sido depositadas sem recorrer a procedimentos presentes na literatura podendo levar a um aumento da resistência da membrana à eletroadSORÇÃO de iões.

Em suma, constata-se o facto de que a aplicação de membranas de permuta iónica em elétrodos conduz a um melhor desempenho dos elétrodos da técnica de CDI.

5 Conclusões e Trabalhos futuros

O objetivo da presente dissertação assenta no desenvolvimento e preparação de materiais de eletrodo para aplicação no amaciamento de água, recorrendo à desionização capacitiva (CDI). Para tal, esta foi dividida em várias fases com o intuito de realizar um estudo completo dos materiais desenvolvidos e preparados, de acordo com as características necessárias para o amaciamento de água através de CDI. Neste trabalho, os materiais explorados foram o carvão ativado, o *carbon black* e os nanotubos de carbono.

Numa primeira fase, os materiais de carbono foram adquiridos, funcionalizados com grupos oxigenados ou azotados. Posteriormente foram caracterizados através de diferentes técnicas para avaliar a sua influência nas propriedades químicas e texturais no desempenho como eletrodos de CDI. Conclui-se que o carvão ativado, dentro do grupo de materiais estudados, é o que apresenta propriedades mais adequadas ao CDI.

Numa segunda fase, foram avaliadas diferentes abordagens de preparação de eletrodo através da análise dos perfis de corrente, ao longo do tempo, para 5 ciclos de desmineralização, na célula de CDI. Para tal, prepararam-se vários exemplares de eletrodos com diferentes métodos de deposição, agentes ligantes, funcionalizações e materiais de carbono que foram, posteriormente, integrados na célula CDI da Bosch com o intuito de tratar uma solução de sulfato de magnésio, com uma concentração de iões Mg^{2+} $0,07\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, recorrendo aos caudais de $2,90\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ e $4,07\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Após comparação do desempenho dos vários eletrodos e abordagens realizadas, conclui-se que o método de deposição mais promissor é o por pincel, o agente ligante mais eficiente é o PVDF e, dos eletrodos preparados, o material com melhor desempenho é o CA- HNO_3 +PVDF.

Numa terceira fase, analisou-se a influência do número de eletrodos utilizados na célula de CDI, juntamente com a durabilidade dos mesmos. Esta etapa contemplou a análise de perfis de corrente, ao longo do tempo, assim como o estudo da variação da concentração de iões Mg^{2+} na solução e da condutividade entre os pontos de entrada e de saída da célula. Conclui-se que quanto maior o número de eletrodos, melhor a eficiência de desionização da célula de CDI. Relativamente à durabilidade dos eletrodos, observou-se que a eficiência de remoção manteve-se constante ao longo do tempo do ensaio, 1 h 30 min, aproximadamente.

Por fim, estudou-se a influência da aplicação de membranas à superfície dos eletrodos no desempenho de desionização da célula, através, essencialmente da análise da eficiência de corrente. Observou-se uma distinção relativamente aos valores dos picos de corrente, quando são aplicadas membranas. Este fenómeno reflete-se num aumento da eficiência de corrente, especialmente nos ensaios em que se aplicaram membranas sólidas.

Deste modo, sugere-se como trabalho futuro, primeiramente, a repetição dos ensaios, aumentando o número de amostras analisadas com intuito de melhorar a relevância estatística dos mesmos. Estudar diferentes ligantes para melhorar o desempenho dos materiais e que permitam obter elétrodos com nanotubos de carbono. Além disso, sugere-se a utilização de um novo sistema de controlo que permita uma taxa de aquisição de amostras superior e uma instalação de testes menos dependente do operador, de forma a reduzir os erros mencionados ao longo desta dissertação. Por fim, os ensaios a realizar deverão sempre contemplar um número de elétrodos superior a 32.

6 Referências

1. Thamilselvan A., Nesaraj A.S., and Noel M., *Review on carbon-based electrode materials for application in capacitive deionization process*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016. 13: p. 2961-2976.
2. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., and Biesheuvel P.M., *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*. Progress in Materials Science, 2013. 58: p. 1388-1442.
3. Teow Y.H. and Mohammad A.W., *New generation nanomaterials for water desalination: A review*. Desalination, 2019. 451: p. 2-17.
4. Han B., Cheng G., Wang Y., and Wang X., *Structure and functionality design of novel carbon and faradaic electrode materials for high-performance capacitive deionization*. Chemical Engineering Journal, 2019. 360: p. 364-384.
5. AlMarzooqi F.A., Al Ghaferi A.A., Saadat I., and Hilal N., *Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review*. Desalination, 2014. 342: p. 3-15.
6. Leong Z.Y., Lu G., and Yang H.Y., *Three-dimensional graphene oxide and polyvinyl alcohol composites as structured activated carbons for capacitive desalination*. Desalination, 2019. 451: p. 172-181.
7. Ahmed M.A. and Tewari S., *Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. 813: p. 178-192.
8. Leonard K.C., Genthe J.R., Sanfilippo J.L., Zeltner W.A., and Anderson M.A., *Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon dioxide and magnesium doped aluminum oxide*. Electrochimica Acta, 2009. 54: p. 5286-5291.
9. Suss M.E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P.M., Yoon J., and Presser V., *Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?* Energy & Environmental Science, 2015. 1: p. 1-100.
10. Seo S.J., Jeon H., Lee J.K., Kim G.Y., Park D., Nojima H., Lee J., and Moon S.H., *Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications*. Water Research, 2010. 44: p. 2267-2275.
11. Liu Y., Nie C., Liu X., Xu X., Sun Z., and Pan L., *Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization*. RSC Advances, 2015. 5: p. 15205-15225.
12. Xu X., Allah A.E., Wang C., Tan H., Farghali A.A., Khedr M.H., Malgras V., Yang T., and Yamauchi Y., *Capacitive deionization using nitrogen-doped mesostructured carbons for highly efficient brackish water desalination*. Chemical Engineering Journal, 2019. 362: p. 887-896.
13. Yang H., Sun Z., Zhan Z., Zhang H., and Yao Y., *Effects of watering parameters in a combined seawater desalination process*. Desalination, 2018. 425: p. 77-85.
14. Farmer J.C., Richardson J.H., Fix D.V., Thomson S.L., and May S.C., *Desalination with Carbon Aerogel Electrodes*. 1996. p. 1-42.
15. Oren Y., *Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review)*. Desalination, 2008. 228: p. 10-29.
16. Zhao R., Porada S., Biesheuvel P.M., and 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: p. 35-41.
17. Cheng Y., Hao Z., Hao C., Deng Y., Li X., Li K., and Yubo Z., *A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization*. RSC Advances, 2019. 9: p. 24401-24419.
18. Zou L., Li L., Song H., and Morris G., *Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination*. Water Research, 2008. 42: p. 2340-2348.

