M 2024

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

GERADORES DE PRODUÇÃO CONTÍNUA INDUZIDOS PELA EVAPORAÇÃO DA ÁGUA

ROBYN DOS SANTOS MARTINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM

ENGENHARIA DO AMBIENTE

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2023/2024

Geradores de produção contínua induzidos pela evaporação da água

Robyn dos Santos Martins

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri:

Maria Cristina da Costa Vila, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico:

Joana Cassilda Rodrigues Espain de Oliveira, Professor Associado do Departamento de Engenharia Física da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador:

Adrián Manuel Tavares da Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Setembro, 2024

Agradecimentos

A conclusão desta dissertação marca o culminar de uma jornada que não teria sido possível sem o apoio e a orientação de várias pessoas, às quais gostaria de expressar a minha sincera gratidão.

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora, Professora Joana Espain, pela sua constante orientação, disponibilidade, paciência e valiosas sugestões ao longo deste processo. A sua experiência e dedicação foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Agradecer também ao meu coorientador, Professor Adrián Silva, pela disponibilidade e conselhos dados para a melhoria desta dissertação.

Um agradecimento especial à Patrícia, que foi minha mentora no laboratório. A sua vasta experiência e conhecimento serviram de guia para a execução deste trabalho, e a sua ajuda incansável foi essencial em cada etapa. Agradeço não só pelo apoio técnico, mas também pela forma como sempre esteve disponível para esclarecer dúvidas e oferecer conselhos.

Gostaria também de agradecer aos amigos que fiz ao longo de todo este percurso académico, em especial àqueles que me acompanharam nos últimos dois anos. A vossa companhia fizeram desta jornada uma etapa mais leve, divertida e inesquecível.

Por fim, agradeço profundamente aos meus pais, pelo apoio incondicional e pela oportunidade que me deram de ingressar no ensino superior.

Abstract

This dissertation explores the optimization of Water Evaporation-Induced Generators (WEIGs), with the primary focus on transitioning from temporary energy production to continuous electricity generation. The main objective was to develop a continuous generation process capable of improving salt recovery as a crucial step toward future water desalination. Through a series of experiments, various factors influencing WEIG efficiency were examined, including material composition, device geometry, and water supply volume.

Two materials were tested for device fabrication on continuous generation configuration: carbon black and activated carbon derived from eggshells. Comparative results demonstrated that eggshell-derived activated carbon outperformed carbon black, yielding higher and more sustained voltage over time. Additionally, optimizing the device's geometry played a key role on the performance of the process. Two configurations were then compared: the droplet method and continuous generation. While the droplet method produced a brief voltage spike, the continuous generation system—supported by a cotton thread to maintain constant water flow—achieved superior results, maintaining a stable voltage of around 0,500 V for over 40 days.

An important parameter in the continuous generation system was regulating the water supply, achieved by tailoring the cotton thread length to the geometry of the substrate. This ensured an optimal balance between water input and evaporation, preventing device saturation and maintaining continuous energy production. This configuration also allowed for a significant salt recovery efficiency of 89.4%, a critical milestone toward sustainable desalination.

Full recovery of fresh water was not considered as a target in this stage of the study; however, the continuous energy generation using saltwater and efficient salt extraction represent important progress toward desalination. Additionally, the experiments revealed that higher water salinity levels increased energy output, showcasing the potential of WEIGs to effectively utilize seawater.

In conclusion, the continuous generation approach significantly extended energy production times beyond what is found in the literature and facilitated notable salt recovery. This positions WEIGs as a promising solution for addressing global challenges related to energy and water scarcity, with future potential for water desalination.

Resumo

Esta dissertação explora a otimização de Geradores Induzidos pela Evaporação da Água (WEIGs - *Water Evaporation-Induced Generators*), com o foco principal na transição de uma produção temporária de energia para uma geração contínua de eletricidade. O objetivo principal foi desenvolver um processo de geração contínua capaz de melhorar a recuperação de sal como um passo crucial para a futura dessalinização de água. Através de um conjunto de experiências, foram analisados vários fatores que influenciam a eficiência dos WEIGs, incluindo a composição do material, a geometria do dispositivo e o volume de água fornecido.

Dois materiais foram testados para a construção dos dispositivos de geração contínua: negro de fumo e carvão ativado derivado de cascas de ovo. Os resultados comparativos demonstraram que o carvão ativado obtido das cascas de ovo superou o negro de fumo, gerando tensões mais elevadas e sustentadas ao longo do tempo. Além disso, a otimização da geometria do dispositivo desempenhou um papel fundamental no desempenho do processo. Foram avaliadas duas configurações: o método de gota e a geração contínua. Embora o método de gota produzisse um pico de tensão, o sistema de geração contínua—mantido por um fio de algodão que assegurava um fluxo constante de água—permitiu obter melhores resultados, nomeadamente mantendo uma tensão estável de cerca de 0,500 V durante mais de 40 dias.

Um parâmetro importante no sistema contínuo foi a regulação do fornecimento de água, conseguida através do ajuste do comprimento do fio de algodão à geometria do substrato. Isto assegurou um equilíbrio ideal entre o fornecimento de água e a evaporação, evitando a saturação do dispositivo e permitindo uma produção contínua de energia. Esta configuração também permitiu uma recuperação significativa de sal, com uma eficiência de 89,4%, representando um marco importante no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para dessalinização.

Embora a recuperação total de água não tenha sido um objetivo definido nesta etapa do estudo, a geração contínua de energia utilizando água salgada, aliada

à extração eficiente de sal, representa um progresso importante rumo à dessalinização. Adicionalmente, os resultados mostraram que níveis mais elevados de salinidade aumentaram a produção de energia, evidenciando o potencial dos WEIGs para utilizar eficazmente a água do mar.

Em conclusão, a abordagem de geração contínua prolongou significativamente os tempos de produção de energia em comparação com os estudos reportados na literatura e facilitou uma recuperação notável de sal. Os WEIGs representam assim uma solução promissora para enfrentar os desafios globais relacionados com a escassez de energia e água, com um futuro potencial para a dessalinização de água.

Conteúdo

Agradecimentos i
Abstract iii
Resumo v
Lista de Figuras ix
1. Introdução 1
1.1 Motivação 1
1.2 Objetivo 5
1.3 Visão geral da dissertação 5
2. Revisão de Literatura 8
2.1 Dessalinização 8
2.1.1 Processo por membranas 8
2.1.2 Processo térmico 9
2.2 Captação de energia através da evaporação da água 12
2.2.1 Mecanismo de geração de energia através da evaporação da água 12
2.2.2 Potencial de fluxo contínuo e pseudofluxo 14
2.2.3 Material 15
2.2.4 Geometria do dispositivo 16
2.2.5 Materiais de carbono 17
2.2.6 Carvão ativado e biorresíduos 19
2.3 Evaporação de água em membranas porosas 22
2.3.1 Humedecimento 22
2.3.2 Processo de absorção 22
2.3.3 Evaporação 23
3. Procedimento experimental 27
3.1 Caracterização física e química 27
3.1.1 Infravermelhos 27
3.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 28
3.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) 30
3.2 Materiais 31

3.2.1 Preparação da tinta e do dispositivo 31
3.2.2 Ativação da casca de ovo 33
3.3 Medição da geração de energia 35
3.3.1 Configuração de medição 35
3.3.2 Análise de dados 37
4. Caracterização do desempenho do gerador induzido por evaporação de água 39
4.1 Negro de fumo (CB) vs. carvão ativado (CA) 40
4.2 Caracterização química e estrutural 42
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITR) 43
4.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) 44
4.3 Desenho do dispositivo 45
4.3.1 Dispositivo de geração contínua 45
4.3.2 Geometria do dispositivo 48
4.3.3 Ajuste do volume de água 50
4.4 WEIG de geração continua de energia 53
4.4.1 Geração de energia 53
4.4.2 Geração de sal 59
4.5 Efeito da salinidade 61
5. Conclusão 65
6. Trabalho futuro 67
7. Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 72
7.1 Contextualização 72
7.2 Contributo da Dissertação para os ODS 73
8. Referências 76

Lista de Figuras

Figura 1 - Tendência na dessalinização global por número e capacidade de instalações de dessalinização totais e operacionais..... 2
Figura 2 – a) Esquema do dispositivo e montagem experimental para medir a tensão induzida pela evaporação. 4
Figura 3 - Diagrama de funcionamento do WEIG 5
Figura 4 – Esquema de processo de dessalinização por membranas..... 9
Figura 5 - Processo térmico de dessalinização, destilação solar..... 10
Figura 6 - Representação da dupla camada elétrica. 13
Figura 7 - Perfil do potencial elétrico..... 13
Figura 8 - Transporte de cargas devido a diferença de pressão. 14
Figura 9 - Diferentes configurações para utilização dos WEIGs 17
Figura 10 - Evolução da taxa de evaporação com o tempo. 24
Figura 11 - Câmera de IV Flir One Pro..... 28
Figura 12 - Representação gráfica da reflexão total atenuada (ATR) em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITR)..... 29
Figura 13 - Equipamento de FTIR - ATR dos laboratórios da FCUP. 30
Figura 14 - Preparação da tinta e do dispositivo. 32
Figura 15 - Ativação da casca de ovo 33
Figura 16 - Processo de ativação química..... 34
Figura 17 - Esquema do sistema de medição. 35
Figura 18 - Exemplo de um ficheiro .txt gerado pelo script. 36
Figura 19 - Resultados do dispositivo com CB e biorresíduo. 41
Figura 20 - Dispositivo apenas com CB e com biorresíduo. 42
Figura 21 - Espetro EDS de uma amostra com sal (A) e uma amostra sem sal (B). 43
Figura 22 - Imagens FTIR da amostra 1 e 2. 44
Figura 23 – Imagens de SEM de uma amostra em 3 zonas diferentes: A - dispositivo quase virgem, B - zona de transição entre a parte húmida e a parte seca, e C - zona constantemente húmida..... 45
Figura 24 - Configurações de medição continua e por gota. 46
Figura 25 – Comparação de performance entre gota e geração contínua (esquerda) e imagem de infravermelho do processo de secagem (direita). 48
Figura 26 - Diferentes geometrias dos WEIG´s: horizontal (esquerda) e vertical (direita). 49
Figura 27 - Comparação de performance entre uma posição vertical e horizontal da membrana. 50
Figura 28 - Comparação de performance entre diferentes comprimentos do fio... 51
Figura 29 - Dispositivo de geração contínua nas primeiras 4 h..... 54
Figura 30 - Dispositivo de geração contínua nas primeiras 24 h..... 55

Figura 31 - Dispositivo nas primeiras 24 h. 55
Figura 32 - Dispositivo de geração continua nos primeiros 15 dias. 56
Figura 33 - Comparação da interfase húmida/seca entre o dia 1 e 15. 57
Figura 34 - Ensaio de geração contínua..... 58
Figura 35 - Acumulação de sal entre o primeiro e último dia de medição..... 60
Figura 36 - Produção de energia por águas com diferentes salinidades. 62
Figura 37 - Acumulação de sal em dispositivo com água de diferentes salinidades.
..... 63
Figura 38 - Esquema de destilação solar 68
Figura 39 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável [56]..... 72

1. Introdução

1.1 Motivação

Em 2023, a população mundial atingiu os 8 mil milhões de pessoas, e as projeções indicam que seremos 9,7 mil milhões até 2050 [1]. Este crescimento populacional acelerado, especialmente ao longo dos últimos 100 anos, implica um aumento significativo na demanda por recursos essenciais, como energia e água doce.

O desafio de satisfazer essas necessidades é agravado pela dependência contínua de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, que em 2022 ainda representavam 82% do consumo de energia primária mundial [2]. Este uso intensivo de combustíveis fósseis é um dos principais responsáveis pelo aquecimento global e pelas alterações climáticas. Torna-se, assim, cada vez mais urgente procurar alternativas energéticas que sejam sustentáveis e limpas.

Simultaneamente, a água, um recurso vital para a vida na Terra, enfrenta uma situação crítica. Apenas 3% da água disponível no planeta é doce, sendo que dois terços dessa fração se encontram inacessíveis, principalmente em forma de gelo ou em regiões de difícil exploração [3]. Cerca de 1,1 mil milhões de pessoas não tem acesso a água potável em casa e o número tem tendência a aumentar substancialmente e ficar entre 1,7 e 2,4 mil milhões até 2050 [4]. Com o aumento da procura, especialmente em áreas áridas ou densamente povoadas, lutar contra a escassez de água potável tornou-se um dos maiores desafios globais. Tendo isto em conta, muito se tem feito ao longo dos últimos anos para tentar encontrar uma solução e a dessalinização, que converte água do mar em água potável, surge como uma solução eficaz. O número de investimentos feitos neste sentido tem vindo a aumentar quer em número de instalações de dessalinização quer em capacidade de dessalinização como se comprova na Figura 1.

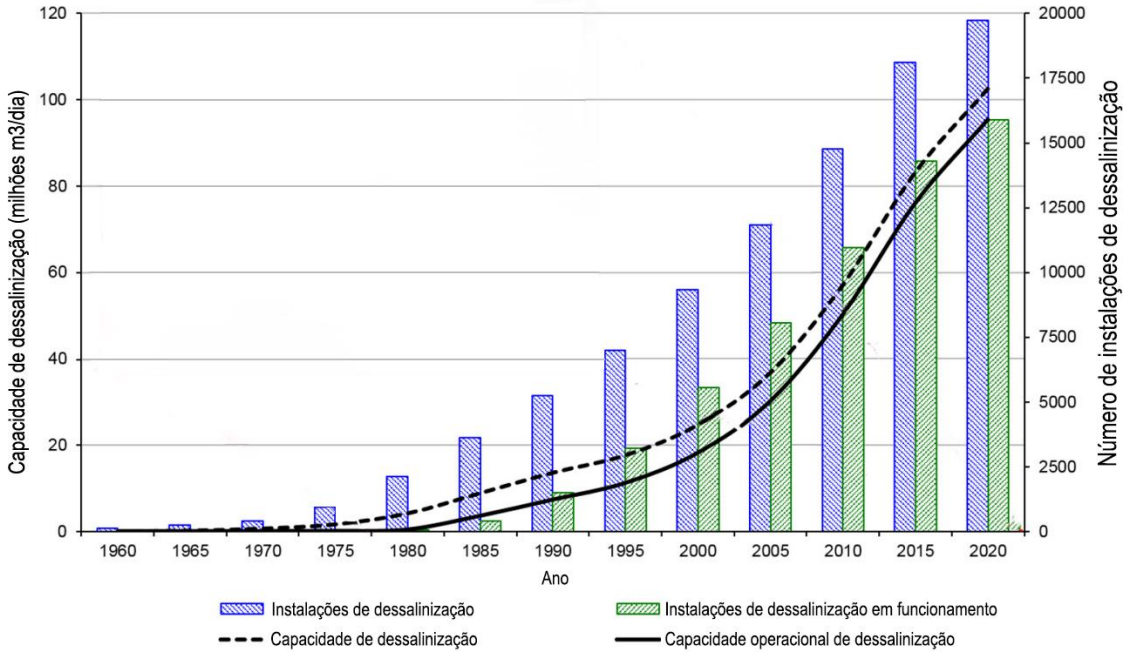


Figura 1 - Tendência na dessalinização global por número e capacidade de instalações de dessalinização totais e operacionais [5].

No entanto, os processos convencionais de dessalinização, como a osmose inversa e a destilação térmica, exigem uma grande quantidade de energia. O consumo energético destes processos varia entre 3 e 10 kWh por metro cúbico de água tratada, representando até 40% dos custos operacionais das instalações de dessalinização. Esta elevada dependência energética constitui um grande obstáculo à sua implementação em larga escala, especialmente em regiões com escassez de recursos energéticos.

A água, que ocupa 71% de toda a superfície terrestre, é o maior reservatório de energia da Terra. Assim sendo, têm sido feito grandes investimentos ao longo dos últimos anos com o objetivo de aproveitar a água para produzir energia elétrica através desta, de diversas formas como centrais hidroelétricas e energia das marés. Apesar de toda esta energia disponível pouco tem sido aproveitada. Segundo dados do *"Our World in Data"* apenas 6% de toda a energia primária consumida, em 2022, foi proveniente do aproveitamento hidráulico [6].

O ciclo natural de evaporação da água pode ser aproveitado para gerar eletricidade. Tecnologias emergentes, como os Geradores Induzidos pela Evaporação da Água (WEIGs - *Water Evaporation-Induced Generators*), oferecem

uma oportunidade promissora para converter a energia da evaporação em eletricidade de forma sustentável. Este aproveitamento da água como recurso energético limpo é, por si só, uma motivação relevante para o desenvolvimento de novas tecnologias. Neste contexto, surge uma oportunidade inovadora: e se fosse possível gerar energia durante o processo de dessalinização, em vez de apenas consumir energia? Tal avanço tornaria a dessalinização não apenas sustentável em termos de água potável produzida, mas também em termos energéticos, transformando por completo o cenário atual. O conceito de uma dessalinização energeticamente sustentável, em que, em vez de se gastar energia, esta é gerada durante o processo, tornaria a produção de água potável mais acessível e ecológica.

O objetivo desta dissertação é precisamente explorar essa possibilidade, dando os primeiros passos na direção de uma solução inovadora. A proposta passa por utilizar os WEIGs para gerar energia a partir da evaporação da água, ao mesmo tempo que se realiza a recuperação de sal, contribuindo assim para um processo futuro de dessalinização sustentável. Até ao momento, os avanços nas tecnologias que utilizam o processo de evaporação da água para a produção de energia têm sido limitados. Foi apenas em 2017 que uma descoberta importante nesta área demonstrou que é possível gerar eletricidade a partir da evaporação da água, utilizando materiais nanoestruturados de carbono. Em dispositivos construídos com negro de fumo (CB - *carbon black*), foi possível gerar tensões de até 1 V em condições ambientais – Figura 2 [7].

Estes dispositivos consistem numa folha de CB de 1,0 × 2,5 cm^2 com dois elétrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *multi-walled carbon nanotubes*) de 2 mm de largura, suportados em substrato de quartzo. O dispositivo foi submerso em água desionizada para medir a tensão. As imagens de microscópia de transmissão eletrónica de alta resolução (HR-TEM) revelaram as estruturas nanométricas do CB, com fluxos de água induzidos pelo processo de evaporação, mantendo uma tensão de circuito aberto (Voc) de até 1 V por mais de 163 horas, sob condições controladas de humidade relativa entre 54% e 66% e temperaturas entre 21,7 °C e 23,6 °C, respetivamente.

