

Jaqueline de Oliveira Brotto

**ELETRODOS BIOMÓRFICOS PARA DESSALINIZAÇÃO  
EMPREGADOS NA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares.

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo.

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Brotto, Jaqueline de Oliveira

Eletrodos biomórficos para dessalinização empregados na deionização capacitiva / Jaqueline de Oliveira Brotto; orientadora, Cíntia Soares; coorientador, Carlos Renato Rambo. - Florianópolis, SC, 2017.

96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Deionização Capacitiva. 3. Dessalinização. 4. Eletrodos biomórficos. I. Soares, Cíntia. II. Rambo, Carlos Renato. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Eletrodos biomórficos para dessalinização empregados na deionização capacitiva.

Jaqueline de Oliveira Brotto

## **ELETRODOS BIOMÓRFICOS PARA DESSALINIZAÇÃO EMPREGADOS NA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 17 de março de 2017.

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Programa

### **Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dachamir Hotza, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Luis Augusto Martins Ruotolo, Dr.  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Marco Di Luccio, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado aos meus pais, José e Ivete, e irmãs, Aline e Nicole.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida a mim concedida e por sempre me guiar durante minha caminhada terrena.

À minha família, meu pai José, minha mãe Ivete e minhas irmãs Aline e Nicole, por me amarem incondicionalmente e me incentivarem a alcançar meus objetivos.

Ao meu namorado, Everton Dias do Rosário, pela paciência e apoio, dividindo comigo todo o peso desta trajetória, me dando forças para continuar e me proporcionando felicidade, mesmo nos dias mais difíceis.

Às minhas amigas Andréia de Rossi, Camilla Nickel e Ellen Rodrigues do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que foram minhas companheiras de todas as horas nestes dois anos do curso de mestrado. Essas amigas foram fundamentais para que eu chegasse até o fim.

Às minhas amigas Júlia Kessler e Camila Gonçalves, também do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que sempre estiveram comigo em todos os momentos, fosse no ambiente acadêmico ou fora dele.

À minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares, e ao meu coorientador, Dr. Carlos Renato Rambo, por sempre estarem presentes e disponíveis para tirar todas as minhas dúvidas ao longo do andamento desse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) e do Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) que sempre se mostraram dispostos a me ajudar em todos os momentos que precisei. Agradeço também à ótima recepção que tive nesses laboratórios, bem como a companhia de cada um de vocês tanto nos momentos de trabalho quanto nos de descontração.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais (LABMAT), principalmente ao Antônio I. Ramos Filho, pela sua paciência e generosidade para com os horários disponibilizados para que eu pudesse

dar sequência no meu trabalho. Ele foi de suma importância para que esse trabalho fosse realizado.

Aos Laboratórios: Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), local em que realizei minhas pesquisas e desenvolvi muitos de meus estudos, Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE), onde realizei a maioria dos meus ensaios, Laboratório de Materiais (LABMAT), local em que preparei minhas amostras e realizei alguns ensaios, e ao Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), onde realizei algumas caracterizações contidas nesse estudo.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Edevilson Silva, por ser paciente, querido e me atender prontamente sempre que solicitado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por conceder a bolsa de estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PÓSEnq) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PÓSEnq), por complementarem os meus conhecimentos tanto pessoais quanto profissionais. Enfim, obrigada a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.

(São Francisco de Assis)



## RESUMO

A escassez de água potável é um dos problemas que o mundo enfrenta nos dias de hoje. Em busca de soluções para suprir essa carência, vislumbrou-se como uma alternativa promissora a dessalinização da água do mar. Nesse contexto, este trabalho buscou aplicar eletrodos feitos a partir de material natural utilizando a tecnologia de deionização capacitiva para dessalinização. Para realizar os ensaios, utilizou-se o processo em processo passe-simples, eletrodos biomórficos, gravidade como força motriz, tensões aplicadas de 0,8 a 1,2 V e diferentes concentrações de água do mar sintética feita a partir da dissolução do composto NaCl P.A. em água destilada. Como os eletrodos utilizados neste trabalho eram de fontes renováveis, foi necessário caracterizá-los para que, assim, fosse possível analisar a sua eficiência na tecnologia de deionização capacitiva. Foram realizadas cinéticas de eletrossorção para verificar a dessalinização das soluções salinas ao longo do tempo. Os resultados obtidos foram significativos pois, além de utilizar eletrodos provindos de fonte natural, quando comparados a outros estudos, esse trabalho obteve remoções de sal de soluções com concentrações mais altas em relação às utilizadas na literatura. Por fim, o sistema aplicado com eletrodos biomórficos, juntamente com a tecnologia escolhida para utilizar nesse trabalho, se mostrou eficiente no que diz respeito à dessalinização de soluções salinas.