19. Porada S., Weinstein L., Dash R., Van der Wal A., Bryjak M., Gogotsi Y., and Biesheuvel P.M., *Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes*. Applied Materials and interfaces, 2012. 4: p. 1194-1199.
20. Porada S., Borchardt L., Oschatz M., Bryjak M., Atchison J.S., Keesman K.J., Kaskel S., Biesheuvel M., and Presser V., *Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization*. Energy & Environmental Science, 2013.
21. Jia B. and Zhang W., *Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review*. Nanoscale research letters, 2016. 11: p. 1-25.
22. Gooding J.J., *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*. Electrochimica Acta, 2005. 50: p. 3049-3060.
23. Lee J.-Y., Seo S.-J., Yun S.-H., and Moon S.-H., *Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI)*. Water Research, 2011. 45: p. 5375-5380.
24. Soares O.S.G.P., Órfão J.J.M., and Pereira M.F.R., *Nitrate Reduction Catalysed by Pd-Cu and Pt-Cu Supported on Different Carbon Materials*. Catalysis Letters, 2010. 139: p. 97-104.
25. Rocha R.P., Soares O.S.G.P., Figueiredo J.L., and Pereira M.F.R., *Tuning CNT Properties for Metal-Free Environmental Catalytic Applications*. Journal of Carbon Research, 2016. 2: p. 1-18.
26. Rocha R.P., Soares O.S.G.P., Gonçalves A.G., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., and Figueiredo J.L., *Different methodologies for synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes and their use in catalytic wet air oxydation*. Applied Catalysis A: General, 2017. 548: p. 62-70.
27. Park B.-H., Kim Y.-J., Park J.-S., and Choi J., *Capacitive deionization using a carbon electrode prepared with water-soluble poly(vinyl alcohol) binder*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011. 17: p. 717-722.
28. Jain A., Kim J., Owoseni O.M., Weathers C., Cana D., Zuo K., Walker W.S., Li Q., and Verduzco R., *Aqueous-Processed, High-Capacity Electrodes for Membrane Capacitive Deionization*. Environmental Science & Technology, 2018. 52: p. 5859-5867.
29. Bottino A., Capannelli G., Munari S., and Turturro A., *Solubility Parameters of Poly(vinylidene fluoride)*. Journal of polymer science, 1988. 26: p. 785-794.
30. Zhao R., Satpradit O., Rijnaarts H.H.M., Biesheuvel P.M., and Van der Wal A., *Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization*. Water Research, 2013. 47: p. 1941-1952.
31. Gonçalves A.G., Figueiredo J.L., Órfão J.J.M., and Pereira M.F.R., *Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts*. Carbon, 2010. 48: p. 4369-4381.
32. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., and Órfão J.J.M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. 37: p. 1379-1389.
33. Choi J.-H. and Lee J.-B., *Preparation of Heterogeneous Ion Exchange Membranes and Evaluation of Desalination Performance in Capacitive Deionization*. Membrane Journal, 2016. 26: p. 229-237.
34. Han L., Karthikeyan K.G., Anderson M.A., and Gregory K.B., *Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization*. Journal of Colloid and Interface Science 2014. 430: p. 93-99.
35. Chang J., Tang K., Cao H., Zhao Z., Su C., Li Y., Duan F., and Sheng Y., *Application of anion exchange membrane and the effect of its properties on asymmetric membrane capacitive deionization*. Separation and purification technology, 2018. 207: p. 387-395.
36. Kim Y.-J. and Choi J.-H., *Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane*. Separation and purification technology, 2010. 71: p. 70-75.

Apêndice A

A.1 Preparação de eletrodos

No presente subcapítulo estão discriminados todos os eletrodos preparados no laboratório para posterior avaliação do desempenho na instalação experimental da Bosch Termotecnologia.

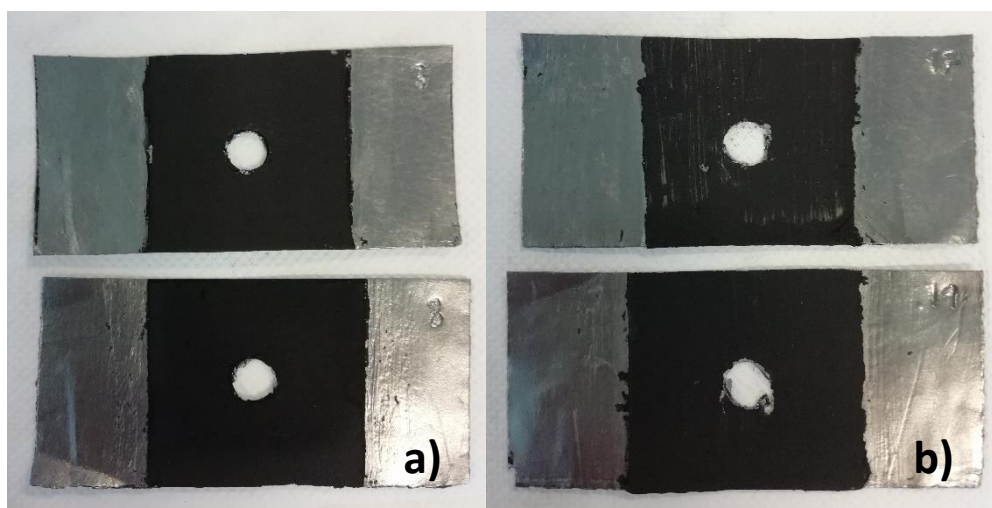


Figura A.1.1. Eletrodos a) CA-OM+PVDF (aplicação com pistola) e b) CA-OM+PVDF (aplicação com pincel).

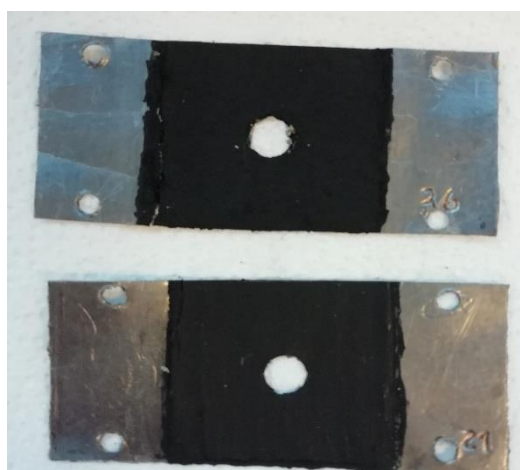


Figura A.1.2. Eletrodo CA-OM+PVA+GA (aplicação com pincel).

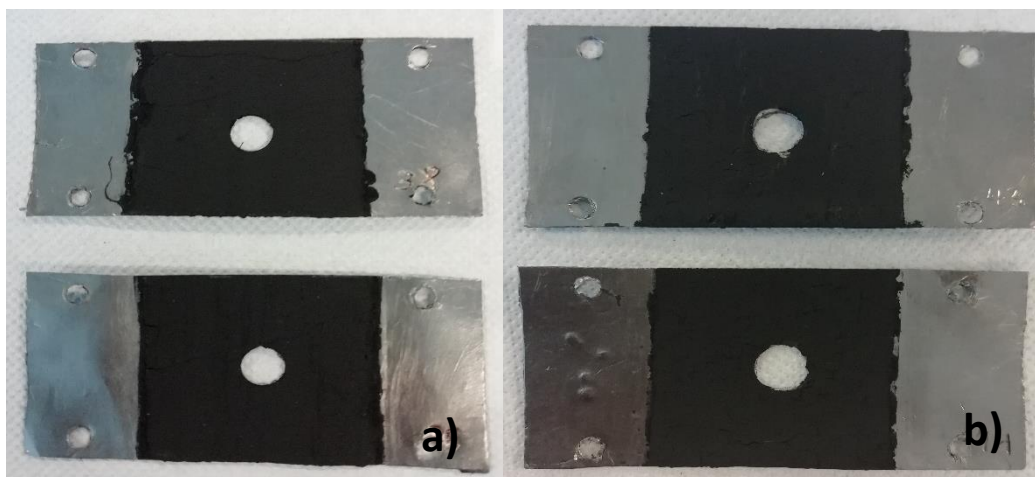


Figura A.1.3. Eléttodos a) CA-HNO₃+PVA+GA (aplicação com pincel) e b) CA-HNO₃+PVDF (aplicação com pincel).