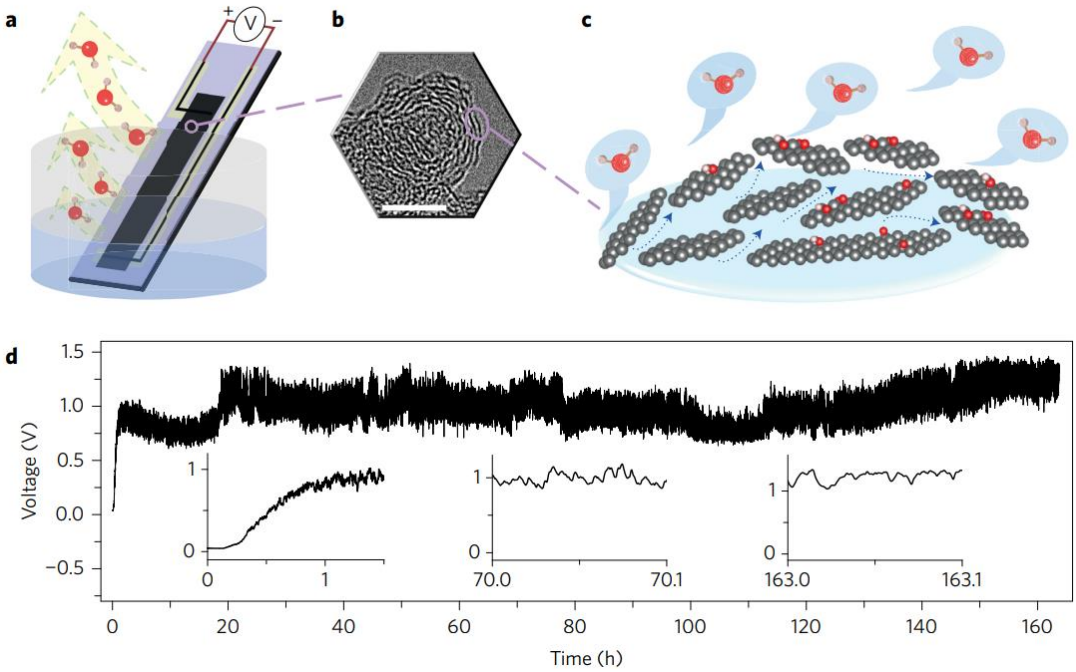


Figura 2 – (A) Esquema do dispositivo e montagem experimental para medir a tensão induzida pela evaporação. O dispositivo é constituído por uma folha de negro de fumo (CB – carbon black) de 1,0 × 2,5 cm² e 2 elétrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – multi-walled carbon nanotubes) de 2 mm de largura sobre um substrato de quartzo. O dispositivo foi inserido em água desionizada para medições de tensão. (B) Imagem de HR-TEM típica do CB (círculo roxo em a). Barra de escala, 5 nm. (C) Esquema da evaporação da água e do fluxo de água induzido no CB (círculo roxo em b). (D) A tensão de circuito aberto (Voc) gerada pela evaporação da água do CB é mantida durante 163 h em condições ambientais de laboratório, com flutuações da humidade relativa entre 53,5 e 66% e da temperatura ambiente entre 21,7 °C e 23,6 °C durante o ensaio [7].

De forma a ser possível a produção contínua de energia de forma simultânea com a produção de água doce a partir de evaporação de água são utilizados WEIGs (Figura 3). Estes dispositivos são compostos por dois elétrodos ligados cada um a uma extremidade de uma membrana porosa, mantendo uma interface húmida/seca controlada por um tecido de algodão sendo este o responsável pelo fornecimento de água por capilaridade [8].

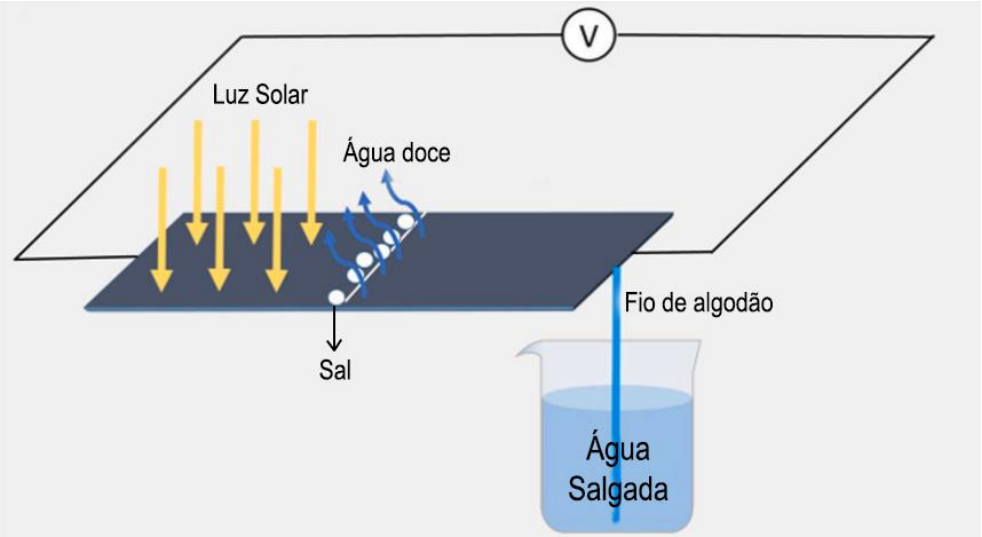


Figura 3 - Diagrama de funcionamento do WEIG [8].

1.2 Objetivo

O principal objetivo desta dissertação é desenvolver um Gerador Induzido pela Evaporação da Água (WEIG) capaz de gerar energia de forma contínua através da evaporação da água utilizando água salgada. Pretende-se que este sistema seja otimizado para possibilitar, no futuro, a sua integração num processo completo de dessalinização, onde a recuperação de água potável seja realizada simultaneamente com a geração de energia. Assim, ao invés de consumir energia, o sistema produzirá eletricidade durante a dessalinização, proporcionando uma solução sustentável e eficiente para a escassez de água e energia.

1.3 Visão geral da dissertação

A dissertação está organizada em sete capítulos. O primeiro capítulo apresenta a motivação para este trabalho e define os seus objetivos, destacando a necessidade de desenvolver soluções sustentáveis para a geração de energia e a dessalinização de água. O segundo capítulo apresenta uma revisão da literatura, abordando tanto os processos de dessalinização convencionais como as tecnologias

emergentes de dispositivos WEIGs, proporcionando uma compreensão aprofundada dos mecanismos de funcionamento e das potencialidades destes dispositivos.

O terceiro capítulo foca-se no procedimento experimental, detalhando as etapas de fabrico dos dispositivos, a seleção de materiais e as metodologias utilizadas nas medições de geração de energia. O quarto capítulo aborda a caracterização do desempenho dos WEIGs, analisando os fatores que influenciam a eficiência do dispositivo, como o material da membrana, a geometria do sistema e o impacto da salinidade da água.

O quinto capítulo apresenta as conclusões, resumindo os principais resultados obtidos ao longo do estudo, bem como o potencial dos WEIGs para contribuir para a solução dos desafios globais de energia e água potável. No sexto capítulo, são propostas direções para futuros trabalhos de investigação, com o objetivo de otimizar o processo de geração contínua de energia e promover a integração dos WEIGs em sistemas de dessalinização sustentáveis.

Os últimos capítulos descrevem a contribuição do trabalho realizado nesta dissertação para os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) e as referências bibliográficas correspondentes.

2. Revisão de Literatura

2.1 Dessalinização

A dessalinização é um processo através do qual são removidos ou reduzida a concentração de sais minerais e sólidos dissolvidos na água. Este processo é aplicado maioritariamente à água do mar de forma de obter água doce. Esta água pode ser usada quer para consumo humano quer para usos agrícolas.

A salinidade corresponde à quantidade de sal dissolvida numa determinada quantidade de água. O valor da salinidade é normalmente expresso em gramas por litro (g/L) da totalidade de sais dissolvidos (SDT), expressos na Tabela 1. A água do mar apresenta, na sua generalidade, valores de salinidade que variam entre os 33 e os 37 g/L de SDT [9].

Tabela 1 - Classificação da água quanto à sua concentração de SDT [10].

Classificação da água	**Concentração de SDT (g/L)**
Água doce	<1
Água salobra de salinidade baixa	1-5
Água salobra de salinidade moderada	5-15
Água salobra de salinidade elevada	15-35
Água salgada	35-50
Salmoura	>50

Os processos mais relevantes no que toca à dessalinização da água podem ser, por exemplo, divididos em dois grupos: processos térmicos e processos por membranas.

2.1.1 Processo por membranas

O processo por membranas é feito recorrendo-se a uma membrana semipermeável com uma elevada capacidade de filtrar os sais presentes na água. Durante este processo a água passa por uma membrana ficando o sal retido nesta membrana. No entanto os processos de dessalinização por membranas têm um consumo elevado de energia, uma vez que exigem pressões muito elevadas para forçar a água a atravessar as membranas, separando-a dos sais [11].

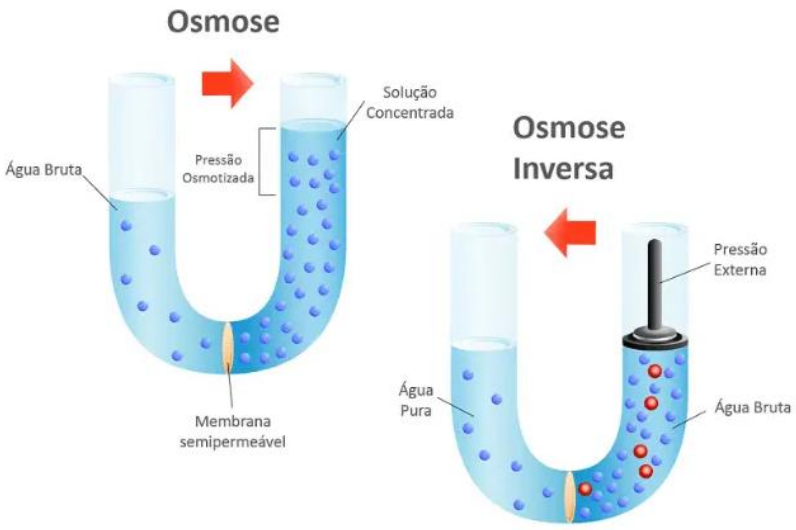


Figura 4 – Esquema de processo de dessalinização por membranas (osmose inversa) [12].

2.1.2 Processo térmico

O processo térmico da dessalinização é assegurado por métodos de destilação, e baseia-se no processo natural do ciclo hidrológico. A água salgada é aquecida até temperaturas de ebulição, evapora e em seguida condensa e precipita sob a forma de água doce devido ao arrefecimento do vapor [13].

Um dos processos térmicos utilizados é a destilação solar. A destilação solar é um método de dessalinização que utiliza a radiação solar de forma a promover a evaporação. O sistema assemelha-se a uma estufa. O tanque tem uma cobertura em vidro ou plástico transparente, de forma que a radiação incidente seja convertida em energia térmica, levando à criação de um efeito de estufa que provoca a evaporação da água a partir de água salgada contida no tanque. O vapor que é gerado não contém sais. Este vapor condensa ao entrar em contacto com a cobertura, que está a uma

temperatura inferior. A cobertura apresenta uma forma triangular de forma que a água que condensa na sua superfície interna escorra, através da gravidade, para os locais de recolha situados nas extremidades inferiores da cobertura [14].

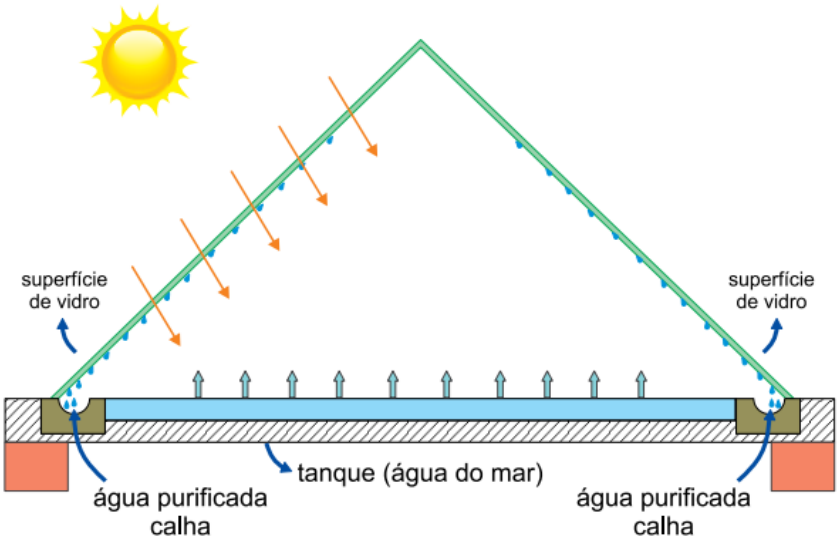


Figura 5 - Processo térmico de dessalinização, destilação solar.

2.2 Captação de energia através da evaporação da água

2.2.1 Mecanismo de geração de energia através da evaporação da água.

Nos últimos anos, tem-se observado um aumento significativo nos estudos de investigação sobre WEIGs. No entanto, um dos principais desafios tem sido garantir a geração contínua de energia por longos períodos, objetivo que este estudo procura alcançar. Para tal, é essencial compreender como é possível obter energia através destes dispositivos, um tema que será explorado neste capítulo.

2.2.1.1 Dupla camada elétrica

Os WEIGs baseiam-se na interação entre a água e um material funcional, levando à formação de uma dupla camada elétrica (EDL – *electric double layer*). A formação da EDL é um fenómeno de contacto sempre que duas estruturas moleculares diferentes entram em contacto e tem de ocorrer um rearranjo das cargas. As cargas livres, positivas e negativas, migram para lados opostos de forma a mitigar a energia de superfície [15]. Este efeito é particularmente pronunciado na interfase entre um sólido e um meio polar, como a água, onde as cargas superficiais do sólido atraem contra-iões do meio polar [16]. Estes ficam fortemente aderidos à superfície formando uma camada de Stern (Figura 6). De acordo com o modelo Gouy-Chapman-Stern, isto cria uma distribuição desigual dos iões na solução e, consequentemente, uma camada difusa para restaurar a electro neutralidade. À superfície, a concentração de iões com cargas negativas (-) é significativamente maior do que a concentração de iões com cargas iguais à da superfície (+).

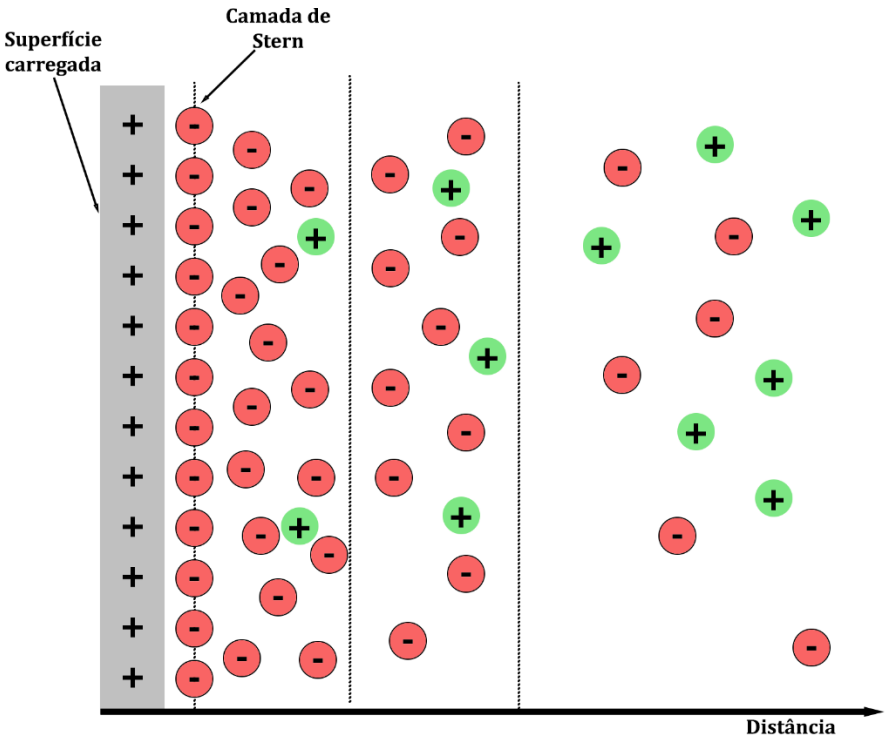


Figura 6 - Representação da dupla camada elétrica.

A Figura 7 mostra o perfil do potencial elétrico, em que há medida que há um afastamento da superfície há uma diminuição exponencial do potencial elétrico.

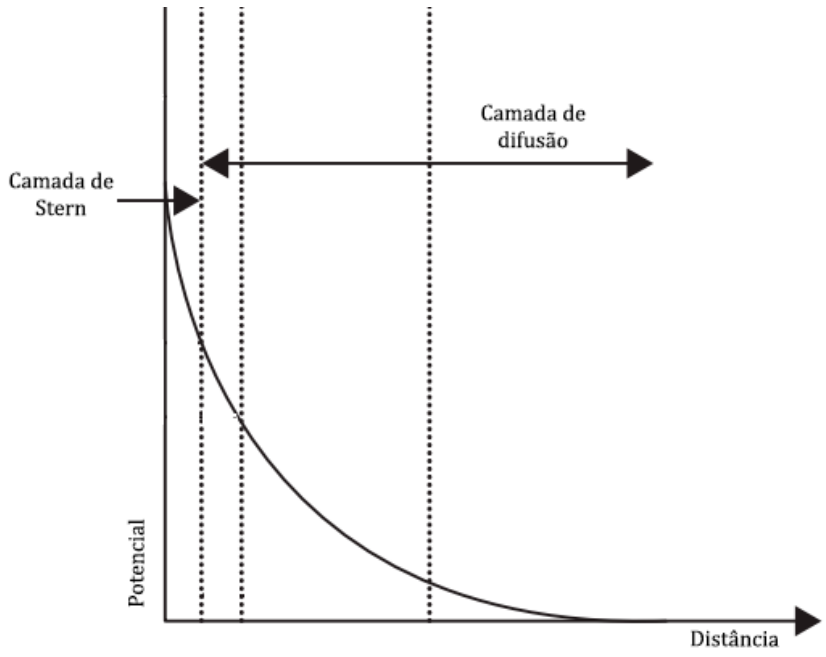


Figura 7 - Perfil do potencial elétrico (adaptado de Ref. 16).

2.2.2 Potencial de fluxo contínuo e pseudofluxo

O potencial de fluxo é uma das técnicas eletrocinéticas mais utilizadas para estudar a carga superficial das membranas e pode ser calculado a partir de valores de potencial de fluxo ou de corrente de fluxo. Um potencial de fluxo é a diferença de potencial com corrente zero produzida pelo fluxo convectivo de carga devido a um gradiente de pressão (fluxo de líquido) através de uma membrana carregada [17]. Quando o eletrólito entra em contacto com um nano-canal carregado na superfície, há uma acumulação de carga de sinal oposto nesta região, devido à sobreposição da EDL. De seguida, se for aplicada uma diferença de pressão, o eletrólito é forçado a mover-se tangencialmente ao sólido, causando o transporte de carga. À medida que este fluxo persiste, surge um gradiente na concentração iónica dentro do canal, levando à geração de um campo elétrico e de um potencial elétrico mensurável, normalmente denominado potencial de fluxo [18].

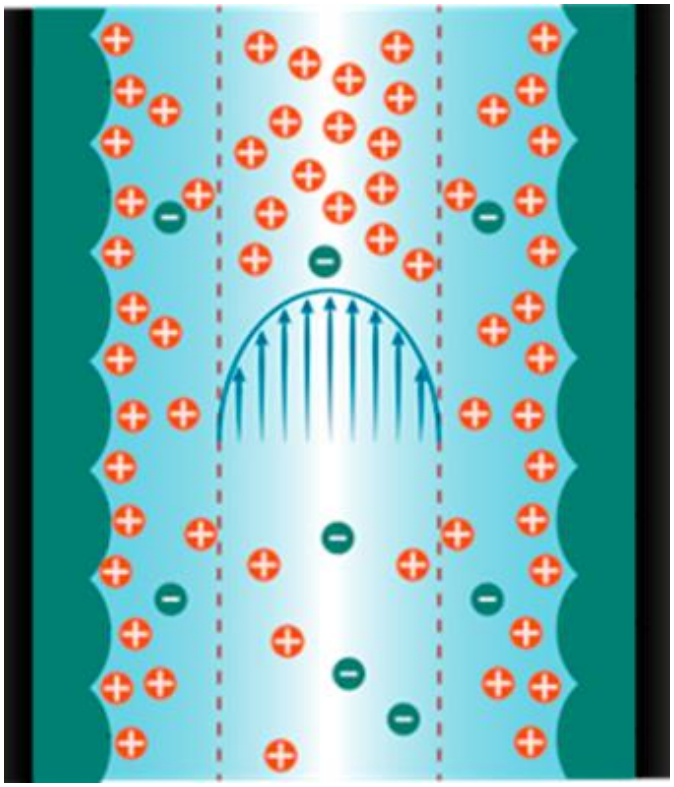


Figura 8 - Transporte de cargas devido a diferença de pressão [19].