**Palavras-chave:** Dessalinização. Deionização capacitiva. Eletrodos biomórficos.



## ABSTRACT

The shortage of potable water is one of the problems the world faces today. In search of solutions to supply this deficiency, it was visualized as a promising alternative the desalination of the sea water. In this context, this work sought to apply electrodes made from natural material using capacitive deionization technology for desalination. To perform the tests, the process was used in continuous mode, biomorphic electrodes, gravity as the driving force, applied voltages of 0.8 to 1.2 V and different concentrations of synthetic sea water made From the dissolution of the NaCl PA compound in distilled water. As the electrodes used by this work were from renewable sources, it was necessary to characterize them so that their efficiency in capacitive deionization technology could be analyzed. Electrosorption kinetics were performed to verify desalination of the saline solutions over a period of time. The results obtained were significant because in addition to using electrodes from natural sources, when compared to other studies, this work obtained salt removals of higher concentrations than those used in the literature. Finally, the system applied with biomorphic electrodes together with the technology chosen to be used in this work proved efficient with regard to the desalination of saline solutions.

**Keywords:** Desalination. Capacitive deionization. Biomorphic electrodes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de uma célula microbiana para dessalinização, constituída por uma membrana de osmose (FO) e uma membrana de troca de cátions (CEM). .....	31
Figura 2. Sistema EMD para dessalinização (a) esquema do sistema EMD e (b) ilustração da região de depleção .....	36
Figura 3. ICP: ilustração do um sistema composto por um nanocanal e um microcanal que se divide em dois microcanais. ....	38
Figura 4. Esquema ilustrativo da deionização capacitiva.....	39
Figura 5. Deionização capacitiva: passagem de solução por dentro dos poros.....	40
Figura 6. Diferentes modos de operação da deionização capacitiva.....	41
Figura 7. Ratam: (a) planta do ratam; (b) tronco do ratam e (c) corte longitudinal de uma amostra de ratam. ....	49
Figura 8. Ilustração do sistema utilizado nessa pesquisa. ....	55
Figura 9. Sistema em funcionamento. ....	56
Figura 10. MEV vista superior do material biomórfico – corte longitudinal: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização. ....	60
Figura 11. MEV vista superior do material biomórfico– corte longitudinal aproximado: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.....	61
Figura 12. MEV vista lateral do material biomórfico– corte transversal: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.....	63
Figura 13. MEV vista lateral do material biomórfico – corte transversal aproximado: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização .....	64
Figura 14. Espectros de dispersão de energia do material biomórfico (Intensidade (u.a.) <i>versus</i> Energia (keV): (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização. ....	66
Figura 15. Curva I <i>versus</i> T do material biomórfico .....	70
Figura 16. Curva de calibração do condutivímetro. ....	73
Figura 17. Cinéticas de eletrossorção.....	75
Figura 18. Cinéticas de eletrossorção destacadas.....	76
Figura 19. Deionização capacitiva utilizando operação com tensão constante (CV), dessorção em 0 V e processo passe-simples. ....	77
Figura 20. Percentual de sal removido ao longo do tempo. ....	78
Figura 21. Quantidade de sal removido após processo de eletrossorção.....	79