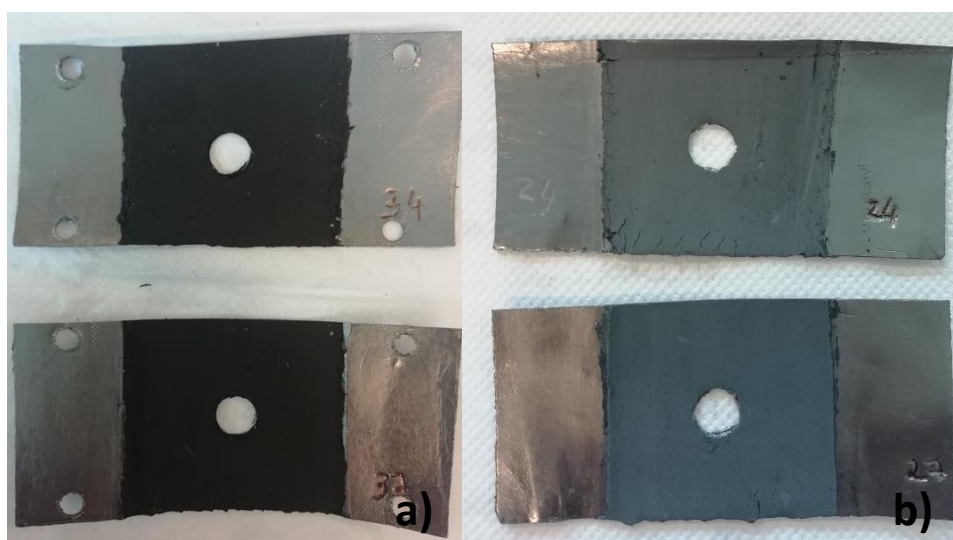


Figura A.1.4. Eléttodos a) CA-N+PVA+GA (aplicação com pincel) e b) CA-N+PVDF (aplicação com pincel).

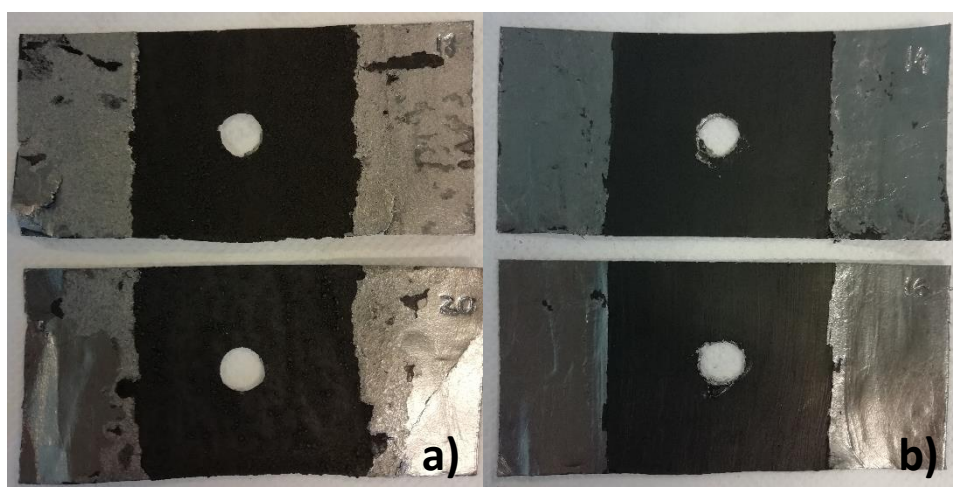


Figura A.1.5. Eléttodos a) CB-O+PVA (aplicação com pincel) e b) CB-O+PVDF (aplicação com pincel).

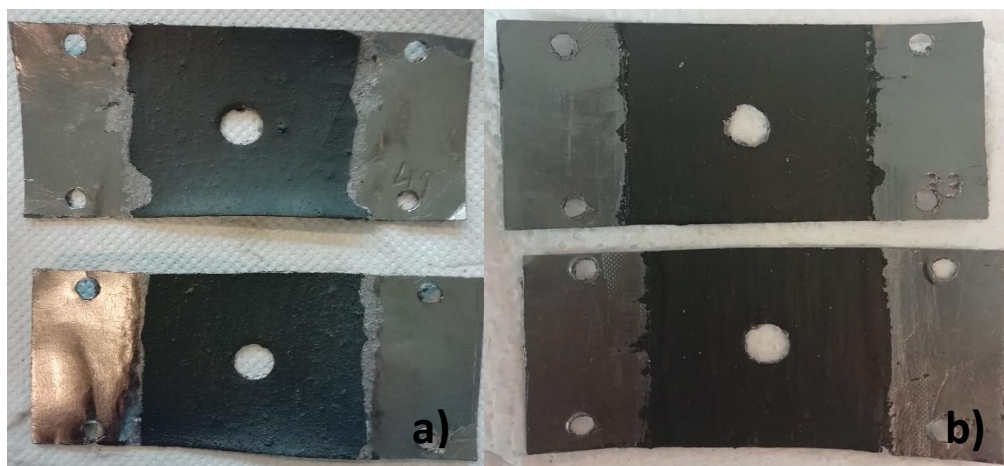


Figura A.1.6. Eléttodos a) CB-HNO₃+PVA (aplicação com pincel) e b) CB-HNO₃+PVDF (aplicação com pincel).

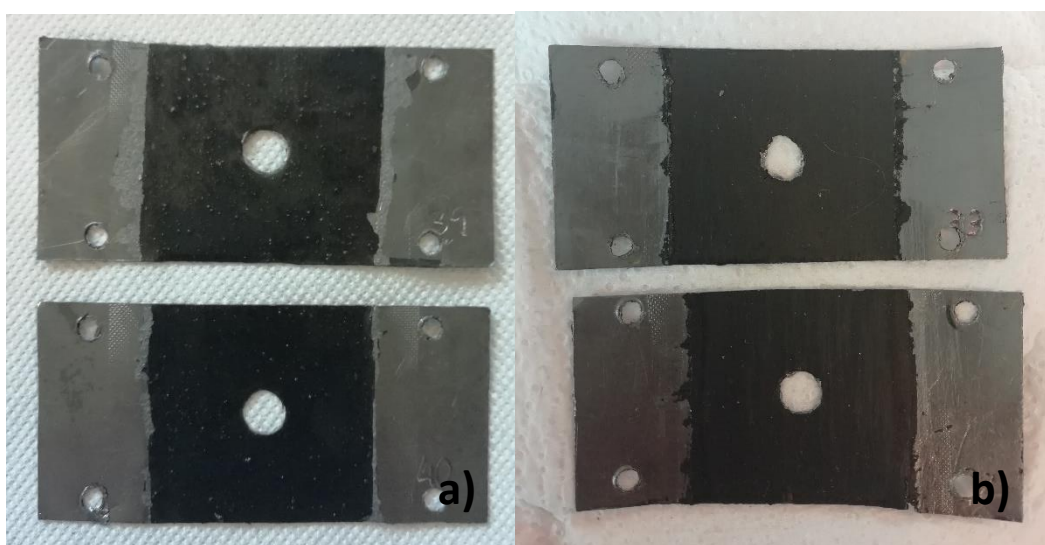


Figura A.1.7. Eléttodos a) CB-N+PVA (aplicação com pincel) e b) CB-N+PVDF (aplicação com pincel)

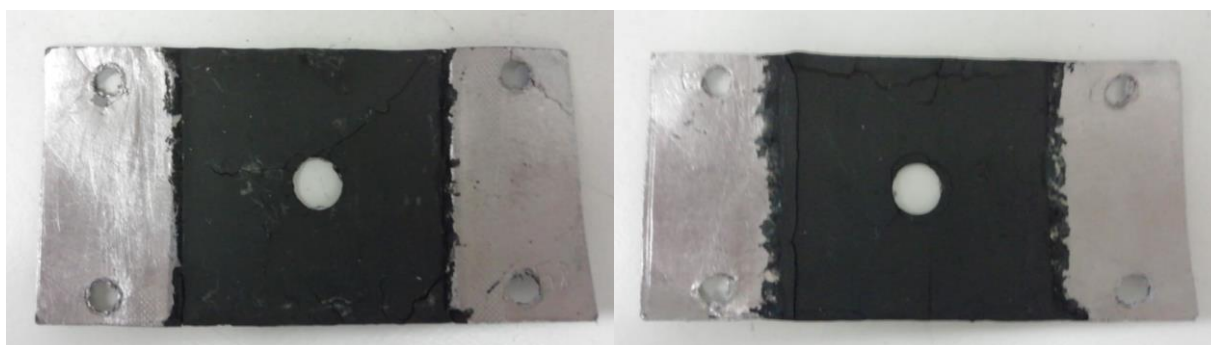


Figura A.1.8. Eléttodo CA-O-3 + PVDF (aplicação com pincel).