Porém este apenas tem em conta os movimentos dos iões na solução sendo que também existe o movimento de iões na fase sólida, não sendo adequado para materiais condutores. Neste caso, é proposto um potencial de pseudofluxo. A principal diferença entre a corrente de fluxo tradicional e a corrente de pseudofluxo reside na condutividade do canal de fluxo de água. Devido à condutividade do nanocanal, os eletrões do lado sólido na corrente de pseudofluxo são transportados juntamente com o movimento do fluxo de água. Neste dispositivo, os eletrões na membrana húmida são transportados ao longo da direção do fluxo de água, o que significa que a direção do fluxo da pseudo-corrente é oposta à da corrente tradicional [20]. A diferença de pressão e consequente fluxo do eletrólito deve-se à ação capilar, proveniente de uma assimetria de humidade entre o lado húmido e seco que leva à diferença de potencial elétrico entre os dois lados.

2.2.3 Material

Neste tipo de geradores existem dois tipos de componentes que precisam de ser estudados: o dispositivo, também conhecido como membrana porosa e o eletrólito.

2.2.3.1Membrana porosa

O componente mais crucial deste tipo de geradores de energia elétrica é a membrana porosa. Este tipo de material requer características especificas, apresentadas na Tabela 2. Considerando estas características, existe uma grande variedade de materiais que podem satisfazer os requisitos necessários para ser utilizados nos WEIGs. Devido à sua abundância e propriedades eletrónicas, uma vasta literatura foca-se em estudos de dispositivos à base de carbono. Isto deve-se às características dos materiais de carbono, com várias conformações, diferentes propriedades controláveis, alta estabilidade, boa condutividade e boa capacidade de adsorção [21].

Tabela 2 - Descrição das características e importância para o dispositivo.

Característica	Importância
Capacidade de formar carga superficial	Criar uma EDL quando em contacto com o fluido
Nanocanais com d ~ κ^{-1}	Sobreposição do EDL que conduz a canais carregados
Hidrofilicidade	Maximizar o desempenho do transporte de iões
Área de superfície específica	Aumenta o número de locais de adsorção

2.2.3.2 Eletrólito

A água desionizada é frequentemente utilizada como eletrólito porque a redistribuição de eletrões na interface entre a água pura e as superfícies funcionais pode ser suficiente para induzir efeitos eletrocinéticos [22]. A formação da EDL é fortemente influenciada pela escolha do fluido e dos iões que o constituem. No entanto, a densidade de carga superficial aumentará com a concentração iónica aumentada. Isso ocorre porque mais iões estão disponíveis para serem adsorvidos [23]. Segundo a literatura, sob as mesmas condições, uma solução de NaCl apresenta um potencial de circuito aberto, Voc, muito superior quando em comparação com a água desionizada, devido à maior quantidade de iões existentes na água salgada [8][24].

2.2.4 Geometria do dispositivo

Um componente crucial desta tecnologia é a formação de uma interface húmida/seca constante, resultante da diferença de pressão entre a pressão capilar e a pressão de vapor. Esta interface pode ser atingida de diversas formas, como se observa na Figura 9.

Na configuração presente na Figura 9A é utilizado uma técnica de gota, *i.e.* um volume reduzido de água é adicionado no dispositivo. À medida que a água evapora

do dispositivo, a diferença de potencial vai diminuindo até que a interface húmida/seca desapareça. Este tipo de configuração permite apenas uma geração de energia por tempo limitado e está dependente do volume de água utilizado [25].

A configuração da Figura 9B apresenta-se como uma opção mais viável. Uma das extremidades do material hidrofílico é fixado numa extremidade do dispositivo, enquanto a outra extremidade é colocada dentro do reservatório do eletrólito. Uma vez que neste caso existe um material que faz com que o dispositivo não se encontre em contacto direto com o eletrólito (que nesta configuração se coloca no reservatório), é possível uma maior flexibilidade para alterações da posição entre os componentes do dispositivo, possibilitando assim um maior controlo da interface húmida/seca de modo a garantir a sua continuidade de forma a melhorar o seu desempenho. Esta configuração evita que o dispositivo fique totalmente molhado e mantenha uma produção de eletricidade contínua [8,24,26].

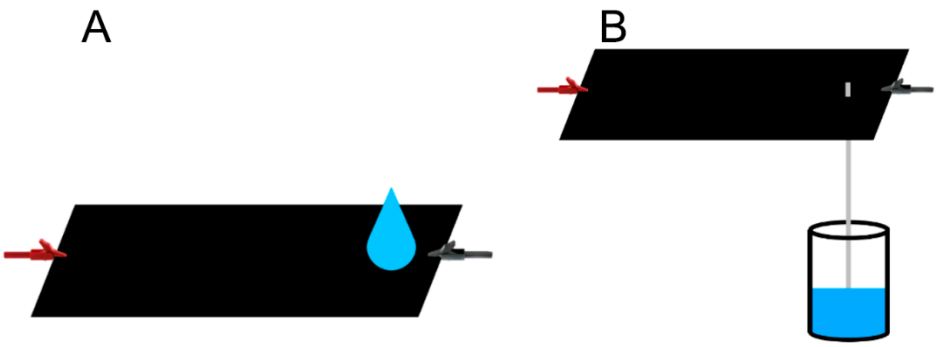


Figura 9 - Diferentes configurações para utilização dos WEIGs: (A) técnica de gota e (B) configuração alternativa com eletrólito em reservatório.

2.2.5 Materiais de carbono

Com o aumento acentuado da procura de energia e as exigências cada vez mais rígidas em relação às emissões de gases com efeito de estufa, as fontes de energia renováveis têm vindo a ganhar força como solução para a crise energética e a redução das emissões de gases nocivos.

Nos últimos anos, os materiais de carbono porosos têm atraído maior interesse para o armazenamento e conversão de energia. A importância dos

materiais à base de carbono advém do facto de estes possuírem características importantes neste tipo de tecnologias tais como: elevada área superficial, baixo custo, excelente condutividade elétrica e estabilidade química e muito boa capacidade estrutural em termos de porosidade [27].

Os carvões ativados são amplamente utilizados em diversas tecnologias devido à sua elevada porosidade e à presença de grupos funcionais na sua superfície. A porosidade, especialmente a microporosidade, aumenta significativamente a área superficial, permitindo uma maior capacidade de adsorção e facilitando a troca e armazenamento de iões. Além disso, os grupos funcionais presentes nos carvões ativados, como hidroxilos (-OH), carbonilos (C=O) e carboxilos (-COOH), desempenham um papel crucial em reações eletroquímicas, melhorando a interação com eletrólitos e a condução de cargas. Estes grupos funcionais aumentam a molhabilidade do material e a densidade de carga superficial, fatores essenciais para a formação eficiente da EDL e a otimização da transferência de iões nos dispositivos.

Neste trabalho, foram utilizados carvões ativados derivados de precursores de biorresíduos e CB. Os carvões ativados provenientes de biorresíduos são particularmente interessantes por serem materiais sustentáveis, enquanto o CB oferece elevada condutividade elétrica. A combinação de alta porosidade e grupos funcionais destes materiais apresenta um elevado potencial para melhorar a eficiência de sistemas de geração de energia baseados na interação eletrocinética entre água e superfícies funcionais.

2.2.5.1 Negro de fumo (CB - carbon black)

O CB é um material nanoestruturado, com um teor de carbono que normalmente é superior aos 95% em termos de composição elementar, desenvolvidas a partir de camadas de grafeno empilhadas. Apresenta-se normalmente sob a forma de partículas finas quase esféricas, cristalinas, denominadas partículas primárias. Em certas circunstâncias, estas partículas primárias podem aparecer de forma combinada para formar uma entidade coloidal

rígida com esferas fundidas [28]. A porosidade e a química de superfície do CB são as principais características a ter em consideração.

2.2.5.1.1 Porosidade

A porosidade é definida como a relação entre o volume de poros e o volume total de um corpo. A porosidade pode ser dividida em duas categorias: porosidade aberta e porosidade fechada. A porosidade aberta apresenta-se sob a forma de pequenos poros na ordem dos nanometros que podem ou não permitir acesso a espaços internos vazios. Se os espaços internos não forem acessíveis através da superfície então é considerada porosidade fechada [29].

2.2.5.1.2 Química de superfície

A química de superfície tem uma importância grande nos materiais de CB. Estes são constituídos maioritariamente por carbono elementar, entre 90-99%, havendo quantidades variáveis de oxigénio e hidrogénio. Podem ainda ser encontrados átomos de cloro, azoto e enxofre. Estes são introduzidos no CB durante o seu processo de fabrico tornando-se parte da estrutura química. A presença destes elementos pode levar à formação de grupos funcionais, como os grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas e hidroquinonas e anidridos. A presença de alguns destes grupos pode afetar a hidrofobicidade da estrutura do CB [28].

2.2.6 Carvão ativado e biorresíduos

O procedimento padrão para a produção do grafeno (material de carbono 2D) implica a utilização de procedimentos complexos como a esfoliação mecânica, entre outras [30]. A produção de grafeno requer também quantidades substanciais de energia (frequentemente proveniente de combustíveis fósseis) e solventes químicos,

que podem gerar emissões consideráveis de gases com efeito de estufa e poluição ambiental [31]. Uma das alternativas que têm sido estudadas ao longo dos últimos anos é a utilização de biomassa como alternativa para a produção de grafeno. Segundo analises do ciclo de vida do processo de produção de grafeno através de resíduos de biomassa, a pegada ambiental é até dez vezes menor quando comparado com abordagens convencionais. As emissões de CO_2 e utilização de água tem uma redução particularmente acentuada [32]. A utilização de biorresíduos como precursor para a produção de carvão ativado (CA) é de grande interesse.

Os CAs são caracterizados pela sua extensa porosidade, elevada condutividade eletrónica e grande área superficial [33]. Durante o processo de fabricação do CA existem três etapas principais: pré-tratamento do material, carbonização e ativação [34]. O pré-tratamento serve para remoção de impurezas de forma ao material ficar mais suscetível à carbonização. A carbonização converte os principais compostos orgânicos em material de carbono. Esta etapa leva à inicialização da formação da estrutura porosa nos carvões ativados [35]. A ativação é responsável pela modificação da superfície e pode ser através de dois processos: ativação física e ativação química. A ativação e carbonização são realizadas geralmente, em simultâneo.

O processo mais comum de produção de CA é a ativação física. Durante a primeira fase, a carbonização, o material precursor é pirolisado, entre os 400 – 800 °C. Na segunda fase, a carvão é ativado a uma temperatura mais elevada (800 – 1000 °C) na presença de um agente ativador. O dióxido de carbono é o agente ativador mais comum, porque a natureza endotérmica das suas reações facilita o controlo do processo [36].

O CA também pode ser produzido por um processo de ativação química. As etapas de carbonização e ativação são executadas em simultâneo. Neste caso, o precursor é impregnado com agentes químicos de ativação e ocorre a temperaturas mais baixas, 400 - 600 °C. Finalmente, o CA resultante é lavado com um ácido ou em meio alcalino para remover vestígios de agente ativador que possam permanecer no material, seguido de uma lavagem com água [36].

Para este trabalho, foram utilizadas cascas de ovo como biorresíduo para a produção de carvão ativado, uma escolha baseada em estudos anteriores que apresentaram resultados promissores[19]. As cascas de ovo, ricas em carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e compostos orgânicos, tornam-se precursores eficientes após ativação térmica ou química, gerando materiais porosos com propriedades eletroquímicas ideais. Além de serem um recurso abundante e sustentável, o CA produzido a partir de cascas de ovo possui uma área superficial significativa e uma distribuição eficaz de microporos e mesoporos, que são fundamentais para a adsorção e transporte iónico. A introdução de grupos funcionais na superfície do carvão, como carboxilos e hidroxilos, também melhora a reatividade, tornando este material adequado para aplicações em tecnologias de geração e armazenamento de energia, com benefícios tanto na eficiência como na sustentabilidade [19].

2.2.6.1 Casca de Ovo

Os resíduos de casca de ovo (CO) estão entre os materiais residuais mais abundantes provenientes das tecnologias de transformação de alimentos. Segundo dados do Instituto Nacional de Estatística, em 2023 foram produzidas em Portugal mais de 153 mil toneladas de ovos de galinha para consumo, sendo que a casca representa cerca de 11% do peso total, resultando em cerca de 17 mil toneladas de casca de ovo como resíduo. A utilização de casca de ovo como matéria-prima é uma opção de valorização aplicável a resíduos específicos de produtos alimentares, que fazem uso das propriedades de volume dos resíduos. No caso da indústria de transformação de ovos, as opções para a utilização das cascas de ovo como matéria-prima incluem a produção de aditivos alimentares, corretivos do solo, produtos cosméticos e compósitos de biomateriais; no entanto, grande parte ainda continua a ser desperdiçada [37].

A CO é formada por uma estrutura macroporosa constituída maioritariamente por carbonato de cálcio, cerca de 94%. O restante é constituído por carbonato de magnésio (1%), fosfato de cálcio (1%) e matéria orgânica essencialmente glicoproteínas (4%) [38]. A estrutura macroporosa, abundância e necessidade de reutilizar a CO tornam este biorresíduo uma boa escolha.

2.3 Evaporação de água em membranas porosas

A evaporação da água é o processo pelo qual a água passa de um estado líquido para um estado gasoso. Esta evaporação pode ocorrer por duas maneiras: diminuição da pressão do ar ou por aumento da temperatura da água.

Tal como foi explicado no capítulo 2.2.4, existem vários tipos de dispositivos: evaporação de uma gota e evaporação de um lado do dispositivo enquanto o outro lado encontra-se ligado indiretamente a um reservatório de água. Ambos os dispositivos são influenciados por diversos fatores, tais como, diferenças de temperatura, humidade relativa, iluminação solar, entre outros [39]. Quando uma parte de um meio poroso está em contacto com a água, existem duas dinâmicas principais: absorção e humedecimento

2.3.1 Humedecimento

O humedecimento é um processo determinado pelo equilíbrio cinemático das forças, tais como as forças de coesão molecular do líquido, as forças de adesão molecular entre o líquido e a fibra sólida e as forças de adesão molecular entre o gás e a fibra sólida. Com o processo de humedecimento, o líquido substitui gradualmente o ar na estrutura porosa por força capilar. O comportamento de molhagem é também anterior ao comportamento de absorção [41].

2.3.2 Processo de absorção

Quando se molha um material poroso com um fluido é criada uma diferença de pressão entre a parte seca e a parte molhada que faz com que o líquido se infiltre espontaneamente no material. Através da ação das forças capilares, a água movimenta-se ao longo de uma membrana porosa, e este processo é conhecido como adsorção [40]. Isto permite que a água suba desde o reservatório até ao dispositivo

através de um fio de algodão. O equilíbrio entre esta força capilar e a força gravitacional determinam a extensão da coluna ascendente de água. O equilíbrio entre estas forças depende de variados fatores que dependem tanto do meio poroso como das propriedades do líquido. Fatores como a humidade e a temperatura ambiente também podem ter influência neste equilíbrio. Relativamente às propriedades do líquido, são várias as que podem ter um fator determinante no equilíbrio das forças, como por exemplo, a sua viscosidade e tensão superficial. A viscosidade determina resistência ao atrito interno de um fluido em movimento. Um aumento da viscosidade do líquido produzirá um aumento da resistência ao atrito, resultando numa diminuição da velocidade do processo capilar. A tensão superficial é a principal força motriz para a absorção de líquidos em materiais fibrosos. A taxa de absorção é positivamente proporcional ao rácio entre a tensão superficial e a viscosidade. Relativamente às membranas porosas, as principais características que influenciam a capacidade de absorção são a porosidade e o raio efetivo dos poros. Diferentes porosidades podem induzir diferentes comportamentos do fluxo do fluído. A evaporação também pode ser um fator importante no comportamento de absorção, especialmente quando o líquido flui sob alta temperatura e baixa humidade durante um longo período de tempo [41].

2.3.3 Evaporação

Durante o processo de contacto entre um líquido e um material poroso existem três fases (Figura 10). Primeiramente começa por se espalhar pela superfície do material, depois dá-se a infiltração nesse mesmo material e por último temos a evaporação.

Durante o processo de evaporação existem três fases distintas. A primeira fase é referida como período de taxa constante. Durante este período a taxa de evaporação é essencialmente constante e determinada principalmente por condições externas [42]. É caracterizada pelo fluxo de água em vias líquidas conectadas, que fornecem uma grande parte do suprimento de água para os poros de evaporação na superfície do meio poroso. Durante esta fase é mantido um fluxo

capilar dos poros maiores para os poros menores. Enquanto muitos poros na interface estiverem cheios de água, o ar adjacente imediatamente acima permanece totalmente saturado de vapor. A transição entre esta fase e a segunda fase é definida pelos seguintes critérios: a saturação de água na superfície cai para zero e a superfície do meio poroso seca; a temperatura à superfície aumenta em resposta à interface seca sem evaporação direta e sem o efeito de arrefecimento da entalpia de vaporização [43].

A segunda fase é chamada de período de queda depende da interação entre as condições externas e internas e é caracterizado por uma queda rápida da taxa de evaporação, como é possível observar na Figura 10. A área de superfície que contribui para a evaporação direta da fase aquosa diminui e a evaporação na segunda fase é um processo mais lento do que na primeira fase, porque a água tem de se difundir através da fase de ar do meio poroso.

A terceira e última fase é denominada de período de recuo da frente. A frente de evaporação recua para o material poroso e a distância de difusão até à superfície aumenta gradualmente, resultando numa diminuição do fluxo de evaporação. As restrições para a taxa de secagem estão normalmente dentro do material poroso.

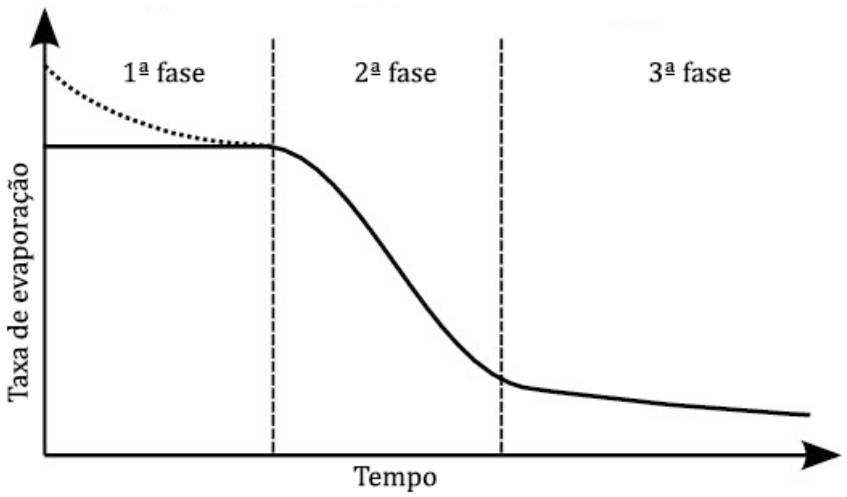


Figura 10 - Evolução da taxa de evaporação com o tempo (adaptado de Ref. 43*).*

3. Procedimento experimental

Este capítulo incidira sobre os diversos procedimentos experimentais que foram utilizados para a produção dos materiais dos WEIG´s. Também se debruçará sobre o sistema de medição da tensão elétrica e sobre as técnicas de caracterização das propriedades químicas e físicas.

3.1 Caracterização física e química

3.1.1 Infravermelhos

Todos os objetos emitem radiação, no espetro do infravermelho, de acordo com a sua temperatura da superfície, que os olhos humanos e as câmaras normais não são capazes de detetar, se não estiverem no comprimento de onda do visível. A termografia de infravermelhos (IV) é uma técnica utilizada para detetar a energia infravermelha emitida por um objeto, convertê-la em temperatura e apresentar uma imagem da distribuição da temperatura. Este é um método que não é destrutivo e que não implica o contacto com a amostra [44].

A imagem emitida pelos infravermelhos depende de dois grandes fatores, a emissividade e a reflectância do fundo. A emissividade, ϵ, é a capacidade que um corpo possui para emitir radiação. Dois objetos que possuam a mesma temperatura vão emitir diferentes IV se as emissividades deles forem diferentes. Quanto maior a emissividade mais IV serão emitidos. A reflectância do fundo corresponde ao IV que o objeto reflete de outros corpos [45].

Neste trabalho os infravermelhos foram utilizados para seguir o movimento da água no dispositivo de geração de energia, de forma a analisar o tempo de transporte da água, os locais de maior acumulação de água e a formação da interface húmida/seca para ajudar à perceção dos resultados obtidos em termos de diferença de potencial gerado. Esta análise é possível uma vez que a temperatura da água é

inferior à das membranas, sendo possível identificar facilmente as zonas que possuem água.

Para fazer a captura das imagens de infravermelho foi utilizada uma câmara Flir One Pro. Esta possui um sistema de calibração automática, com emissividade ajustável, normalmente definida para $\epsilon = 0{,}95$ (Mate), uma vez que o nosso material é preto, com baixa refletividade e alta absorção. Esta câmara está acoplada a um smartphone com a app FLIR One, de maneira a ser possível ver as imagens em tempo real e captar o momento pretendido, tal como mostra a Figura 11.



Figura 11 - Câmera de IV Flir One Pro [46].

3.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Uma das características mais importantes dos materiais são os grupos funcionais. Usando a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*) é possível identificar estes grupos funcionais de forma rápida sem provocar a sua destruição. O FTIR é uma técnica baseada na absorção de radiação. Uma radiação de infravermelho passa através da amostra, e certos comprimentos de onda podem ser absorvidos, enquanto outros passam sem alterações. Determinadas ligações moleculares absorvem uma

quantidade específica de energia, e essas perdas energéticas são expressas no espectro.

Existem vários tipos de FTIR e o que foi utilizado no âmbito desta dissertação foi com reflexão total atenuada (ATR - *attenuated total reflection*). Na ATR, uma radiação de infravermelho passa através de um cristal de diamante ATR, de modo que reflete pelo menos uma vez na superfície interna em contacto com a amostra. Esta técnica pode ser utilizada em conjunto com a espectroscopia de infravermelho, facilitando a preparação e análise de amostras, diretamente no estado sólido ou líquido, sem necessidade de qualquer preparação adicional [47].

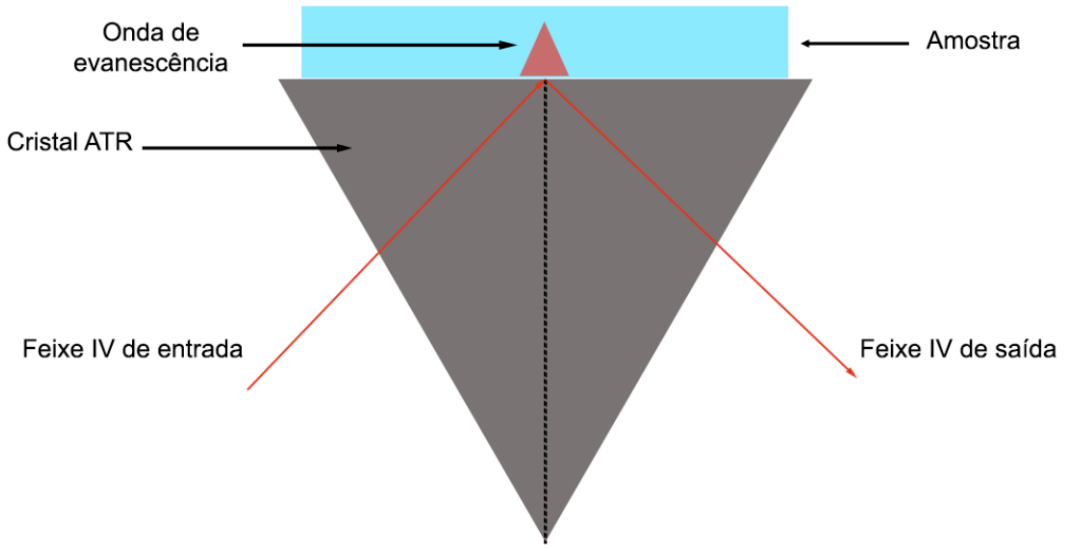


Figura 12 - Representação gráfica da reflexão total atenuada (ATR) em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITR).

A amostra é introduzida em cima de um material que possui um índice de reflexão superior. Quanto o feixe IV atinge a superfície de contacto entre o elemento ATR e a amostra, parte da radiação é absorvida. O detetor depois regista a intensidade do feixe de saída. A radiação absorvida está relacionada com as vibrações das ligações químicas, enquanto a reflexão interna fornece informações sobre a presença de grupos funcionais específicos e estruturas químicas dos materiais. A cada grupo funcional é atribuída uma banda de absorção específica (por

exemplo, estiramento O-C ou curvatura C-H) que é útil para compreender as modificações na estrutura química das amostras orgânicas. A análise FTIR-ATR pode ser utilizada para caraterizar compostos orgânicos presentes em tintas e revestimentos. Também pode ser utilizada para verificar se a química de superfície se alterou após a aplicação de um tratamento químico ou físico [47].

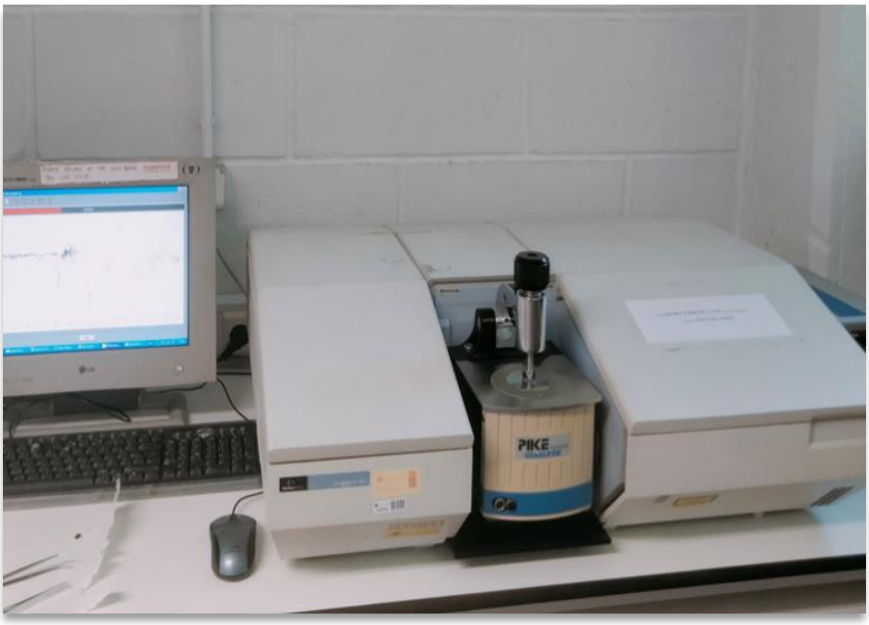


Figura 13 - Equipamento de FTIR - ATR dos laboratórios da FCUP [47].

As amostras foram analisadas por FTIR-ATR num sistema Perkin Elmer Spectrum BX (Figura 13), na gama de comprimentos de onda de 4000-400 cm^{-1} no modo de transmissão, no Departamento de Química e Bioquímica da FCUP. Esta técnica foi utilizada para identificar os compostos orgânicos, uma vez que possui uma impressão digital fiável e bem reconhecida.

3.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *scanning electron microscopy*) é uma técnica utilizada para examinar a superfície de um material. Um feixe de eletrões é focado na amostra e as interações entre o feixe de eletrões e a amostra

emitem sinais da amostra que são recolhidos pelos detetores. Os sinais registados são combinados para formar uma imagem. Os sinais emitidos fornecem informações sobre a composição e topografia da amostra [48].

O número de eletrões emitidos pela amostra depende do efeito de borda, que diz que picos, bordas e circunferências emitem mais eficientemente, uma vez que há menos matéria para permear, resultando numa imagem mais brilhante nestas regiões. Quando uma parte da amostra que está a ser analisada é isolante, essa zona torna-se brilhante devido à acumulação de carga.

Neste trabalho foram analisadas diversas zonas dos dispositivos de geração de energia para analise da sua morfologia.

3.2 Materiais

O objetivo principal deste estudo foi otimizar o processo de produção de energia elétrica por evaporação. Para este efeito, foi necessário o fabrico de geradores induzidos pela evaporação da água (WEIGs). Este dispositivo baseou-se na aplicação de uma tinta com base carbónica a um material fibroso [8][19].

No próximo capítulo serão apresentados os pormenores sobre o processo de fabrico de tinta e o processo de ativação do biorresíduo.

3.2.1 Preparação da tinta e do dispositivo

O processo de preparação da tinta foi baseado numa dissertação anterior do grupo de investigação intitulada “Electrical energy generation through water Evaporation using porous membranes” [19].

A tinta é constituída por três componentes principais: um material de origem carbónica, um biorresíduo e um surfactante. O material de origem carbónica utilizado foi o CB, que fornece ao dispositivo propriedades importantes como elevada área superficial e porosidade, tal como mencionado na secção 2.2.5.1. Como

biorresíduo foi utilizado a casca de ovo. O surfactante escolhido foi o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), que tem como papel principal o aumento da adsorção e redução da tensão interfacial entre a solução e o material de carbono, permitindo a dispersão homogénea deste último [49].

Para este estudo foram utilizadas como estrutura fibrosa para depósito da tinta, o X80 WypAll Food Towel com as dimensões de 26 × 76 × 0.2 mm^3. Este material é composto por algodão e elastano, o que lhe confere boa durabilidade e capacidade de absorção.

O procedimento experimental para preparação dos dispositivos segue a sequencia apresentada na Figura 14. No procedimento, 300 mg de material carbono são misturados com 200 mg de SDBS numa solução com 10 mL de água ultrapura. Quando o biorresíduo ativado (Bio-CA-CO) foi usado, a casca de ovo foi utilizada num rácio 2:1, ou seja, 200 mg de Bio-CA-CO e 100 mg de CB.



Figura 14 - Preparação da tinta e do dispositivo.

Primeiramente a solução é misturada num agitador magnético durante 45 minutos, a uma velocidade de 200 rpm, à temperatura ambiente. O agitador magnético é utilizado para dispersar as partículas maiores e homogeneizar a solução. A solução fica durante uma hora num banho de ultrassons, a uma temperatura de 40 °C de forma a serem quebradas as partículas agregadas. Quando termina esta etapa, a solução é derramada sobre o material fibroso, dentro de uma tina de vidro, que segue para a estufa a 105 °C onde permanece durante 30 minutos. No fim deste processo os dispositivos são retirados da estufa após arrefecimento estão prontos para utilização.

3.2.2 Ativação da casca de ovo

A utilização de biorresíduo como precursor (BIO-CA) do CA traz diversas vantagens. Estes são uma fonte ecológica de carbono existente em abundância. Possuem ainda características muito importantes como serem altamente porosas. Neste trabalho foi usado como precursor a casca de ovo (CO).

De forma a ser obtido o CA-CO, a casca de ovo tem de ser sujeita a um processo de ativação, como demonstrado na Figura 15.

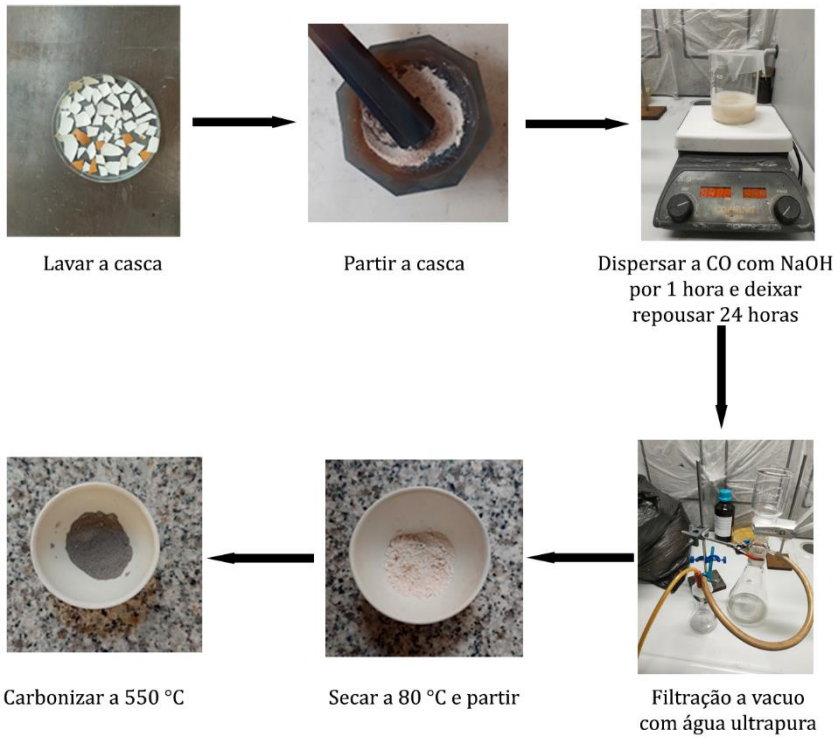
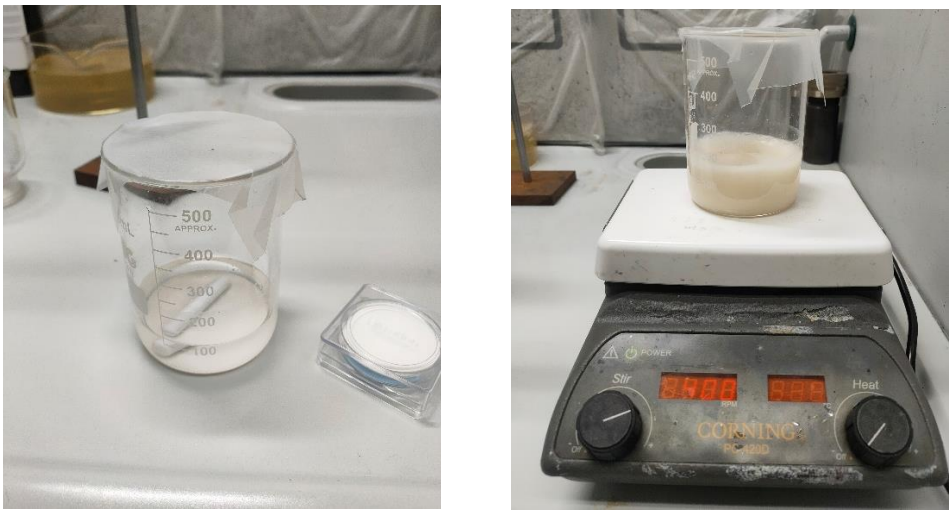


Figura 15 - Ativação da casca de ovo [19].

O primeiro passo é a lavagem da casca do ovo. Esta é partida e lavada com água ultrapura de forma a remover qualquer tipo de resíduo presente no exterior da casca e para remover a membrana do ovo no seu interior. Após esse processo, a casca é colocada ao sol para secagem, durante 24 horas. O próximo passo é esmagar a casca lavada com um almofariz de modo que esta seja transformada em pó.

Em seguida foi pesado este pó da CO, totalizando 1,963g. O agente de ativação utilizado foi uma base forte, o hidróxido de sódio (NaOH). O NaOH foi pesado numa proporção 4:1, tendo sido utilizado uma massa total de 7,851g. Foram adicionados 100 mL de água desionizada ao NaOH de forma a preparar a solução. Esta solução foi colocada sobre o agitador magnético a 220 rpm durante 10 minutos. A esta solução é adicionado o pó da CO e é agitado magneticamente durante 1 hora, garantindo a homogeneização da CO com a solução de NaOH.



Solução de NaOH Agitação da CO com a solução de NaOH

Figura 16 - Processo de ativação química.

Após este período no agitador magnético, a solução é selada com para-filme e deixada em repouso durante 24 h de forma a concluir o processo de ativação. Finalizado o período de repouso, a solução é agitada durante 10 minutos a 400 rpm e em seguida sofre filtração a vácuo. O processo de filtração foi repetido no mínimo 5 vezes, utilizando água ultrapura para retirar o NaOH. O resultado deste processo de filtração é uma pasta de casca de ovo, que é colocada na estufa a 80 °C durante 30 minutos. Ao fim dos 30 minutos, o pó é retirado, moído e pesado novamente. No final do processo de filtração o pó ultrafino obtido tinha um total de 1,846g, tendo havido uma perda de 5,96% da massa inicial.

O último passo é a carbonização da casca de ovo durante um tempo de 3 horas a uma temperatura de 550 °C. No final da carbonização, a CO foi novamente pesada

totalizando 1,804 g, o que significa que houve uma perda total sobre a massa inicial de 8,09%.

3.3 Medição da geração de energia

3.3.1 Configuração de medição

O objetivo deste estudo é a otimização de geradores induzidos pela evaporação da água (WEIG). Para isto é necessário fazer uma análise dos valores de tensão gerados juntamente com as curvas de tempo. Desta forma foi utilizado um sistema de medição usado previamente em sistemas de geração de energia semelhantes, representado na Figura 17. Este sistema permite, através de uma única sessão, medir oito WEIGs em simultâneo. Isto é possível através da utilização de uma placa Switcher. Esta placa tem como tarefa ligar quatro WEIGs diferentes de forma independente e emitir cada um individualmente de cada vez para a ligação de medição do multímetro. A seleção é feita usando um *Arduino Nano Every*, que através de um circuito de adaptação para usar um rellé, permite a seleção de um de quatro relés possíveis, cada um ligado a um WEIG. Nesta placa, devido à escolha de um relé duplo, é possível medir oito amostras com dois multímetros [19].

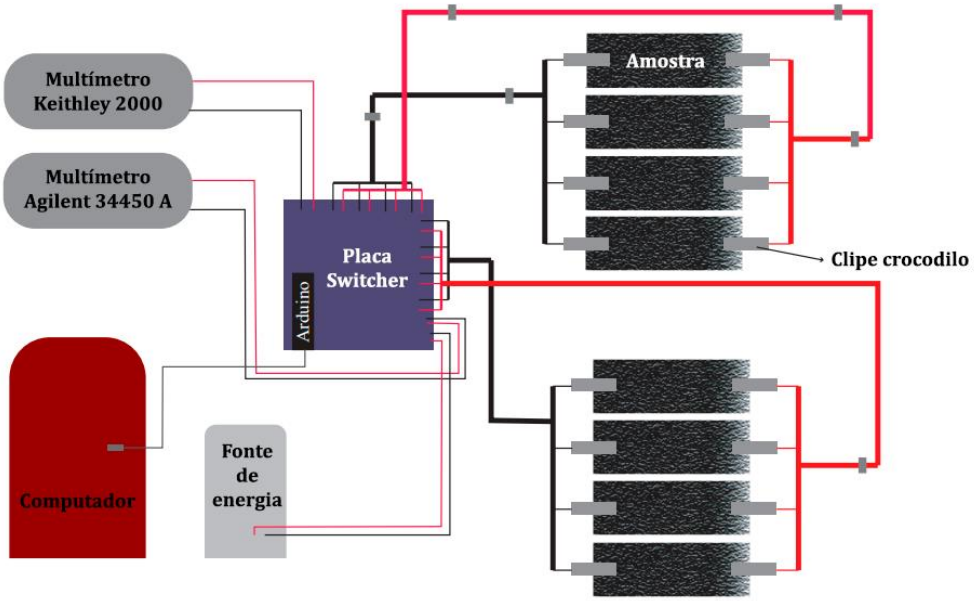


Figura 17 - Esquema do sistema de medição (adaptado de Ref. 19).