Figura A.1.9. Elétrodo NTC-N+PVDF+DMF (25 mL) - aplicação com pincel.

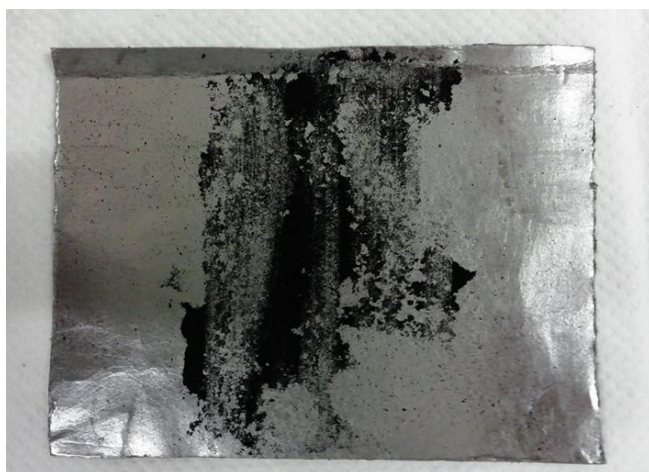


Figura A.1.10. Elétrodo NTC-O+PVA+H₂O (20 mL) - aplicação com pincel.

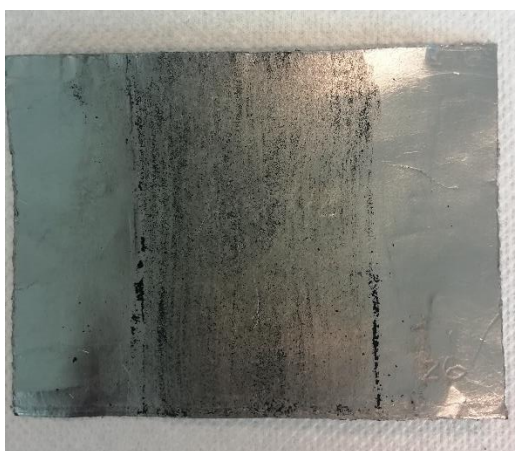


Figura A.1.11. Elétrodo NTC-O+PVDF+DMF (20 mL) + Triton (900 µL) - aplicação com pincel.



Figura A.1.12. Eléttodos NTC-HNO₃+PVDF+DMF (20 mL) + Triton (900 µL) -aplicação com pincel.

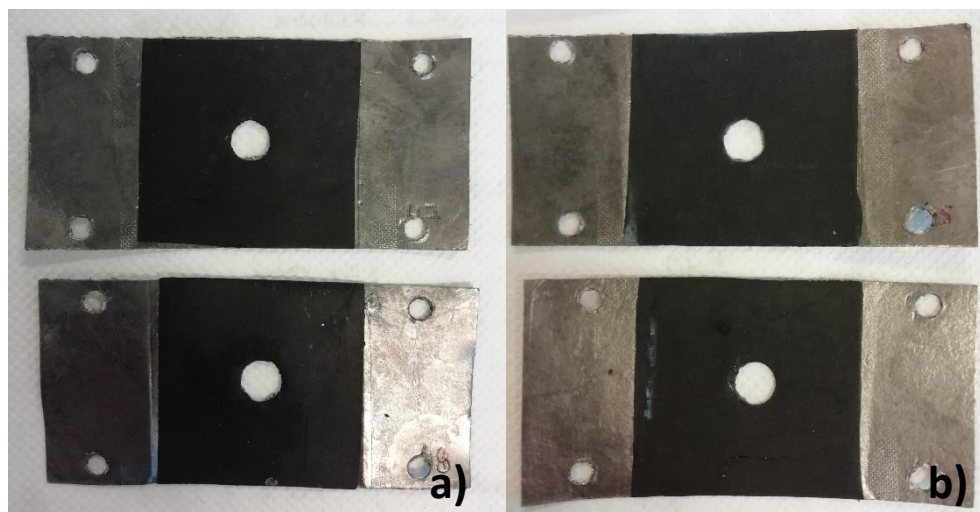


Figura A.1.13. Eléttodos a) SOFT+PVA e b) SOFT+PVDF.

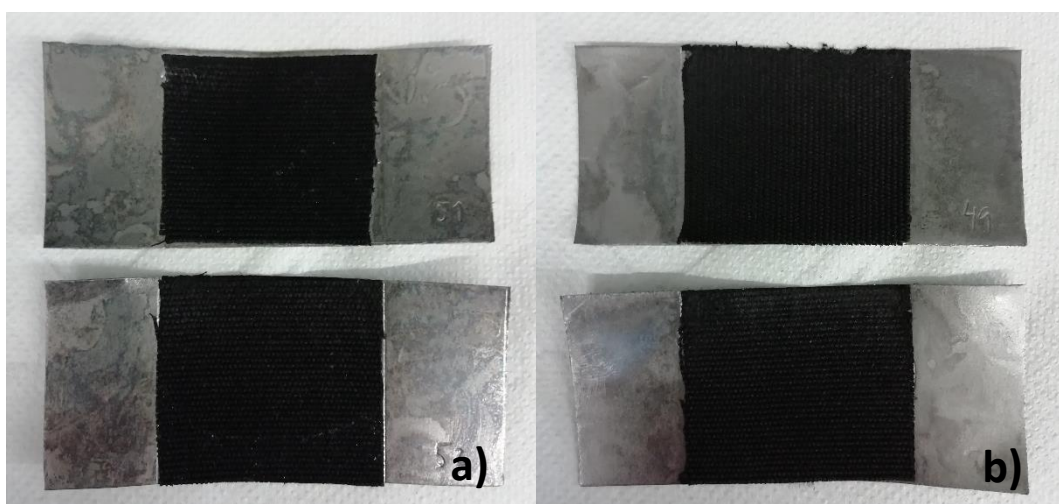


Figura A.1.14. Eléttodos a) ACF+PVA e b) ACF+PVDF.

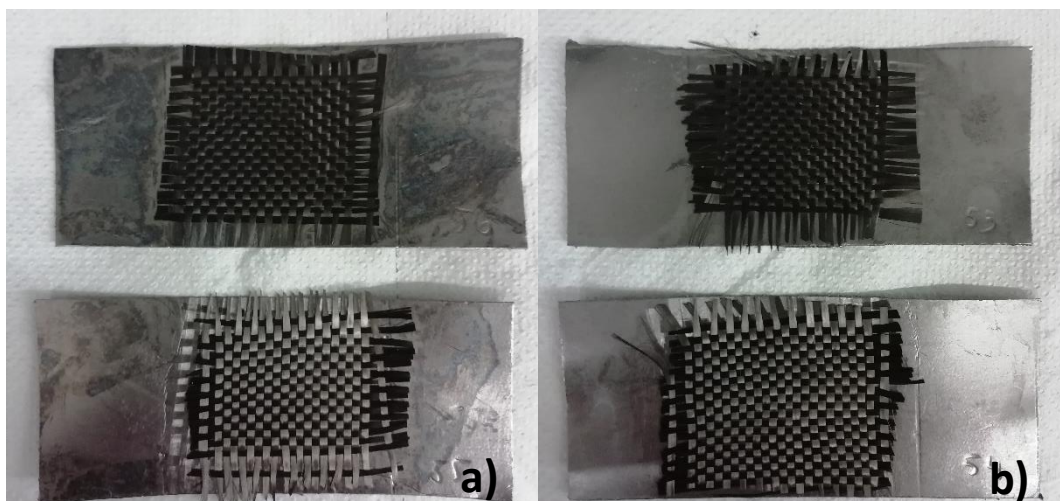


Figura A.1.15. Eléttodos a) FBC+PVA e b) FBC+PVDF.