De forma a controlar este sistema foi utilizado um script Python, que permite a troca contínua de relé e a medição, garantindo a comunicação entre o *Arduino Nano* e o multímetro. Foram utilizados dois métodos de comunicação: Visa, para comunicar com os multímetros e Pyfirmata, para comunicar com o Arduino.

Neste script existem 5 rotinas:

- A principal: o Arduino e o multímetro são configurados e implementa todas as outras sub-rotinas;
- Duas sub-rotinas específicas para criação da pasta e do ficheiro, evitando sobreposição de ficheiros pré-existentes.
- Duas sub-rotinas relacionadas com a aquisição de dados

Os valores de tensão são retirados a cada 1,2 segundos. A tensão pode ser medida durante o tempo que for pretendido, no entanto foram utilizados ciclos de no máximo 24 horas de forma a ser mais fácil fazer a analise dos dados. No final é criado um ficheiro .txt relativo à tensão com duas colunas, uma regista o tempo decorrido (em segundos) e o outro a tensão (em volts) nesse mesmo tempo, como mostra a Figura 18.

```
T,V
2.434955358505249,-2.7514112e-05
7.441170692443848,0.000241256704
12.363179206848145,-0.00107516264
17.40117383003235,0.000186531504
22.347935676574707,0.000232479024
27.291171312332153,0.000245515472
32.23218083381653,0.000216273904
37.41099452972412,0.000165458528
42.43826341629028,0.000243017536
47.380308866500854,0.000254805072
52.344886302948,0.000183686576
57.283527851104736,-0.0019333216
62.44598960876465,-0.0012909576
67.37769484519958,0.000273206208
72.3990831375122,0.000186692048
77.33800506591797,-0.000193591568
82.29256701469421,0.000562580032
87.21202993392944,0.000346402432
92.40056347846985,8.7704992e-05
97.44008445739746,0.000457796512
102.36299848556519,0.000314915296
107.322181224823,-0.00107793624
112.2424864768982,-0.00172066144
117.44826292991638,0.000365023136
122.37114953994751,0.000459838752
126.81517362594604,0.000219913344
130.21181845664978,0.000358239424
```

Figura 18 - Exemplo de um ficheiro .txt gerado pelo script.

3.3.2 Análise de dados

Como foi referido anteriormente, a partir da configuração de medição, é obtido um ficheiro .txt com uma coluna de tempo e tensão. Durante este estudo foram gerados cerca de 250 ficheiros totalizando mais de 3300 horas de medições. Todos estes ficheiros foram analisados um por um usando o programa Microsoft Excel, para organização e para representação e análise gráfica. Através da representação gráfica é possível analisar o comportamento da diferença de potencial em relação ao tempo do ensaio. Os perfis obtidos foram maioritariamente dois. O primeiro é caracterizado por um aumento substancial da tensão numa fase inicial, seguido da criação de um plateau de curta duração e com uma diminuição abrupta da tensão, até atingir aproximadamente 0. O segundo padrão possui um aumento substancial da tensão numa fase inicial e é seguido da criação de um plateau. No entanto este tem duração de horas/dias, até que comece a diminuir de forma gradual e até chegar ao valor aproximado de 0 V.

4. Caracterização do desempenho do gerador induzido por evaporação de água

Foram testadas inúmeras montagens experimentais, representando um dos maiores desafios deste estudo e um ponto central no desenvolvimento deste trabalho. A investigação sobre geradores induzidos pela evaporação da água (WEIGs) exigiu uma adaptação contínua das montagens experimentais para otimizar a precisão dos resultados e superar as limitações dos sistemas anteriores. A complexidade do estudo residiu na necessidade de desenvolver e testar múltiplas montagens, cada uma ajustada para abordar diferentes aspetos críticos do processo de geração de energia a partir da evaporação.

Além da otimização da montagem de gota, previamente utilizada, foi necessário conceber um sistema capaz de garantir a geração contínua de energia, essencial para a aplicação em processos de dessalinização sustentável. Este desafio envolveu a criação de um mecanismo que assegurasse um fornecimento de água ao substrato de forma constante e rigorosamente controlada, evitando tanto o excesso como a insuficiência de água. A manutenção deste equilíbrio foi crucial para permitir uma geração de energia elevada e ininterrupta, objetivo fundamental deste trabalho.

Outro desafio significativo foi a seleção e implementação de materiais adequados para a fabricação da tinta condutora utilizada nos WEIGs. A escolha recaiu sobre o carvão ativado, obtido a partir de um precursor de biorresíduo, nomeadamente casca de ovo, cuja escolha foi previamente justificada pelo seu potencial como material sustentável e de baixo custo. Esta escolha não apenas contribuiu para a eficiência do sistema, mas também alinhou o estudo com princípios de sustentabilidade ambiental.

Além dos desafios técnicos, a investigação aprofundou-se na análise do impacto do número de reutilizações dos WEIGs e da variação da distância de transporte da água entre o reservatório e os dispositivos. Compreender como estes fatores influenciam o desempenho global foi essencial para otimizar o sistema e garantir sua viabilidade prática.

O desempenho do WEIG foi avaliado tendo o conta o comportamento da tensão de circuito aberto, Voc, ao longo do tempo. Os resultados incluíram não apenas os valores gerados, mas também a quantidade de tempo durante o qual foi capaz de gerar energia.

Além disso, foi realizada uma caracterização detalhada dos materiais utilizados, com o objetivo de compreender melhor as suas propriedades e como estas poderiam influenciar o desempenho dos WEIGs. A análise incluiu a investigação da morfologia da superfície do material, realizada através da técnica de SEM, que permitiu observar em detalhe a estrutura superficial e identificar possíveis irregularidades ou características que pudessem afetar a eficácia do processo de evaporação e a condução de eletricidade.

Adicionalmente, foi efetuada uma análise espectroscópica para identificar a presença de grupos funcionais no material, utilizando a técnica de FTIR. Esta análise foi crucial para compreender as interações químicas no material, especialmente a presença de grupos funcionais que poderiam influenciar a adesão da tinta ao substrato e a sua capacidade de conduzir eletricidade de forma eficiente. A combinação destas técnicas de caracterização forneceu uma compreensão abrangente das propriedades físicas e químicas do material, permitindo ajustar e otimizar o seu uso nos WEIGs para maximizar o desempenho do dispositivo.

No entanto, é importante salientar que, embora tenham sido analisadas algumas características que podem influenciar os resultados de geração de energia, há uma ampla gama de outras variáveis que também podem impactar os resultados. Os testes foram realizados com o máximo rigor possível, tentando isolar cada fator de estudo para minimizar a interferência de outras variáveis e garantir a fiabilidade dos dados obtidos.

4.1 Negro de fumo (CB) vs. carvão ativado (CA)

Ao longo deste trabalho, foram utilizados dois tipos de tinta. Uma das tintas continha exclusivamente material de carbono não ativado, enquanto a outra continha, além do material de carbono não ativado, CA derivado de um precursor de

biorresíduo (Bio-CA). O biorresíduo selecionado foi a casca de ovo (CO), um resíduo amplamente disponível e considerado mais "amigo do ambiente", com propriedades semelhantes ao material de carbono não ativado. Ambas as tintas foram aplicadas no mesmo tipo de membranas e sob as mesmas condições experimentais, permitindo a obtenção de comparações diretas e robustas [19].

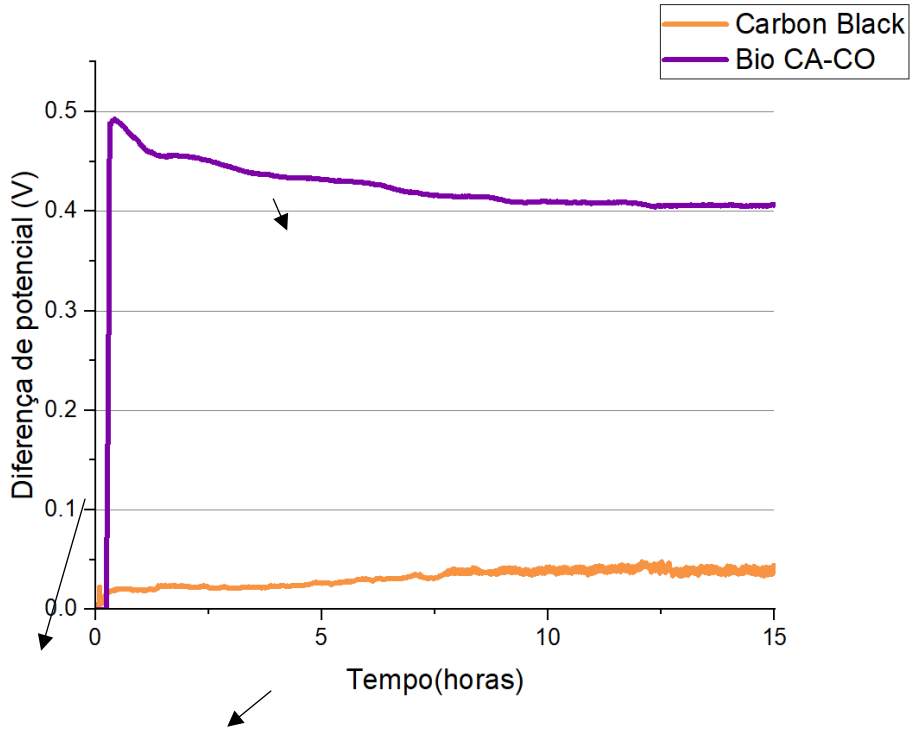


Figura 19 - Resultados do dispositivo com CB e biorresíduo.

Numa primeira análise da Figura 19, é possível observar que a diferença de performance é de mais de 0,350 V entre as duas tintas, sendo o Voc muito superior na tinta que tem por base a casca de ovo. Ainda na Figura 19 é possível identificar 2 momentos distintos: o momento do aumento da tensão e o momento de plateau (quando é encontrado o equilíbrio entre a taxa de evaporação e a quantidade de água a ser fornecida ao dispositivo). A tinta à base de casca de ovo acabou por ter uma performance muito melhor, evidenciado pela diferença entre as 2 tintas. No momento de aumento da tensão é possível observar que o dispositivo contendo BIO-CA-CO tem um pico até perto dos 0,500 V, ao contrário do dispositivo contendo apenas BC em que a tensão aumenta para valores por volta dos 0,020 V. No momento de plateau, o dispositivo com CO é capaz de manter uma diferença de potencial superior aos 0,400 V, contrastando com o dispositivo que apenas continha BC que se

estabilizou por volta dos 0,030 V. O valor tão baixo apresentado pela membrana que apenas possui CB torna-a menos interessante no âmbito deste trabalho, apesar desta produzir algum sal, como se observa na Figura 20.



Figura 20 - Dispositivo apenas com CB (à esquerda) e com biorresíduo (à direita).

Tendo em conta estes resultados, a tinta baseada na casca de ovo foi a escolhida para ser utilizada nos próximos estudos realizados no âmbito desta dissertação, de forma a otimizar este método de geração de energia, variando outro tipo de parâmetros.

4.2 Caracterização química e estrutural

Para entender como a tinta à base de biorresíduos afeta as propriedades de produção de energia, foi feita uma caracterização estrutural e química às amostras. A Figura 21 apresenta os espetros de raios X por energia dispersiva (EDS) para uma amostra de material de carbono à base de casca de ovo. Na amostra B, o carbono (C), o oxigénio (O) e o sódio (Na) fazem parte da composição elementar dos materiais utilizados, como esperado. Na amostra A é possível observar sinais muito elevados de sódio (Na) e de cloro (Cl), o que é espectável já que estes elementos são os que formam o sal (NaCl), confirmando assim a presença deste.

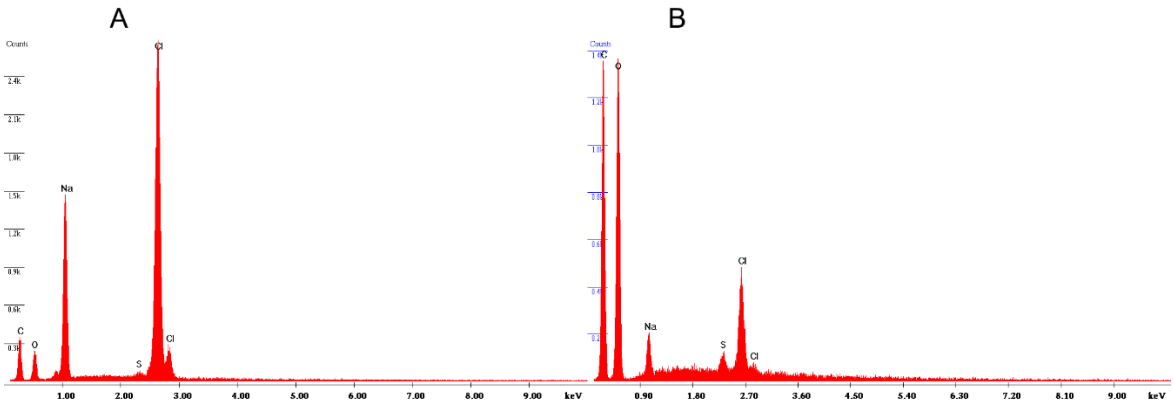


Figura 21 - Espetro EDS de uma amostra com sal (A) e uma amostra sem sal (B).

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FITR)

De forma a compreender o papel dos grupos funcionais presentes na amostra, foi efetuada uma análise FTIR. A amostra 1 é representativa de um dispositivo inutilizado. A banda em torno dos 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento e à flexão do grupo carbonilo (C=O). Na amostra 2, a zona 2 corresponde à zona de transição, a zona de acumulação de sal, e a zona 1 corresponde à zona húmida da amostra. Nas 2 zonas, as bandas são semelhantes em torno de 2400 cm^{-1}, o que geralmente está associado à presença de dióxido de carbono (CO_2), o que pode ser explicado pelo facto da medição não ter sido feita em vácuo. A banda dos 1000 cm^{-1} é geralmente atribuída a estiramentos de ligações C-O ou Si-O, comuns em álcoois, ésteres ou compostos que contêm silício, como silicatos. O fato de a zona 2 ter uma menor

intensidade nessa banda pode ser explicado pela acumulação de sal nessa região. Os sais, como cloretos ou sulfatos, podem reduzir a intensidade das bandas relacionadas a esses grupos funcionais porque eles podem interferir na interação da radiação infravermelha com as ligações orgânicas.

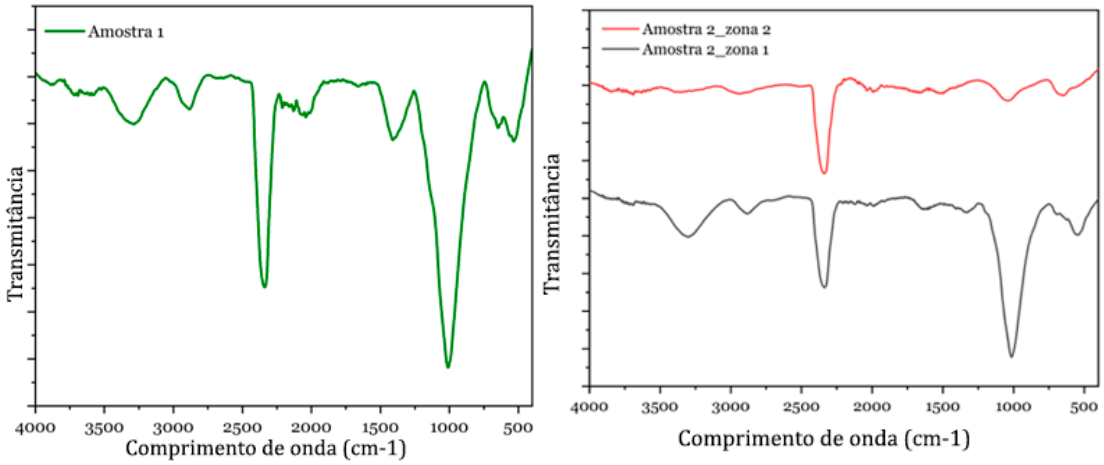


Figura 22 - Imagens FTIR da amostra 1 e 2.

4.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Através das imagens de SEM, é possível ter uma perceção das concentrações de sal nas 3 zonas diferentes do dispositivo utilizado (Figura 22). Na zona A temos o dispositivo quase virgem onde é difícil observar a presença de sal (relativa às zonas mais brancas), uma vez que a interface húmida/seca se estabeleceu antes desta zona. Na zona B, que era a zona de transição entre a parte húmida e a parte seca e onde o sal se acumulava, é possível verificar que a amostra se encontra coberta de sal, observando-se cristais de sal em toda a amostra nesta zona. Na zona C, que corresponde à zona onde a água entra em contacto com o dispositivo, e que estava constantemente húmida, é possível notar a presença de sal que se vai acumulando por causa da evaporação da água.

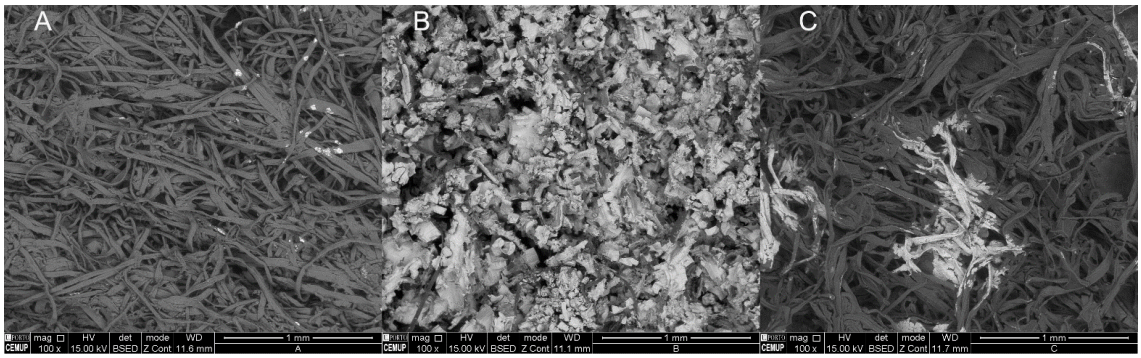


Figura 23 – Imagens de SEM de uma amostra em 3 zonas diferentes: A - dispositivo quase virgem, B - zona de transição entre a parte húmida e a parte seca, e C - zona constantemente húmida.

4.3 Desenho do dispositivo

4.3.1 Dispositivo de geração contínua

Um componente crucial desta tecnologia é a formação de uma interface húmida/seca constante, resultante da diferença de pressão entre a pressão capilar e a pressão de vapor. Esta interface pode ser atingida de diversas formas, como se observa na Figura 9.

Na configuração presente na Figura 23A é utilizado uma técnica de gota. Um volume reduzido de água é adicionado no dispositivo. À medida que a água evapora do dispositivo a diferença de potencial vai diminuindo até que a interface húmida/seca desapareça. Este tipo de configuração permite apenas uma geração de energia por tempo limitado e está dependente do volume de água utilizado. Já foram feitos estudos, anteriormente, para este tipo de dispositivo [19,27].

A configuração que utiliza um meio mediador entre o dispositivo e o reservatório de água, composto por um material absorvente que assegura um contacto controlado e preciso com a água, foi inspirada no estudo referenciado em [8]. Após várias otimizações, foi implementada a configuração final, apresentada na Figura 9B. Nesta, recorreu-se à utilização de um fio de algodão, que permitiu uma dosagem eficiente da água, adaptando-se à geometria do substrato e assegurando um desempenho otimizado do sistema. Dado que o dispositivo não está diretamente

conectado ao reservatório, permite uma maior flexibilidade nas alterações da sua posição em relação a este, melhorando assim o seu desempenho. Esta configuração possibilita um maior controlo da interface húmida/seca, assegurando a sua continuidade e evitando que o dispositivo fique totalmente molhado, garantindo, assim, uma produção contínua de eletricidade [8,24,28].

Para simular condições anteriores reportadas na literatura [19,27], foram realizados dois testes comparativos: o teste de gota e o teste de geração contínua. No teste de gota, um pequeno volume de água (2,5 mL) foi adicionado a uma extremidade do dispositivo. Para a geração contínua, utilizou-se um fio de algodão de 1 mm como intermediário entre o reservatório e o dispositivo, com uma extremidade do fio fixada no dispositivo e a outra submersa no reservatório de eletrólito. As diferentes configurações do dispositivo estão ilustradas na Figura 24.



Figura 24 - Configurações de medição continua e por gota.

Os resultados obtidos no teste com gota estão em consonância com os observados para este tipo de carvão ativado, conforme documentado num trabalho de dissertação anterior do grupo [19]. Verificou-se um aumento quase imediato da diferença de potencial assim que a água entrou em contacto com a membrana. Este incremento na diferença de potencial continua à medida que a água se espalha pela membrana, até alcançar um plateau, que indica uma taxa de evaporação constante. Esta constância reflete-se na manutenção do equilíbrio entre a absorção de água

pela membrana e a sua evaporação. Após aproximadamente 1,5 horas, observa-se uma significativa redução do Voc, associada à diminuição do conteúdo de água na membrana devido à evaporação. Esta evaporação ocorre de forma radial, das bordas para o centro, conforme ilustrado na imagem de infravermelhos, na Figura 25, resultando numa redução da quantidade de carga na proximidade do conector crocodilo.

No teste com o fio de algodão, é necessário algum tempo para observar o aumento na diferença de potencial. Isto ocorre porque a água precisa percorrer todo o trajeto desde o reservatório até a membrana, através do fio de algodão. Como resultado, o aumento da diferença de potencial é mais gradual em comparação com o teste da gota, uma vez que a quantidade de água que chega à membrana é menor e mais distribuída ao longo do tempo. Essa dispersão mais lenta da água pela membrana prolonga o tempo necessário para atingir o plateau, em contraste com o teste da gota.

Uma vez atingido o plateau, onde a taxa de evaporação se equilibra com a quantidade de água fornecida pelo fio de algodão, a diferença de potencial mantém-se constante ao longo do tempo da experiência, pois a água evaporada é constantemente reposta pelo fio. Em termos de desempenho, observa-se que ambas as configurações apresentam picos de diferença de potencial bastante semelhantes, em torno de 0,420 V. No entanto, ao comparar os valores nos plateaus, começam a surgir diferenças significativas. No teste da gota, o plateau estabiliza-se entre 350 e 0,400 V, enquanto na configuração de geração contínua, os valores permanecem consistentemente acima de 0,400 V. Além disso, a manutenção do plateau no dispositivo de geração contínua é substancialmente superior, permanecendo constante durante todo o tempo de experiência. Em contraste, no teste com a gota, o plateau dura apenas cerca de 1,5 horas.

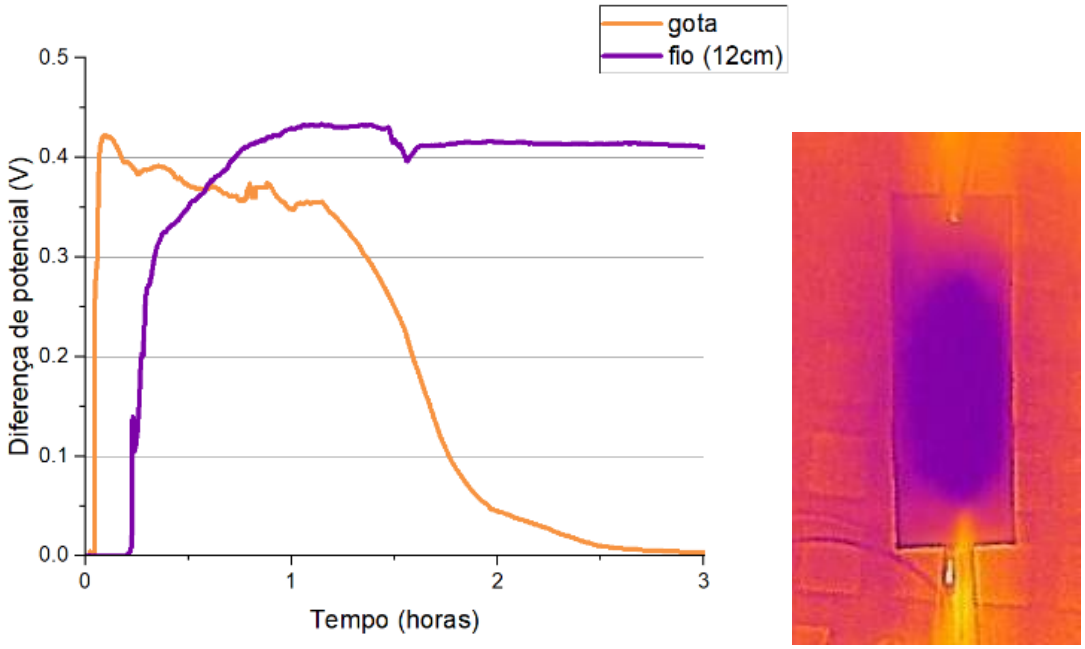


Figura 25 – Comparação de performance entre gota e geração contínua (esquerda) e imagem de infravermelho do processo de secagem (direita).

Portanto, apesar de ter uma resposta mais rápida, o teste da gota acaba por ser menos eficiente quando em comparação com o dispositivo de geração contínua, já que apresenta um plateau inferior e com valores de diferença de potencial inferiores.

4.3.2 Geometria do dispositivo

A forma como a membrana se dispõe também pode ter um papel crucial na dispersão da água e consequentemente na diferença de potencial gerada. Neste contexto, foram testadas 2 formas de posicionar as membranas, vertical e horizontalmente, para que se pudesse encontrar a configuração ideal que maximiza a eficiência do sistema, como exemplificadas na Figura 26.

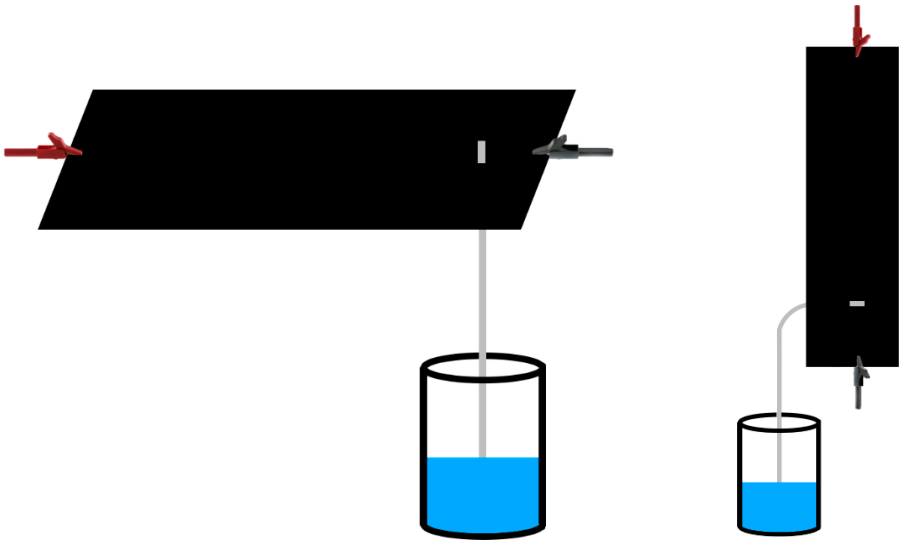


Figura 26 - Diferentes geometrias dos WEIG´s: horizontal (esquerda) e vertical (direita).

Como é possível constatar através da Figura 27, as duas posições apresentam resultados relativamente semelhantes. O tempo de aumento da tensão é praticamente igual para os dois tipos de geometria. Ambos apresentam um pico acima dos 0,400 V de diferença de potencial. No entanto as diferenças começam a notar-se no tempo em que se demora a atingir esse mesmo pico, sendo mais lento para a membrana na vertical. Isto pode ser explicado pelo facto de que, devido à ação da força da gravidade, a dispersão da água pela superfície da membrana acaba por ser mais lenta na membrana colocada na posição vertical quando comparada com a membrana na horizontal. Quanto mais perto a zona húmida estiver da outra extremidade, maior será a diferença de potencial, podendo ser assim explicado o facto de ter picos parecidos, mas em tempos diferentes. Porém, a principal diferença está quando se atinge o equilíbrio entre a taxa de evaporação e a quantidade de água que é fornecida à membrana. O patamar de equilíbrio de membrana que se encontra na vertical é significativamente inferior à membrana na posição horizontal. Enquanto a membrana na horizontal consegue ter um plateau em torno dos 0,380 V, a membrana na vertical apenas consegue ter um plateau na casa dos 0,300 V, uma diferença significativa de cerca de 0,080 V.

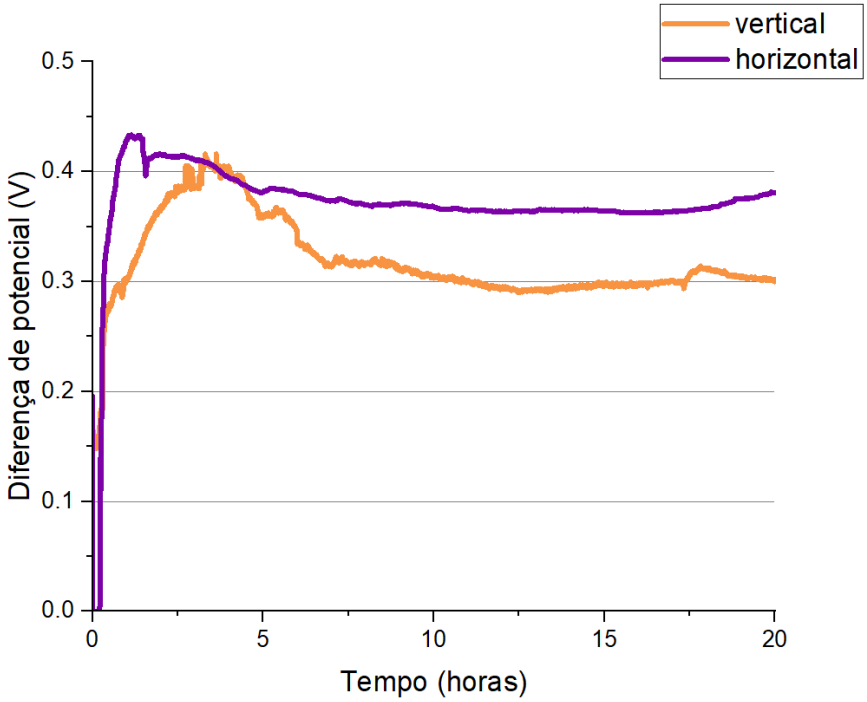


Figura 27 - Comparação de performance entre uma posição vertical e horizontal da membrana.

Com base nos resultados obtidos, a geometria horizontal foi selecionada em detrimento da vertical devido à sua capacidade de alcançar o plateau de forma mais rápida, consistente e com valores significativamente mais elevados. Além disso, esta configuração mostrou-se mais adequada para aplicação em sistemas de recuperação de água por condensação em telhados. Assim, a geometria horizontal destaca-se como a opção mais promissora e sustentável para o desenvolvimento futuro de dispositivos de dessalinização eficientes e integrados.

4.3.3 Ajuste do volume de água

Um fator crucial que impacta diretamente a eficiência das membranas é a quantidade de água transportada entre o reservatório de água e o dispositivo. Esta quantidade de água é controlada pelo comprimento do fio que faz o transporte da água. Quanto menor for o fio, maior a quantidade de água que transporta e vice-versa. Para melhorar a relação entre a quantidade de água transportada pelo fio e a taxa de evaporação, é necessário ajustar o comprimento. Assim sendo, selecionar o

comprimento mais adequado do fio é essencial para otimizar a eficiência do sistema. Neste contexto, os testes seguintes foram realizados nas mesmas condições, sendo o único fator diferencial o comprimento fio que transporta a água até à membrana.

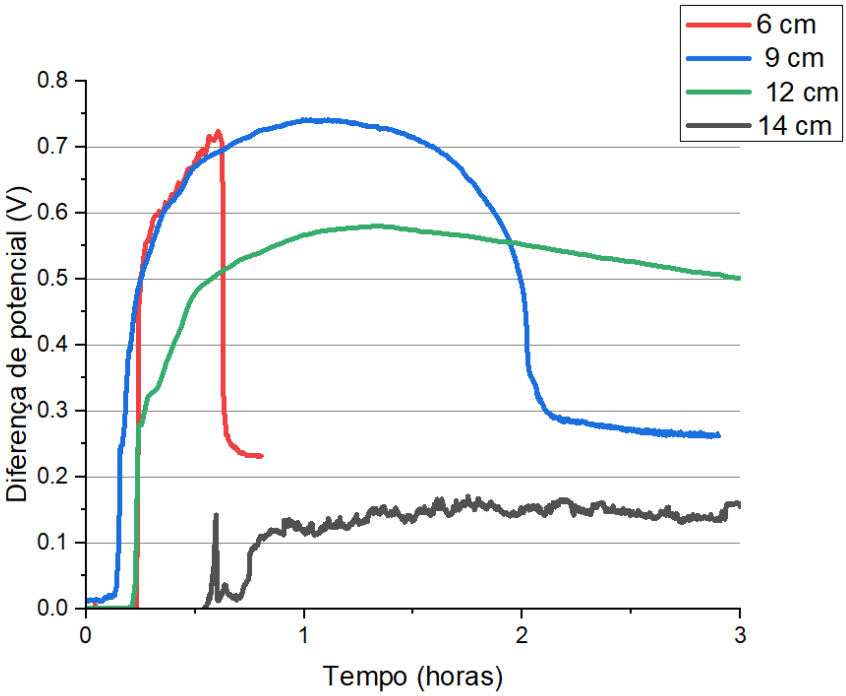


Figura 28 - Comparação de performance entre diferentes comprimentos do fio.

Fazendo uma análise da Figura 28, é notório que a altura do fio tem uma grande influência na performance da membrana. A configuração de 6 cm é caracterizada por uma subida muito rápida da diferença de potencial, tendo um pico de aproximadamente 0,720 V. Este comportamento deve-se ao facto de o fio mais curto conseguir transportar uma quantidade significativa de água num curto espaço de tempo, o que faz com que a interface húmida/seca do dispositivo se aproxime rapidamente da extremidade oposta do fio, onde o crocodilo se encontra. Esta proximidade maximiza a diferença de potencial devido à maior disponibilidade de iões na interface húmida. No entanto, devido à quantidade elevada de água transportada pelo fio, o dispositivo fica totalmente encharcado rapidamente, impossibilitando subsequentemente a diferença de potencial. Isto explica a queda abrupta no potencial logo após o pico, indicando que, apesar de atingir rapidamente

o potencial máximo, a configuração não consegue sustentar a geração de eletricidade por um período prolongado.

Tal como a configuração de 6 cm, a configuração de 9 cm também atinge um pico elevado de potencial, cerca de 0,730 V, mas leva um pouco mais de tempo a atingir este pico. A razão para esta diferença reside no facto de que o fio de 9 cm, sendo ligeiramente mais longo, transporta uma quantidade menor de água em comparação com o fio de 6 cm. Isto faz com que resulte numa capacidade ligeiramente maior de sustentar a produção de eletricidade antes de o dispositivo se tornar completamente encharcado. A diferença de potencial permanece alta por cerca de 2 horas antes de finalmente cair abruptamente, momento em que deixa de existir uma interface húmida/seca já que o dispositivo fica totalmente encharcado. As configurações de 6 cm e 9 cm são as que alcançam os picos de potencial mais elevados porque a interface húmida/seca se aproxima mais da extremidade oposta do dispositivo. Quanto mais próxima esta interface estiver do crocodilo da extremidade oposta, maior será a diferença de potencial alcançada.

Na configuração de 12 cm, observa-se uma subida mais gradual da diferença de potencial e é capaz de atingir um pico muito próximo dos 0,6 V. Em comparação com os fios de 6 e 9 cm, a quantidade de água transportada é inferior. Isto faz com que a ascensão da diferença de potencial seja mais lenta. Este comportamento permite que o dispositivo evite o encharcamento completo, possibilitando a manutenção de um plateau acima dos 0,500 V por um período prolongado. A configuração de 12 cm mostra uma maior capacidade de sustentar a produção de eletricidade de forma estável por várias horas, sem a queda abrupta observada nas configurações mais curtas.

A configuração de 14 cm apresenta a subida mais lenta e atinge o menor plateau, aproximadamente 0,15 V, em quase 1 hora. Este comportamento pode ser atribuído ao comprimento excessivo do fio, que limita a quantidade de água transportada. Apesar de ter a capacidade de formar uma interface húmida/seca constante, esta fica muito longe da extremidade oposta, resultando numa diferença de potencial bastante reduzida. Embora esta configuração ofereça uma estabilidade relativa ao longo do tempo, a sua diferença de potencial baixa que é gerada limita severamente a sua performance.

Enquanto as configurações de 6 cm e 9 cm oferecem picos elevados, estes possuem limitações significativas em termos de duração devido ao rápido encharcamento do dispositivo. Por outro lado, a configuração de 12 cm proporciona uma excelente combinação de estabilidade prolongada e diferença de potencial gerada, sem sofrer de encharcamento, o que permite a manutenção da diferença de potencial por várias horas. Assim, entre as opções analisadas, o fio de 12 cm destaca-se como a melhor escolha, oferecendo um equilíbrio ideal entre potencial gerado e duração de plateau.

4.4 WEIG de geração continua de energia

Os resultados revelaram um desempenho superior ao inicialmente previsto na implementação da geração contínua do dispositivo, validando as escolhas de geometrias otimizadas ao longo da tese. A tinta à base de biorresíduos de casca de ovo comprovou sua eficácia, conforme esperado, devido às suas propriedades eletroquímicas e características, como potencial zeta, presença de grupos funcionais e porosidade, conforme discutido no Capítulo 2 No dispositivo de geração contínua desenvolvido, a geometria horizontal destacou-se como a configuração mais eficiente, garantindo um plateau de potencial elevado e estável ao longo do tempo. Além disso, o comprimento de fio de 12 cm provou ser ideal para equilibrar o transporte de água e a manutenção da diferença de potencial, possibilitando uma produção contínua e sustentada. Estes fatores combinados resultaram em um desenho final que maximiza a performance do dispositivo.

4.4.1 Geração de energia

Com base nas características ideais identificadas nos testes anteriores, que recomendaram o uso de tinta à base de biorresíduos, uma geometria horizontal, e um comprimento de fio de 12 cm, foram iniciados novos testes para avaliar o desempenho otimizado do dispositivo.

Na Figura 29 temos a fase inicial, as primeiras 4 h, de produção de energia por parte do dispositivo.

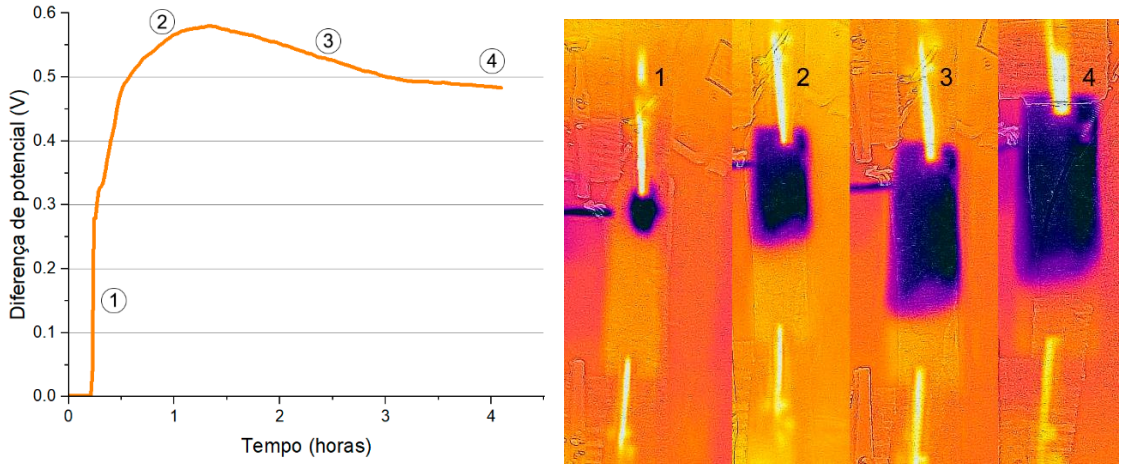


Figura 29 - Dispositivo de geração contínua nas primeiras 4 h.