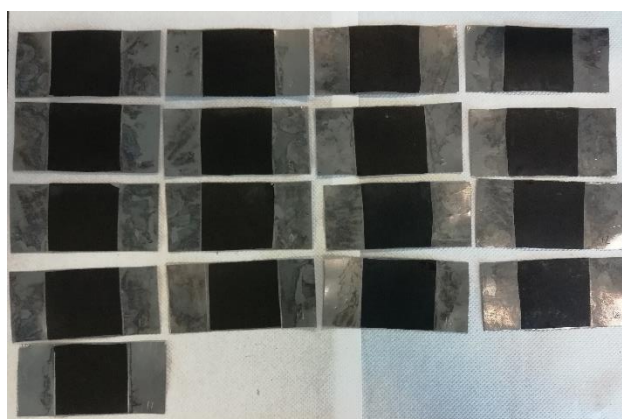


Figura A.1.16. 32 eléctodos SOFT+PVA.

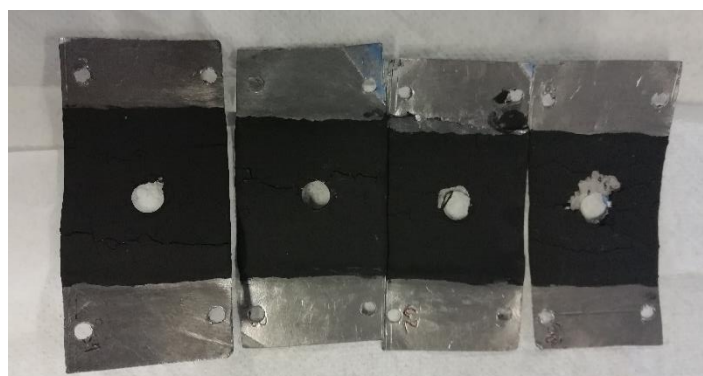


Figura A.1.17. 6 eléctodos CA-HNO₃+PVDF.

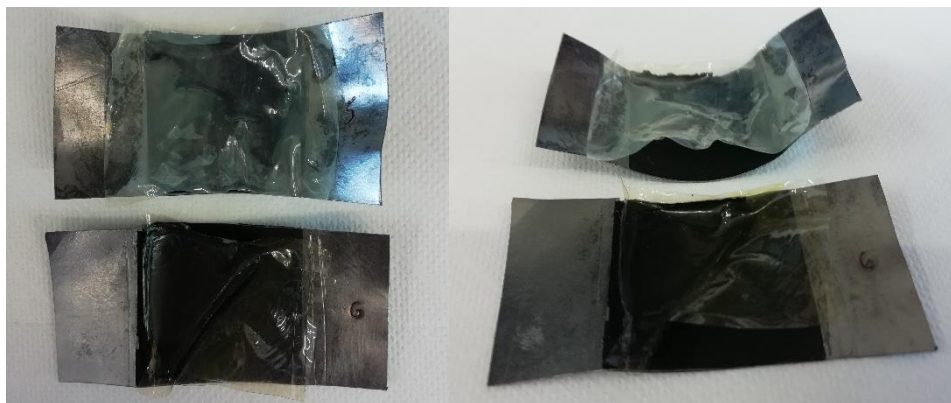


Figura A.1.18. Eléttodos SOFT + PVA + Membranas sólidas (1º procedimento).

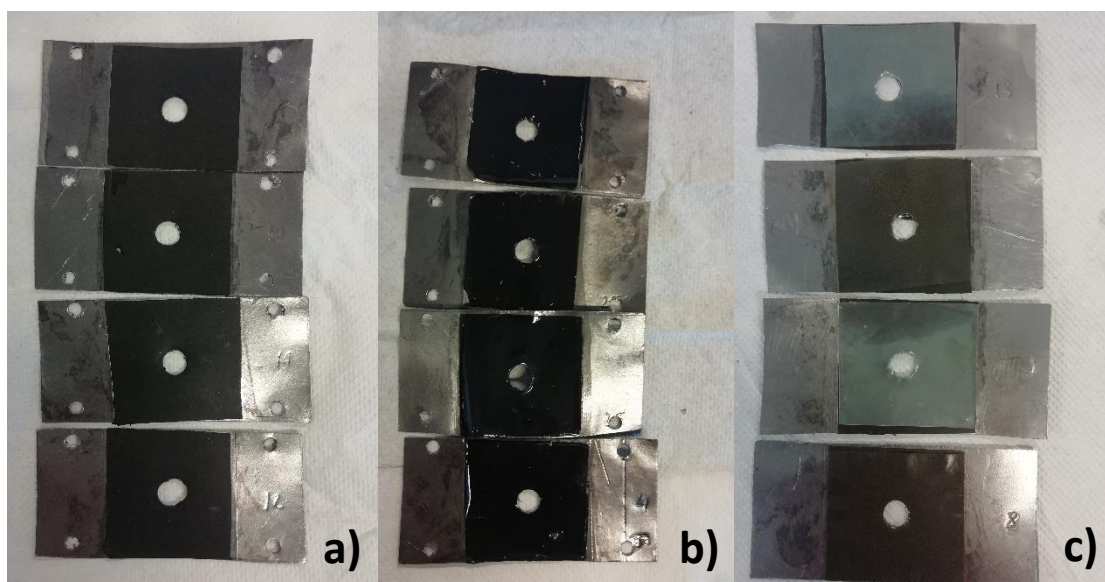


Figura A.1.19. 6 eléctodos de SOFT+PVA a) sem e com membranas b) líquidas e c) sólidas (2º procedimento).

A.2 Membranas de permuta iônica

Para a preparação dos eletrodos com membranas de permuta iônica utilizaram-se membranas líquidas e sólidas da empresa Fumatech.

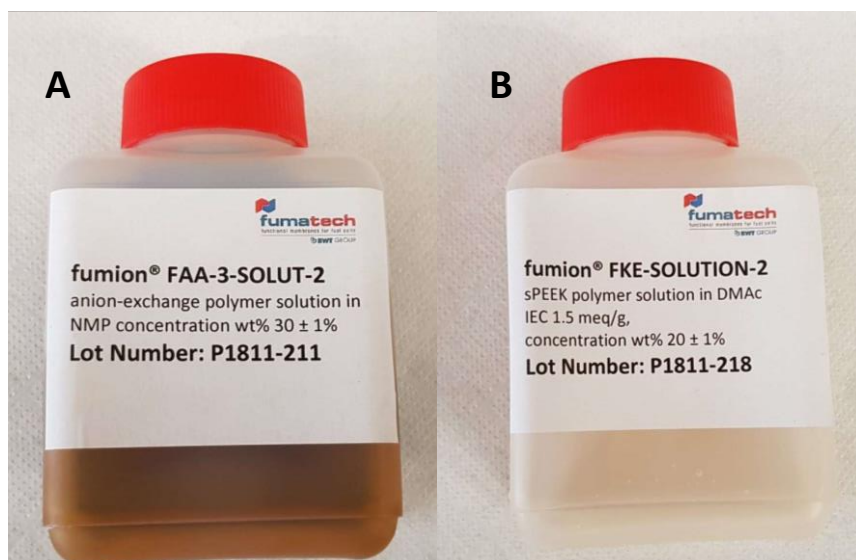


Figura A.2.1. Membranas líquidas de permuta A) aniônica e B) catiônica.