Nos primeiros minutos, a diferença de potencial apresenta uma subida acentuada, que começa em 0 V e rapidamente atinge cerca de 0,5 V, chegando até a um pico próximo dos 0,600 V. Esta fase de subida rápida deve-se ao facto de a água estar a chegar ao dispositivo, tal como se observa quando comparamos o momento 1 do gráfico com as imagens de infravermelho. Depois desse momento, dá-se o momento de formação do plateau, que vai fazer com que o dispositivo se estabilize em torno dos 0,500 V. Através das imagens de infravermelho é possível observar a evolução da água ao longo das 4 h até que se estabiliza a interface húmida/seca na última imagem. Ao fim de 24 h é possível observar o plateau constante por valores a rondar os 0,500 V (Figura 30).

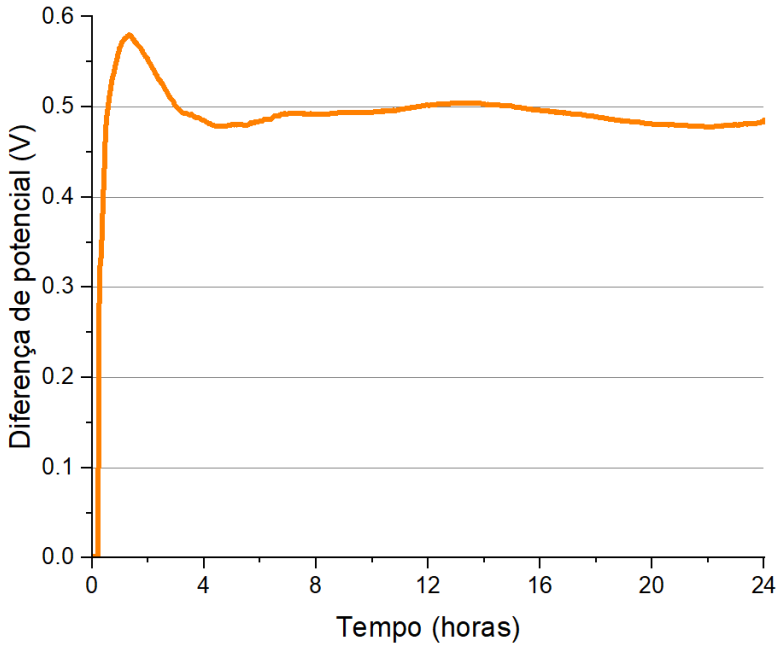


Figura 30 - Dispositivo de geração contínua nas primeiras 24 h.

E ainda possível destacar a formação da interface húmida/seca pela acumulação de sal no dispositivo, tal como se observa na Figura 31.



Figura 31 - Dispositivo nas primeiras 24 h.

Ao analisar a Figura 32, observa-se que, de forma notável, nos primeiros 15 dias de operação, a diferença de potencial manteve-se consistentemente estável, oscilando entre 0,45 V e 0,55 V. Este resultado é particularmente significativo para dispositivos WEIG, pois demonstra a viabilidade de manter um equilíbrio duradouro na interface húmida/seca através de um fornecimento contínuo de água via tecido de algodão. A capacidade de sustentar esse nível de estabilidade ao longo de um período tão prolongado não apenas valida todas as escolhas de geometria feitas ao longo desta dissertação, mas também é crucial para a aplicação de WEIGs em sistemas de dessalinização sustentáveis, onde a confiabilidade e a continuidade de operação são essenciais.

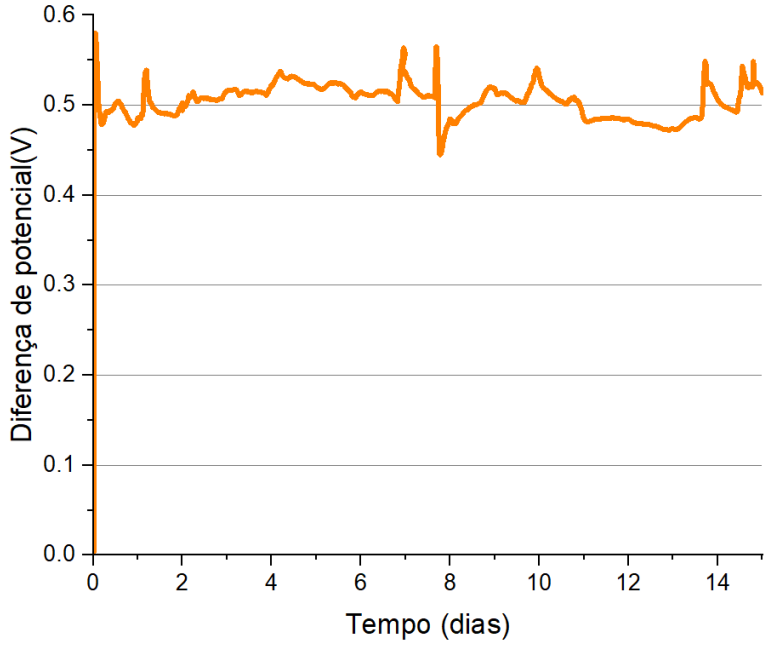


Figura 32 - Dispositivo de geração continua nos primeiros 15 dias.

No entanto, ao 15º dia, ocorre uma mudança significativa nas condições de operação do dispositivo. O fornecimento de água ao sistema foi interrompido, não porque o tecido de algodão tenha deixado de absorver água, mas porque a membrana porosa se tornou completamente hidrofóbica devido à quantidade de sal presente no dispositivo. Como é possível observar na Figura 33, usando imagens de infravermelhos, a interface húmida/seca deixou de existir.

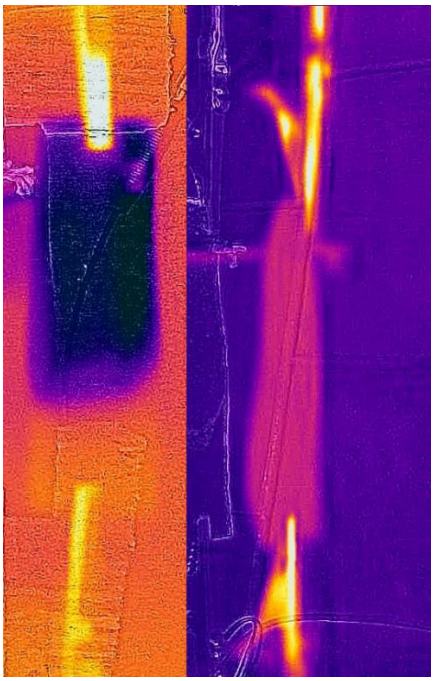


Figura 33 - Comparação da interfase húmida/seca entre o dia 1 (à esquerda) e 15 (à direita).

Um fenómeno adicional foi observado: o dispositivo continuou a gerar energia após o 15º dia, mesmo após a interrupção do fornecimento de água, como evidenciado na Figura 34. Este comportamento pode ser atribuído à presença de iões na membrana, resultante da sua saturação de sal. Este sal retido no dispositivo pode criar uma diferença de concentração de iões entre diferentes partes da membrana. Mesmo sem a presença de uma interface húmida/seca ativa, a diferença de concentração explica a continuidade da geração de energia.

Situações semelhantes são observadas em sistemas que exploram gradientes de salinidade para gerar energia, como as células de concentração e as tecnologias conhecidas como "blue energy" ou energia osmótica. Nestes sistemas, as diferenças de potencial entre água doce e água salgada criam forças de difusão que geram correntes elétricas através de membranas semipermeáveis. Por exemplo, num trabalho publicado foi analisada a extração de energia a partir de gradientes salinos entre água doce e água do mar, utilizando membranas seletivas para iões, como uma fonte renovável de eletricidade [50]. Sistemas baseados em gradientes de concentração iónica podem ser otimizados para a colheita de energia em várias aplicações [51].

Além disso, exemplos em suportes secos também ilustram este tipo de comportamento. A presença de sal em materiais porosos secos pode gerar uma diferença de potencial através da criação de gradientes de concentração iónica, mesmo na ausência de água em estado líquido [52]. Este fenómeno, observado em condições de elevada saturação salina, sugere que a difusão de iões em suportes secos pode ser suficiente para gerar uma corrente residual por longos períodos.

Estas situações refletem o comportamento observado no presente estudo, onde o dispositivo parece explorar diferenças de concentração iónica, resultantes da retenção de sal, para prolongar a geração de energia, mesmo após a cessação do fornecimento de água.

Este resultado abre novas perspetivas de investigação, que ultrapassam o âmbito desta dissertação, mas que são aqui verificadas pela primeira vez. A possibilidade de gerar energia devido à assimetria de concentração de sal e à eventual presença de diferentes concentrações iónicas e/ou características de hidrofilicidade requer uma investigação mais aprofundada. Embora esta descoberta possa não ser diretamente aplicável a dispositivos de dessalinização, constitui um resultado importante neste estudo.

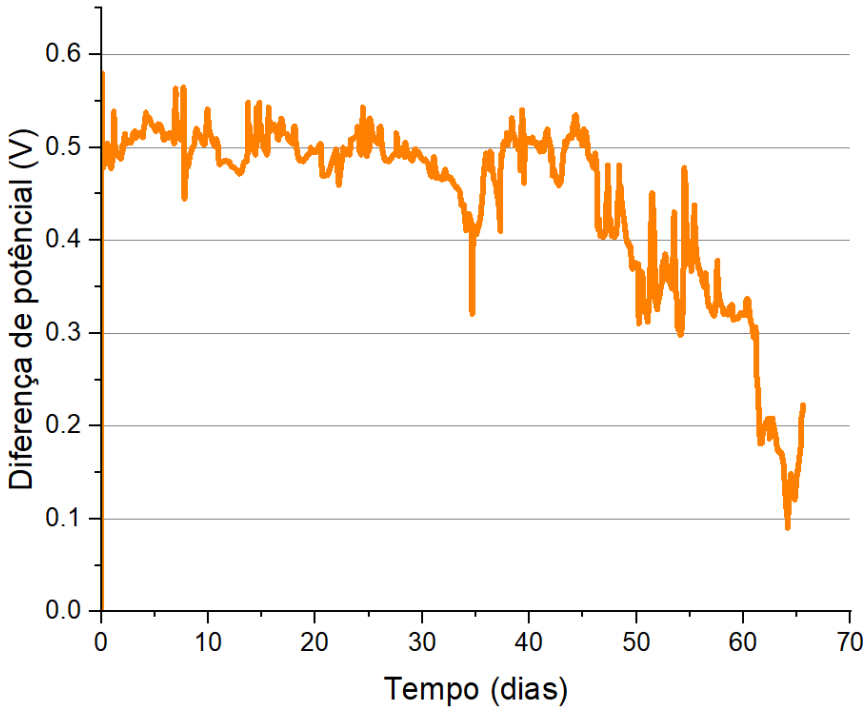


Figura 34 - Ensaio de geração contínua.

Apesar desta interrupção crítica no fornecimento de água à membrana, a Figura 34 revela que o dispositivo continuou a operar sem água. A partir desse ponto, o comportamento da diferença de potencial muda: começa a existir uma tendência de declínio, com oscilações mais acentuadas e uma redução gradual na eficiência do dispositivo. Após notáveis 30 dias de geração contínua, o gráfico revela que a diferença de potencial começa a diminuir de forma mais acentuada. Observam-se flutuações maiores, com períodos de maior instabilidade, e uma descida significativa após os 40 dias. Esta tendência sugere que, sem o fornecimento contínuo de água para a membrana, a capacidade de gerar energia, vai sendo gradualmente comprometida.

À medida que o tempo avança para além dos 60 dias, o gráfico mostra uma queda drástica na diferença de potencial, que se aproxima de valores em torno de 0,2 V. Esta redução acentuada sugere que o sistema estava a falhar ou a aproximar-se de um ponto crítico em que já não conseguia mais gerar energia de forma eficiente. Um dos fatores que pode ter tido influência neste resultado é a degradação da membrana. A estrutura da membrana pode ter sofrido degradação ao longo do tempo devido à exposição prolongada a altos níveis de salinidade. Contudo, mais estudos são necessários. Uma sugestão para trabalhos futuros é lavar a membrana após ca. 30 dias e reutilizar essa membrana num novo ensaio prolongado.

4.4.2 Geração de sal

Neste capítulo, será explorado o processo de geração de sal como um subproduto do dispositivo de geração de energia desenvolvido. Este dispositivo, além de produzir energia de forma eficiente, possui a capacidade única de capturar o sal presente na água através do processo de evaporação. À medida que a água evapora, o sal é retido no sistema. A análise da quantidade de sal recolhido será central nesta secção, com o intuito de otimizar o processo e avaliar as suas possíveis aplicações industriais, demonstrando assim a relevância desta abordagem inovadora para a recuperação sustentável de recursos minerais.

Durante o tempo deste teste de geração, foram consumidos 63 mL de água contendo uma concentração de 35 g/L de sal, resultando na produção de água limpa e na recuperação de 1,97 g de sal. Este valor corresponde a uma impressionante taxa de recuperação de 89,4% de todo o sal inicialmente presente em solução, demonstrando a eficácia do dispositivo tanto na geração de energia quanto na extração eficiente de sal, sendo possível ver as diferenças entre o início e o fim das medições na Figura 35.



Figura 35 - Acumulação de sal entre o primeiro e último dia de medição.

Ao analisar os dados obtidos e redimensioná-los para uma escala industrial, verificou-se que a recuperação de sal alcançou 0,997 kg/m^2. Este desempenho supera significativamente os valores documentados em estudos anteriores, nos quais a recuperação foi de apenas 0,306 kg/m^2 [8]. Em comparação, os processos mais comuns de recuperação de sal, como a evaporação solar em salinas, apresentam uma recuperação média que varia entre 0,20 e 0,50 kg/m^2, dependendo das condições ambientais e da concentração de sal na água [53]. Estes métodos, embora amplamente utilizados devido ao baixo custo operacional, são menos eficientes em termos de taxa de recuperação de sal por unidade de área.

Processos industriais como a evaporação térmica em múltiplos efeitos (MED) conseguem recuperar até cerca de 0,80 kg/m^2, mas requerem elevados consumos de energia térmica, o que os torna menos eficientes do ponto de vista energético

[54]. Em contraste, a abordagem utilizada neste estudo não só aumenta a eficiência da recuperação de sal, mas também permite a geração simultânea de energia elétrica, oferecendo uma vantagem significativa em relação aos métodos tradicionais.

Além disso, a integração de tecnologias sustentáveis de recuperação de sal é essencial para enfrentar os desafios crescentes de escassez de água e energia [55]. A melhoria na taxa de recuperação de sal, aliada à geração de energia, posiciona este método como uma solução promissora para aplicações industriais futuras.

Portanto, o dispositivo apresentou melhorias substanciais quando comparado ao estudo de base utilizado. Houve um aumento expressivo na quantidade total de sal gerado, a percentagem de recuperação de sal também mostrou uma melhoria notável, indicando um uso mais eficaz dos recursos disponíveis. Por fim, a geração de sal por metro quadrado superou largamente os resultados do estudo anterior, destacando o dispositivo como uma solução superior e mais produtiva para a extração de sal, mantendo ainda assim uma produção elétrica elevada e constante. Estes resultados destacam a eficiência e potencial do sistema desenvolvido, superando as expectativas estabelecidas por trabalhos anteriores na área.

4.5 Efeito da salinidade

Após terem sido realizados os ensaios através dos quais foram obtidos bons resultados no que toca tanto à produção de energia como à geração de sal, surgiu a necessidade de investigar se a variação da salinidade da água que alimenta o dispositivo teria influência na eficiência do processo de geração de energia. Para tal, foram conduzidos novos testes experimentais, utilizando água com diferentes concentrações de sal.

Os testes foram realizados nas mesmas condições, sendo o único fator diferencial a salinidade da água. A água usada como controlo foi a de 35 g/L já que foi a utilizada durante toda a atividade experimental anterior e estes resultados

foram comparados com os estudos onde se utilizou uma água de concentração 15 g/L e outra de 60 g/L (Figura 37).

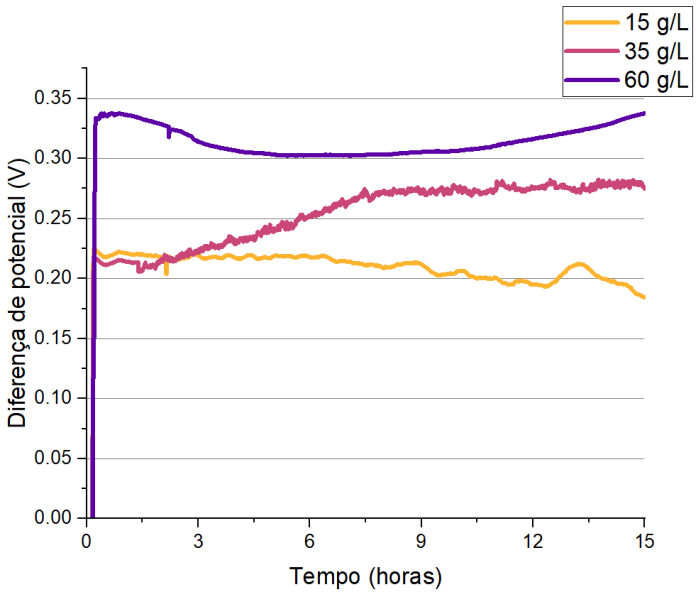


Figura 36 - Produção de energia por águas com diferentes salinidades.

Verificou-se um aumento quase imediato, e sensivelmente ao mesmo tempo, da diferença de potencial nos três ensaios assim que a água entrou em contacto com a membrana (Figura 37). Este incremento na diferença de potencial continua à medida que a água se espalha pela membrana, até alcançar um plateau, que indica uma taxa de evaporação constante. Os ensaios de 35 g/L e de 15 g/L têm um comportamento inicial muito semelhante, mas à medida que a zona húmida aumenta, as diferenças entre si começam a notar-se. Apesar de ambas começarem com uma diferença de potencial em torno dos 0,23 V, à medida que as horas vão passando o dispositivo com a água de 35 g/L apresenta uma tendência de aumento até por volta das 7 h, altura onde estabiliza por volta dos 0,28V. Relativamente ao dispositivo que contem a água com 15 g/L, este demonstra o caminho inverso e vai diminuindo até se estabilizar em valores a rondar os 0,2 V. Um dos fatores que pode ter levado a esta diferença de valores apresentados é a interface húmida/seca formada. Como se verifica na Figura 37, através da acumulação salina, é possível retirar que a interface do dispositivo com água de 35 g/L é muito mais próxima da extremidade oposta quando em comparação com as restantes. O que apresenta melhores resultados em termos de produção de energia é a água com uma salinidade

de 60 g/L. É o que apresenta o maior pico, muito perto dos 0,35 V e o que apresenta o plateau num valor mais elevado, mantendo-se sempre acima dos 0,3 V, valor bastante superior ao apresentado pelos outros dispositivos que utilizam água com menor salinidade.



Figura 37 - Acumulação de sal em dispositivo com água de diferentes salinidades.

Em termos de salinidade retida, as diferenças são visíveis a olho nu, sendo crescente à medida que a salinidade da água aumenta. O dispositivo que continha água com uma concentração de 15 g/L apresenta uma retenção salina reduzida e mais próxima do fio. O de 35 g/L tem sal espalhado por todo o dispositivo sendo mais predominante junto da extremidade oposta à qual a água entra em contacto com a membrana. E por último, o dispositivo com a água com a maior concentração de sal foi o que, naturalmente, reteve mais sal. É possível observar na Figura 38 grandes pedras de sal que foram formadas sobretudo nas extremidades laterais, resultantes da forma radial com que a água evapora da membrana.

Conclui-se então que a salinidade da água exerce uma influência substancial na geração de energia, evidenciada pela variação da diferença de potencial ao longo do tempo. Estes resultados sugerem que, em sistemas de geração de energia por

evaporação, a utilização de água com maior salinidade pode significar um aumento da produção energética, destacando a importância de considerar a concentração salina como um fator determinante no desempenho destes sistemas.

5. Conclusão

A escassez de água potável, agravada pelo crescimento populacional, e a crescente procura por energia são desafios cruciais que a humanidade enfrenta atualmente. Embora a água cubra 71% da superfície terrestre, a utilização do seu potencial energético ainda é limitada. Recentemente, novas formas de obter energia a partir de fontes sustentáveis têm sido estudadas, com os dispositivos hidrovoltaicos a emergirem como uma solução promissora. Os geradores induzidos pela evaporação da água (WEIGs) destacam-se por aproveitarem o processo de evaporação para gerar eletricidade, recorrendo a materiais nanoestruturados à base de carbono. Embora estes dispositivos sejam projetados exclusivamente para a geração de energia, o objetivo deste trabalho é explorar o seu potencial para operar com água do mar e, futuramente, integrá-los em sistemas de dessalinização sustentável.

Desenvolver um sistema que gere energia de forma contínua através da evaporação de água do mar, com a sua concentração natural de salinidade, e que possa ser incorporado num processo de dessalinização sustentável é um objetivo ambicioso. Contudo, este estudo demonstrou que tal integração é possível. Ao longo do trabalho, os WEIGs foram otimizados, com foco na maximização da eficiência da geração contínua de eletricidade, utilizando carvão ativado derivado de cascas de ovo como material precursor, uma solução sustentável.

Os resultados demonstraram que o carvão ativado de casca de ovo se revelou uma alternativa superior ao *carbon black*, resultando numa maior eficiência na geração de energia. A tinta composta por carvão ativado de casca de ovo produziu uma diferença de potencial estável de aproximadamente 0,500 V por cerca de 40 dias. A configuração de geração contínua mostrou-se mais robusta que o método por gota, com o fio de algodão a garantir um fornecimento controlado de água sem encharcar o sistema.

A influência da salinidade também foi estudada, mostrando que uma concentração de sal de 60 g/L resultou numa maior geração de energia. Além disso, o dispositivo foi capaz de recuperar 89,4% do sal presente na solução inicial,

demonstrando o seu elevado desempenho na recuperação de sal e geração de energia.

No contexto de dessalinização, embora o dispositivo tenha sido projetado apenas para a geração de energia, os resultados obtidos apontam para a sua futura integração num sistema de dessalinização sustentável, permitindo a geração simultânea de energia e a recuperação de água potável.

Esta dissertação contribui significativamente para o avanço do conhecimento na área da geração de energia por evaporação e dessalinização. A combinação de materiais sustentáveis, como o carvão ativado de casca de ovo, com um design otimizado do dispositivo, resultou em melhorias substanciais na eficiência dos WEIGs. Estes resultados são promissores para o desenvolvimento de sistemas integrados de geração de energia e dessalinização, fornecendo soluções sustentáveis e eficientes.

6. Trabalho futuro

O tempo limitado para a realização desta dissertação impediu a exploração de outros fatores que podem influenciar significativamente o desempenho dos WEIGs. Contudo, este trabalho estabelece uma base sólida e delineia direções promissoras para pesquisas futuras, que poderão aprofundar o estudo de variáveis adicionais e aprimorar ainda mais a eficiência desses dispositivos.

O objetivo futuro deste trabalho seria integrar este dispositivo num processo completo de dessalinização. Embora a geração de energia e a recuperação de sal por si só representem uma integração importante de dois fenómenos essenciais, o objetivo máximo seria combinar todos os processos, incluindo o aproveitamento de água potável de forma sustentável. Este tipo de sistema permitiria uma abordagem nunca antes implementada, onde a evaporação da água resultaria não apenas na geração de energia e recuperação de sal, mas também na recuperação de água doce. Durante o processo, os sais permaneceriam retidos no dispositivo, enquanto a água evaporada seria recolhida como água potável. Um sistema deste tipo poderia ser inspirado em métodos de dessalinização por evaporação solar ou destilação solar [14], adaptando-os para trabalhar em conjunto com a geração de energia, otimizando assim a sustentabilidade e a eficiência do processo.

Conforme ilustrado na Figura 38, o sistema de destilação solar assemelha-se a uma estufa, com uma cobertura em vidro ou plástico transparente que permite a incidência de radiação solar. Esta radiação é convertida em energia térmica, criando um efeito estufa que provoca a evaporação da água salgada contida no dispositivo. O vapor de água, ao entrar em contato com a cobertura, que possui uma temperatura inferior, condensa. A cobertura, projetada com uma forma triangular, permite que a água condensada escorra, pela ação da gravidade, para os coletores situados nas extremidades inferiores da estrutura.

A implementação deste método agregaria uma vantagem adicional a estes dispositivos, além da geração contínua de energia de forma sustentável, permitindo também a recuperação de água doce para usos futuros. Este aprimoramento não

apenas aumentaria a eficiência do sistema, mas também ampliaria sua aplicabilidade em contextos de gestão de recursos hídricos.

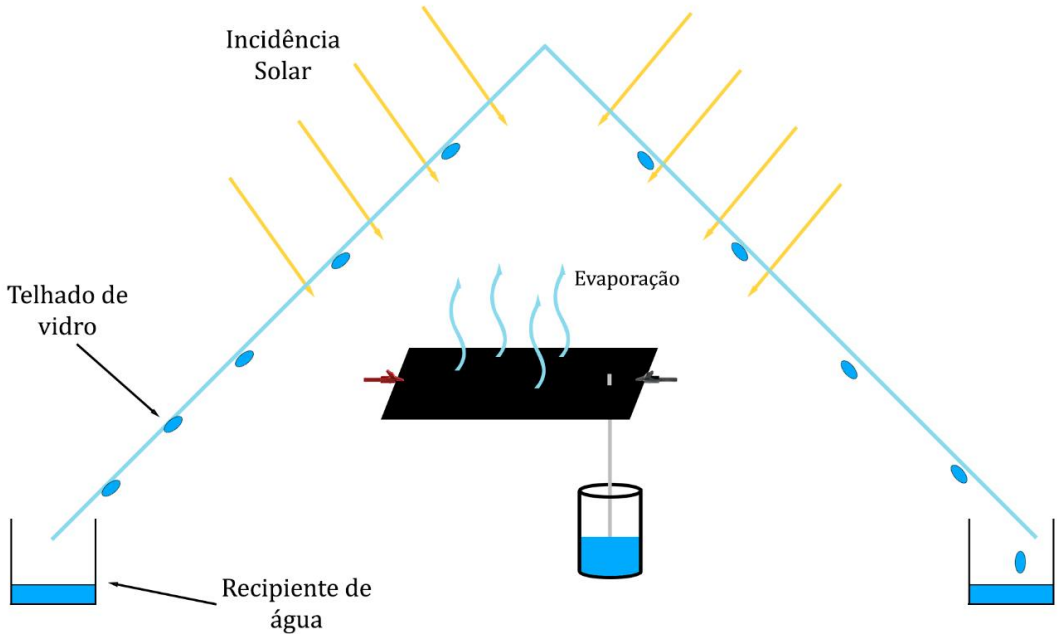


Figura 38 - Esquema de destilação solar

7. Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

7.1 Contextualização

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) foram adotados pelas Nações Unidas em 2015 como um apelo global à ação para erradicar a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima, e garantir que as pessoas em todo o mundo possam desfrutar de paz e prosperidade até 2030. Estes objetivos são parte integrante da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, um plano abrangente que visa equilibrar as três dimensões do desenvolvimento sustentável: económica, social e ambiental.

Os ODS consistem em 17 objetivos interligados que abordam os desafios mais urgentes da humanidade. Entre eles estão metas para acabar com a fome, promover a educação de qualidade, assegurar o acesso à água potável, promover a igualdade de género, combater as alterações climáticas, entre outros. Cada ODS é acompanhado por metas específicas e indicadores de desempenho que permitem medir o progresso em direção a esses objetivos globais [56].



Figura 39 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável [56].

7.2 Contributo da Dissertação para os ODS

A presente dissertação, focado em tecnologias de geração de energia a partir da evaporação da água e de dessalinização, contribui diretamente para três Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, que se encontram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Contributo da dissertação para os ODS.

ODS	Meta	Contribuição	Indicadores de desempenho e métricas
6 – Água Potável e Saneamento	6.4. Aumentar a eficiência do uso da água em todos os setores e garantir a sustentabilidade da retirada e do abastecimento de água potável	Desenvolvimento de tecnologias de dessalinização e recuperação de água que aumentam a disponibilidade de água potável	Indicador 6.4.1: Mudança no uso eficiente da água (m^3/unidade de PIB)
7 – Energia Acessível e Limpa	7.2. Aumentar substancialmente a participação de energias renováveis no mix energético global	Desenvolvimento de geradores na interface água-energia (WEIGs), contribuindo para a produção de energia renovável	Indicador 7.2.1: Percentagem de energias renováveis no consumo final total de energia
9 – Indústria, Inovação e Infraestruturas	9.4. Modernizar infraestruturas e tornar as indústrias mais sustentáveis, com maior eficiência de recursos	Desenvolvimento de tecnologias inovadoras de membranas e otimização para a gestão de energia e água	Indicador 9.4.1: Emissões de CO_2 por unidade de valor acrescentado

8. Referências

[1] Max Roser and Hannah Ritchie, “How has world population growth changed over time?,” *Our World in Data*, 2023, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/population-growth-over-time

[2] Our World in Data, “Primary energy consumption from fossil fuels, nuclear and renewables, World.” Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/grapher/sub-energy-fossil-renewables-nuclear

[3] United States Geological Survey, “Where is Earth’s Water?” Accessed: Apr. 18, 2024. [Online]. Available: https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/where-earths-water

[4] Nações Unidas, “46% da população global vive sem acesso a saneamento básico,” *ONU News*, Mar. 2023, Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: https://news.un.org/pt/story/2023/03/1811712

[5] E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, and S. mu Kang, “The state of desalination and brine production: A global outlook,” Mar. 20, 2019, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076.

[6] Hannah Ritchie, “How have the world’s energy sources changed over the last two centuries?,” *Our World in Data*, 2021, Accessed: May 19, 2024. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/global-energy-200-year

[7] G. Xue *et al.*, “Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials,” *Nat Nanotechnol*, vol. 12, no. 4, pp. 317–321, May 2017, doi: 10.1038/nnano.2016.300.

[8] Y. Li *et al.*, “Spontaneous and sustainable multifunctional transpiration generator for simultaneous harvesting of electricity, freshwater and salt,” *Appl Energy*, vol. 341, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.121110.

[9] National Oceanic and Atmospheric Administration, “Sea Water.” Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: https://www.noaa.gov/jetstream/ocean/sea-water

[10] R. Clayton, “Review of Current Knowledge Desalination for Water Supply Cover page image © Thames Water Utilities Ltd. Review of Current Knowledge,” 2015.

[11] V. G. Gude, “Energy Storage for Desalination,” in *Renewable Energy Powered Desalination Handbook: Application and Thermodynamics*, Elsevier Inc., 2018, pp. 377–414. doi: 10.1016/B978-0-12-815244-7.00010-6.

[12] Petrochem, “O que faz e como funciona uma osmose inversa.” Accessed: Sep. 11, 2024. [Online]. Available: https://www.petrochem.pt/pt/area-de-negocio/tratamento-de-aguas/equipamentos/filtracao/osmose-inversa/o-que-faz-e-como-funciona-uma-osmose-inversa.html

[13] Susana Sofia Marques Gaio, “Produção de água potável por dessalinização: tecnologias, mercado e análise de viabilidade económica,” 2016.

[14] H. Quirino and S. Mariano, “ESTUDO DE SISTEMA DE PRODUÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL ATRAVÉS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO SOLAR-CABO VERDE,” 2019.

[15] M. M. M. Ahmed and T. Imae, “Graphene-Based Nanolayers Toward Energy Storage Device,” in *Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry*, Elsevier Inc., 2017, pp. 353–389. doi: 10.1016/B978-0-444-63739-0.00010-4.

[16] Ø. G. Martinsen and A. Heiskanen, “Electrodes,” in *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*, Elsevier, 2023, pp. 175–248. doi: 10.1016/B978-0-12-819107-1.00005-4.

[17] D. L. Oatley-Radcliffe, N. Aljohani, P. M. Williams, and N. Hilal, “Electrokinetic Phenomena for Membrane Charge,” in *Membrane Characterization*, Elsevier Inc., 2017, pp. 405–422. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00018-8.

[18] Daozhi Shen *et al.*, “Moisture-Enabled Electricity Generation: From Physics and Materials to Self-Powered Applications,” Nov. 2020, Accessed: Aug. 27, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adma.202003722

[19] P. Soares, “Electrical energy generation through water evaporation using porous membranes,” 2023.

[20] S. Jiao *et al.*, “Emerging hydrovoltaic technology based on carbon black and porous carbon materials: A mini review,” Jun. 30, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.carbon.2022.03.047.

[21] L. Bian, J. Pan, M. Gao, and Y. Cheng, “Improved energy method and agglomeration influence of carbon nanotubes on polymer composites,” *J Mol Graph Model*, vol. 132, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jmgm.2024.108838.

[22] G. Xue *et al.*, “Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials,” *Nat Nanotechnol*, Jan. 2017.

[23] T. G. Yun, J. Bae, A. Rothschild, and I. D. Kim, “Transpiration Driven Electrokinetic Power Generator,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 11, pp. 12703–12709, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b04375.

[24] K. Jiao *et al.*, “Energy harvesting based on water evaporation-induced electrokinetic streaming potential/current in porous carbonized carrots,” *J Power Sources*, vol. 569, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233007.

[25] S. M. Gim, M. A. Ahmed, V. Thithai, and J. W. Choi, “High-performance moisture-diffusion energy harvester using catalytic activated carbon derived from biomass,” *J Clean Prod*, vol. 379, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134679.

[26] M. Kaur and T. Nagao, “Minireview on Solar Desalination and Hydropower Generation by Water Evaporation: Recent Challenges and Perspectives in Materials Science,” Oct. 06, 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c02576.

[27] H. Feng *et al.*, “Hierarchical structured carbon derived from bagasse wastes: A simple and efficient synthesis route and its improved electrochemical properties for high-performance supercapacitors,” *J Power Sources*, vol. 302, pp. 164–173, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.063.

[28] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, and M.-J. Wang, *Carbon black : science and technology*. Dekker, 1993.

[29] “Characterization Methods: Basic Factors,” 2014.

[30] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” Jul. 2010. doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.

[31] D. Beloin-Saint-Pierre, “The pursuit of more sustainable production techniques and uses for graphene-based materials,” Dec. 16, 2022, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.oneear.2022.11.010.

[32] C. Jia *et al.*, “Graphene environmental footprint greatly reduced when derived from biomass waste via flash Joule heating,” *One Earth*, vol. 5, no. 12, pp. 1394–1403, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.oneear.2022.11.006.

[33] M. Danish and T. Ahmad, “A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application,” May 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2018.02.003.

[34] A. Shehzad, M. J. K. Bashir, S. Sethupathi, and J. W. Lim, “An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon,” Nov. 01, 2015, *Institution of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.psep.2015.09.005.

[35] S. K. Chang and Z. Zainal, “Activated carbon for supercapacitors,” in *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 309–334. doi: 10.1016/B978-0-12-815757-2.00012-7.

[36] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, “Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam,” *Biomass Bioenergy*, vol. 115, pp. 64–73, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.

[37] M. J. Quina, M. A. R. Soares, and R. Quinta-Ferreira, “Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 123, pp. 176–186, 2017, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.09.027.

[38] A. Catarina Henriques Figueira Orientador Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Júri, V. Professor Doutor Maria Teresa Freire Vieira, and O. Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira, “Aproveitamento de Casca de Ovo para Aplicações Industriais.”

[39] L. Wang, W. Zhang, and Y. Deng, “Advances and Challenges for Hydrovoltaic Intelligence,” Aug. 08, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsnano.3c02043.

[40] C. Guo, W. Guo, Y. Zhou, T. Huang, and P. Zhang, “Evaporative wicking in thin porous media,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 216, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124536.

[41] Z. Liu *et al.*, “Liquid wicking behavior in paper-like materials: mathematical models and their emerging biomedical applications,” *Microfluid Nanofluidics*, vol. 22, no. 11, Nov. 2018, doi: 10.1007/s10404-018-2151-4.

[42] L. Fei, D. Derome, and J. Carmeliet, “Pore-scale study on the effect of heterogeneity on evaporation in porous media,” *J Fluid Mech*, vol. 983, Mar. 2024, doi: 10.1017/jfm.2024.138.

[43] K. Mosthaf, “Modeling and analysis of coupled porous-medium and free flow with application to evaporation processes.” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/262562360

[44] D. Sun, M. O. R. Siddiqui, and K. Iqbal, “Specialty testing techniques for smart textiles,” in *Smart Textile Coatings and Laminates*, Elsevier, 2018, pp. 99–116. doi: 10.1016/B978-0-08-102428-7.00004-3.

[45] R. Usamentiaga, P. Venegas, J. Guerediaga, L. Vega, J. Molleda, and F. G. Bulnes, “Infrared thermography for temperature measurement and non-destructive testing,” Jul. 10, 2014, *MDPI AG*. doi: 10.3390/s140712305.

[46] Teledyne Flir, “Pro-Grade Thermal Camera for Smartphones FLIR ONE® Pro.” Accessed: Aug. 21, 2024. [Online]. Available: https://www.flir.eu/products/flir-one-pro/

[47] Rita Carvalho Veloso, “Novel nanomaterials with high solar reflectance for energy efficient envelope system,” Porto, 2024.

[48] Y. R. Herrero, K. L. Camas, and A. Ullah, “Characterization of biobased materials,” in *Advanced Applications of Biobased Materials: Food, Biomedical, and Environmental Applications*, Elsevier, 2023, pp. 111–143. doi: 10.1016/B978-0-323-91677-6.00005-2.

[49] Y. Nakama, “Surfactants,” in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, Elsevier Inc., 2017, pp. 231–244. doi: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X.

[50] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, “Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system,” *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 15, pp. 5785–5790, Aug. 2008, doi: 10.1021/es8004317.

[51] I. M. Griffiths, A. Kumar, and P. S. Stewart, “Designing asymmetric multilayered membrane filters with improved performance,” *J Memb Sci*, vol. 511, pp. 108–118, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.02.028.

[52] C. Han, X. Xie, and Z. Zhang, “Ion-Driven Charge Generation in Dry Porous Media with High Salt Concentrations,” *Nat Commun*, 2018.

[53] A. Ghassemi and S. Costa, “Evaporation Ponds for Brine Disposal and Salt Production,” 2017.

[54] S. A. Kalogirou, “Seawater desalination using renewable energy sources,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 31, no. 3, pp. 242–281, 2005, doi: 10.1016/j.pecs.2005.03.001.

[55] D. Seckler, R. Barker, and U. Amarasinghe, “Water Scarcity in the Twenty-First Century,” *Int J Water Resour Dev*, 1999.

[56] BCSD Portugal, “Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.” Accessed: Sep. 14, 2024. [Online]. Available: https://ods.pt/ods/