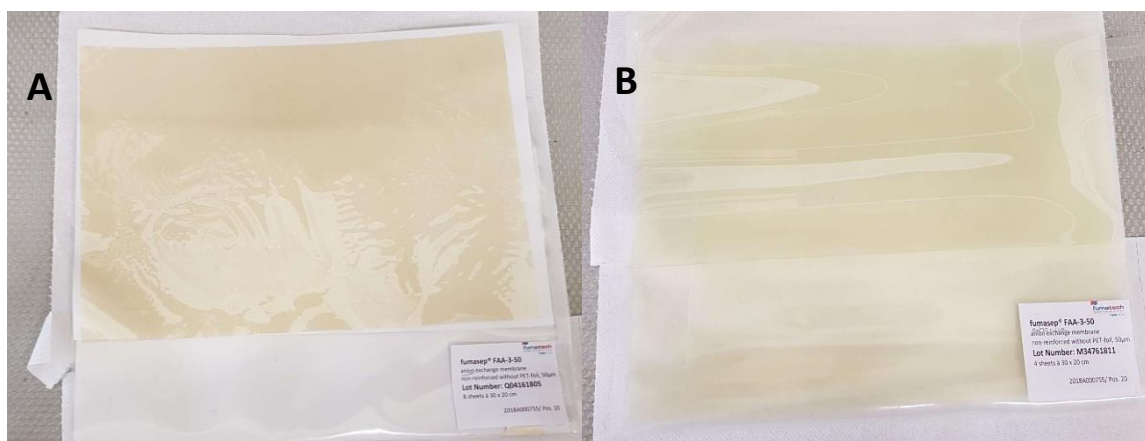


Figura A.2.2. Membranas sólidas de permuta A) aniônica e B) catiônica.

A.3 Montagem da célula eletroquímica

Para uma melhor compreensão do procedimento de montagem da célula de CDI, da Bosch Termotecnologia, com um ou mais pares de eléctrodos, são apresentadas algumas fotografias.

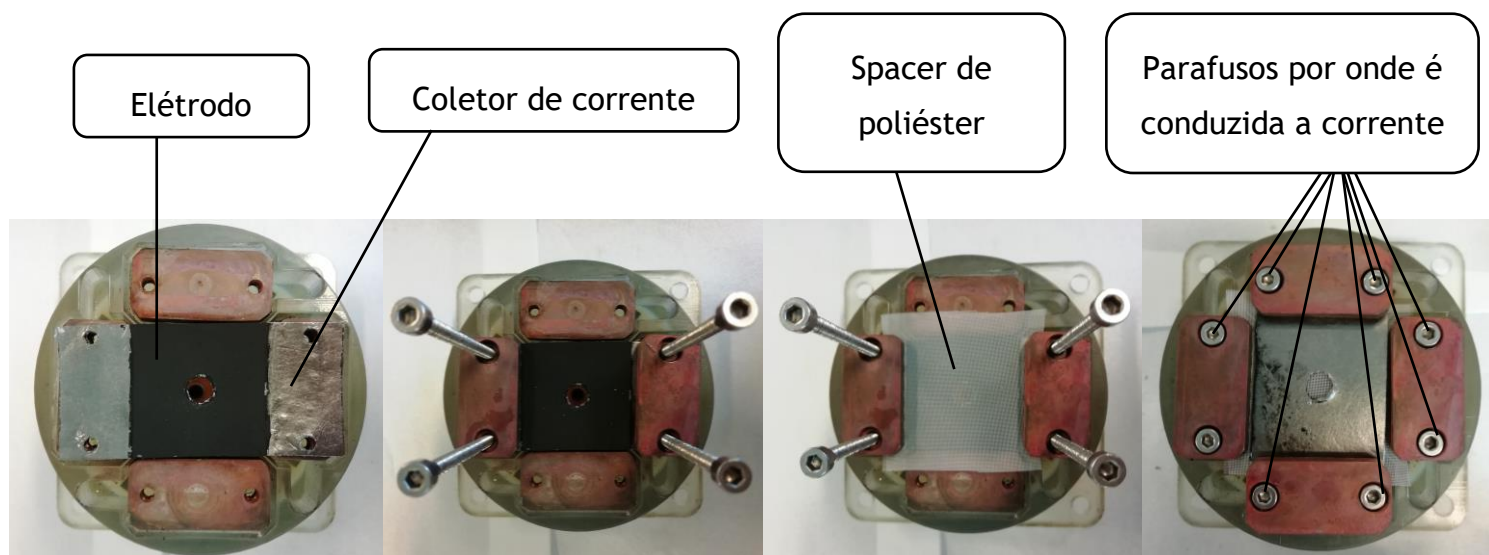


Figura A.3.1. Montagem da célula de CDI com um par de eléctrodos.

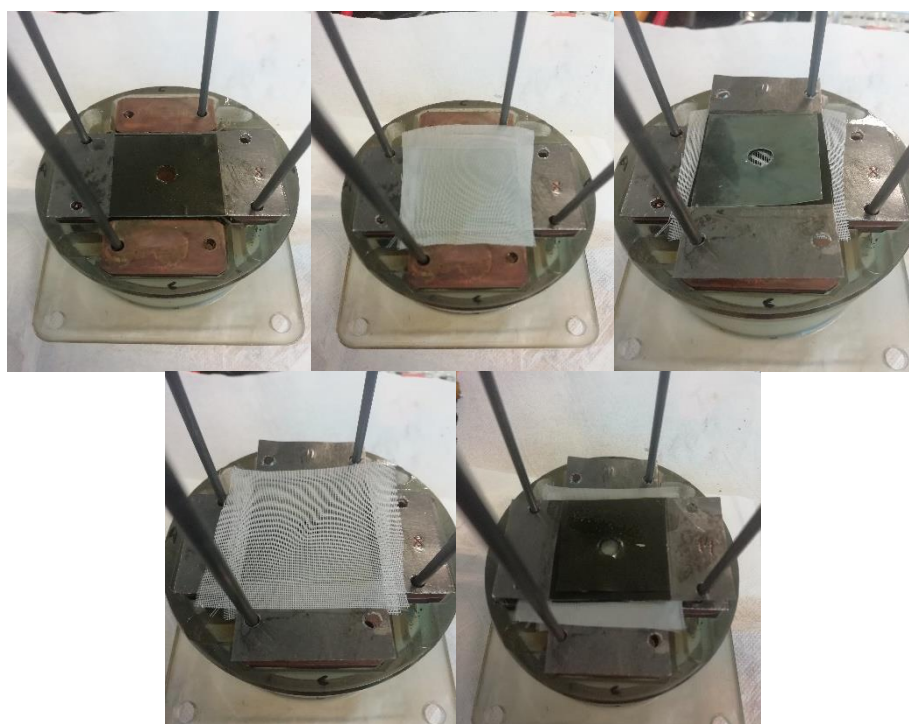


Figura A.3.2. Montagem da célula de CDI com vários pares de eléctrodos.

A.4 Instalação experimental

Relativamente à instalação experimental, foi tirada uma fotografia à instalação real e foi feito um esquema em 3D com o propósito de esclarecer sobre a localização das entradas e saídas de água e sobre o meio de transferência e equipamento de registo de corrente e tensão. Uma vez que a unidade de controlo não está perceptível na Figura A.4.2, apresenta-se, neste subcapítulo, uma fotografia da mesma.

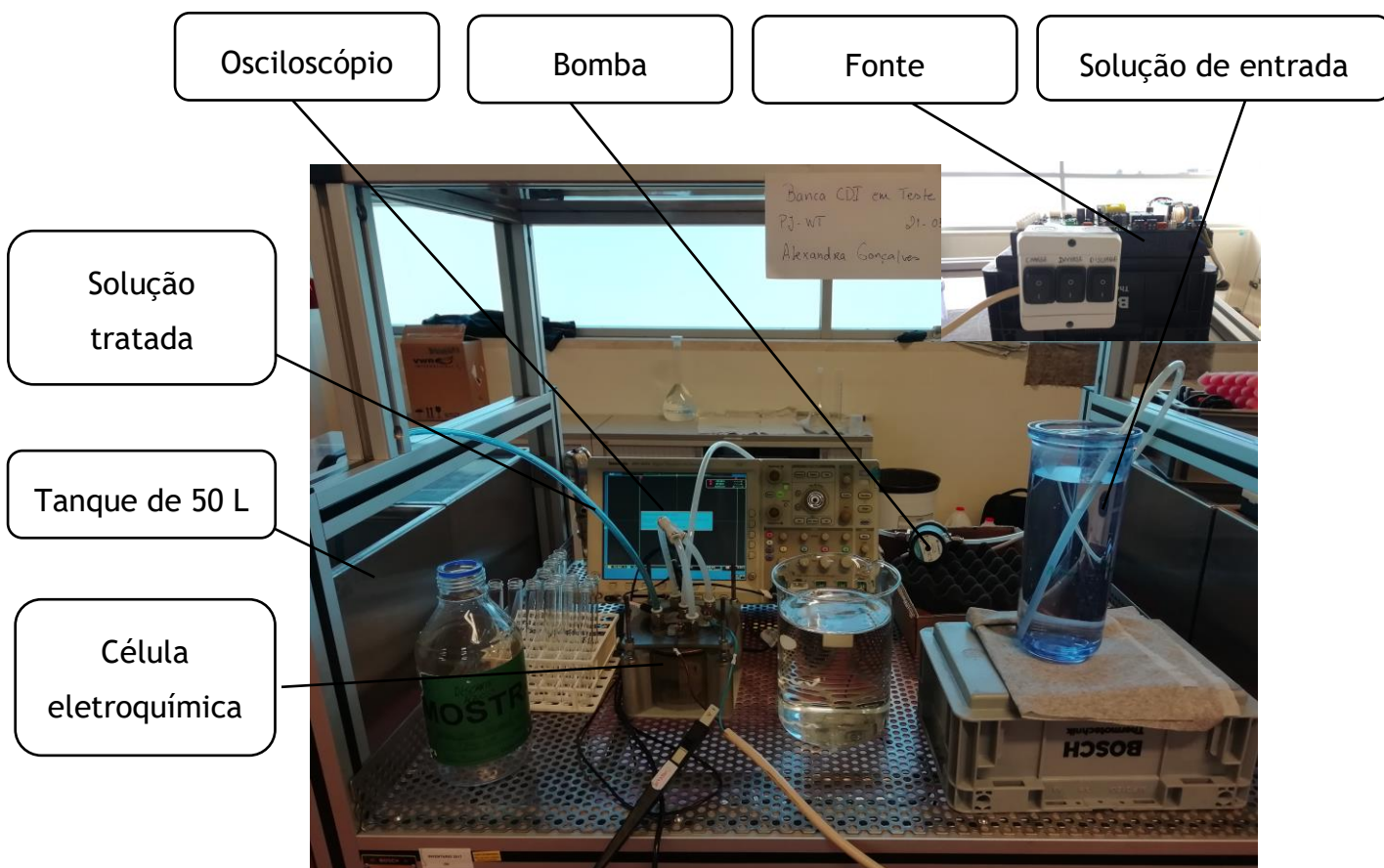


Figura A.4.1. Instalação experimental na Bosch Termotecnologia.

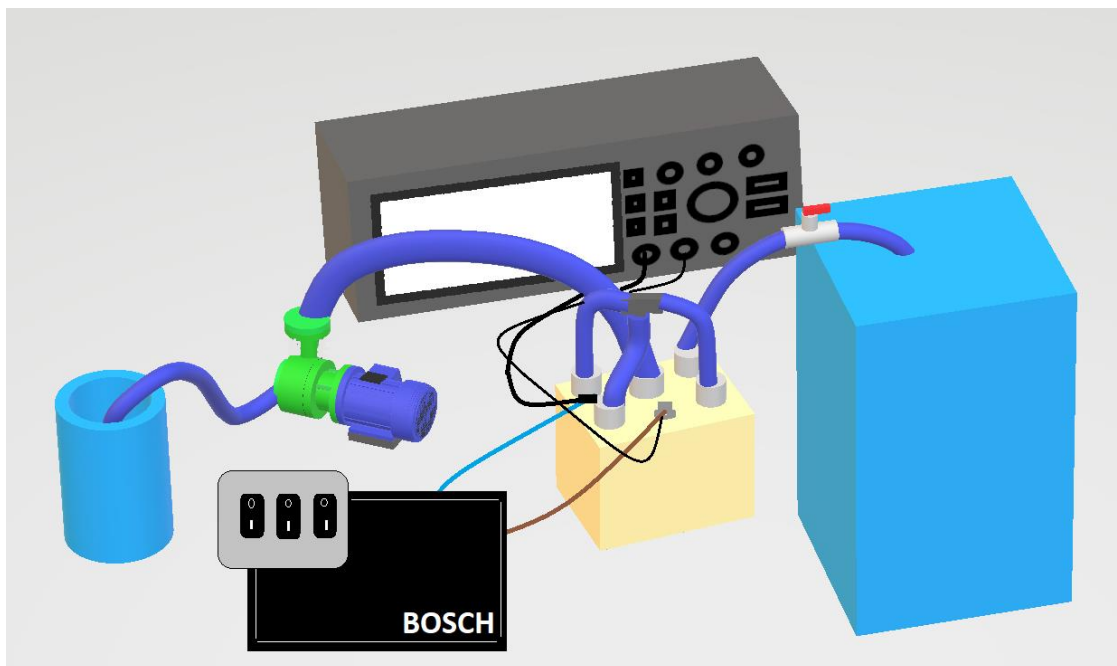


Figura A.4.2. Esquema 3D da instalação experimental na Bosch Termotecnologia.



Figura A.4.3. Unidade de controlo eletrónico manual com interruptores de carga, inversão de polaridade e descarga (neutro).

A.5 Perfis de TPD obtidos para os diferentes materiais

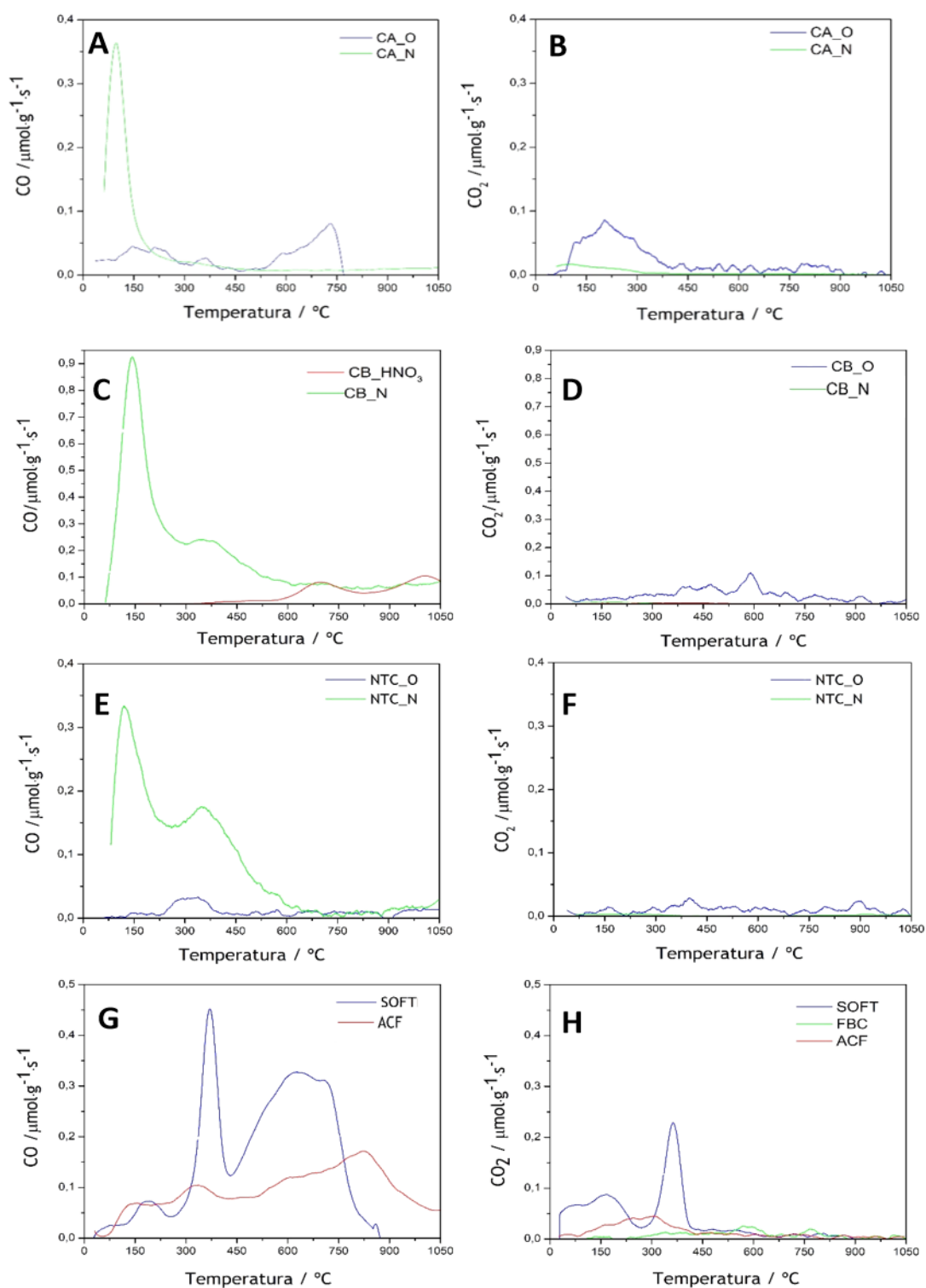


Figura A.5.1. Perfis de TPD, evolução de CO e CO₂, respectivamente, obtidos para os materiais de carvão ativado (A e B), carbon black (C e D), nanotubos de carbono (E e F) e para os comerciais (G e H).

A.6 Corrente obtida, no momento de carga, para os diferentes elétrodo estudados

Ao longo do trabalho são apresentados diversos gráficos referentes aos perfis de corrente obtidos durante um número definido de ciclos de CDI. As presentes tabelas sumarizam os valores de corrente obtida, no momento de carga, para os diferentes elétrodo estudados.

Tabela A.6.1. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodo CA-OM+PVDF (pínel) e CA-OM+PVDF (pistola).

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
CA-OM +PVDF (pínel)	0,0171	0,0176	0,0186	0,0177	0,0218	0,0185
CA-OM+PVDF (pistola)	0,0130	0,0159	0,0157	0,0175	0,0171	0,0158

Tabela A.6.2. Valores dos picos de corrente obtidos pelos diferentes elétrodo.

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
CA-OM +PVA	0,0176	0,0170	0,0151	0,0162	0,0156	0,0163
CA-OM+PVDF	0,0171	0,0176	0,0186	0,0177	0,0218	0,0185
CA-HNO ₃ +PVA	0,0324	0,0326	0,0323	0,0312	0,0298	0,0317
CA-HNO ₃ +PVDF	0,0529	0,0649	0,0669	0,0675	0,0677	0,0640
CA-N+PVA	0,0096	0,0097	0,0088	0,0087	0,0086	0,0091
CA-N+PVDF	0,0336	0,0343	0,0314	0,0364	0,0278	0,0327
CB-O+PVA	0,0230	0,0203	0,0219	0,0202	0,0223	0,0215
CB-O+PVDF	0,0141	0,0155	0,0116	0,0103	0,0113	0,0126
CB-HNO ₃ +PVA	0,0374	0,0365	0,0364	0,0374	0,0365	0,0368
CB-HNO ₃ +PVDF	0,0034	0,0048	0,0050	0,0056	0,0052	0,0048
CB-N+PVA	0,0438	0,0379	0,0336	0,0306	0,0277	0,0347
CB-N+PVDF	0,0189	0,0229	0,0215	0,0228	0,0204	0,0213
SOFT+PVA	0,1005	0,1054	0,0941	0,1067	0,0983	0,1010
SOFT+PVDF	0,0244	0,0264	0,0270	0,0242	0,0253	0,0255

Tabela A.6.3. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodos CA-O+PVDF e CA-O-3+PVDF.

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
CA-O+PVDF	0,0171	0,0176	0,0186	0,0177	0,0218	0,0185
CA-O-3+PVDF	0,0323	0,0314	0,0375	0,4169	0,0426	0,0371

Tabela A.6.4. Valores dos picos de corrente obtidos pelos elétrodos SOFT+PVA com um caudal de 2,90 mL·s⁻¹ e 4,07 mL·s⁻¹.

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
SOFT+PVA (2,90 mL·s ⁻¹)	0,0917	0,0974	0,0903	0,0897	0,1042	0,946
SOFT+PVA (4,07 mL·s ⁻¹)	0,1005	0,1054	0,0941	0,1067	0,0983	0,1010

Tabela A.6.5. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 2 e 6 elétrodos CA-HNO₃+PVDF.

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
CA-HNO ₃ +PVDF (2 elétrodos)	0,0529	0,0649	0,0669	0,0675	0,0677	0,0640
CA-HNO ₃ +PVDF (6 elétrodos)	0,1673	0,2070	0,1920	0,2059	0,2185	0,1982

Tabela A.6.6. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 2,6 e 32 elétrodos SOFT+PVA.

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Média
SOFT+PVA (2 elétrodos)	0,1005	0,1054	0,0941	0,1067	0,0983	0,1010
SOFT+PVA (6 elétrodos)	0,3145	0,3798	0,4047	0,4099	0,4059	0,3830
SOFT+PVA (32 elétrodos)	1,3752	1,4108	1,2900	1,3659	1,3561	1,3596

Tabela A.6.7. Valores dos picos de corrente obtidos para 32 elétrodos de SOFT+PVA, ao longo de 27 ciclos.

32 elétrodos de SOFT+PVA			
Ciclo	Picos de corrente (A)	Ciclo	Picos de corrente (A)
1	1,3752	15	1,3775
2	1,4108	16	1,3627
3	1,2900	17	1,3030
4	1,3659	18	1,3083
5	1,3561	19	1,2798
6	1,4414	20	1,2812
7	1,3625	21	1,3033
8	1,4948	22	1,3598
9	1,4059	23	1,2856
10	1,3836	24	1,4147
11	1,3923	25	1,3366
12	1,3577	26	1,4420
13	1,4112	27	1,3339
14	1,5856		

Tabela A.6.8. Valores dos picos de corrente obtidos pelos 6 elétrodos SOFT+PVA com e sem membranas (sólidas e líquidas).

AMOSTRA	Picos de corrente (A)					Média
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	
SOFT+PVA (Membranas sólidas)	0,1490	0,1432	0,1503	0,1560	0,1878	0,1572
SOFT+PVA (sem membranas)	0,3145	0,3798	0,4047	0,4099	0,4059	0,3830
SOFT+PVA (Membranas líquidas)	0,2152	0,2142	0,2180	0,2383	0,2149	0,2202