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos diferentes materiais utilizados nos eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC. ....	44
Tabela 2. Resultados da análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) do material biomórfico.....	67
Tabela 3. Dados para o cálculo da densidade volumétrica do eletrodo estudado.....	68
Tabela 4. Densidades volumétricas de alguns eletrodos utilizados na tecnologia de deionização capacitiva. ....	69
Tabela 5. Dados para obter a densidade real do eletrodo estudado. ....	70
Tabela 6. Dados obtidos a partir das cinéticas de eletrossorção.....	79
Tabela 7. Resumo dos diferentes materiais de eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC. ....	82



## LISTA DE SIGLAS

CC	Operação com Corrente Constante
CEM	Membrana de Troca de Cátions / <i>Cation Exchange Membrane</i> /
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Operação com Tensão Constante
DIC	Deionização Capacitiva
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EMD	Dessalinização Mediada Eletroquimicamente / <i>Electrochemically Mediated Desalination</i> /
FO	Membrana de Osmose Direta / <i>Forward Omosis Membrane</i> /
ICP	Polarização de Concentração de Íons / <i>Ion Concentration Polarization</i> /
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada / <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> /
MCDI	Membrana de Deionização Capacitiva
MDC	Células Microbianas para Dessalinização / <i>Microbial Desalination Cell</i> /
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFC	Célula de Combustível Microbiana / <i>Microbial Fuel Cell</i> /
MO	Microscópio Óptico
NF	Nanofiltração
PPC	Composto Pirolisado de Carbono / <i>Pyrolyzed Photoresist Carbon</i> /



## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
A	Área da secção transversal	m <sup>2</sup>
C	Condutividade elétrica	Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
C (t)	Concentração final da solução num determinado tempo	mg L <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração inicial	mg L <sup>-1</sup>
C <sub>f</sub>	Concentração final da solução	mg L <sup>-1</sup>
d	Diâmetro do eletrodo	cm
dt	Variação de tempo	min
E <sub>cel</sub>	Diferença de potencial	V
h	Altura do eletrodo	cm
i	Número que varia de 1 a n	-
I	Corrente elétrica	A
l	Comprimento do material	m
m	Massa	g
m <sub>c</sub>	Teor de carbono contido no material	%
m <sub>e</sub>	Massa do eletrodo	g
m <sub>et</sub>	Soma das massas dos eletrodos	g
n <sub>t</sub>	Número total de medidas	-
q	Remoção específica ou concentração na fase sólida	mg g <sup>-1</sup>
Q	Vazão volumétrica	L min <sup>-1</sup>
q <sub>eq</sub>	Concentração dos íons nos eletrodos no equilíbrio	g g <sup>-1</sup>
q <sub>rem</sub>	Quantidade de íons removidos durante a cinética	g
r	Resistência elétrica	Ω
R <sub>c</sub>	Capacidade total de remoção de íons durante a cinética	adimensional
r <sub>e</sub>	Raio do eletrodo	cm
R <sub>i</sub>	Capacidade total de remoção de íons	adimensional
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação	adimensional
s	Desvio padrão	
t <sub>rup</sub>	Tempo de rupture	min
t <sub>sat</sub>	Tempo de saturação	min
U	Tensão elétrica	V
V <sub>aparente</sub>	Volume aparente da amostra	cm <sup>3</sup>
V <sub>e</sub>	Volume do eletrodo	cm <sup>3</sup>
V <sub>poros</sub>	Volume de poros	cm <sup>3</sup>

$V_{\text{real}}$	Volume real do eletrodo	$\text{cm}^3$
$V_{\text{T}}$	Volume de solução tratada	L
$V_{\text{total}}$	Volume total da amostra	$\text{cm}^3$
$x_i$	Medida i tomada variando $n_t$ vezes	
$\bar{x}$	Média aritmética das medidas	
$\varepsilon$	Porosidade do material	adimensional
$\rho$	Resistividade elétrica	$\Omega \text{ m}$
$\rho_{\text{geométrica}}$	Densidade geométrica	$\text{g cm}^{-3}$
$\rho_{\text{real}}$	Densidade real do eletrodo	$\text{g cm}^{-3}$
1	Medida 1	
2	Medida 2	

---

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	26
1.1.1 Objetivo Geral .....	26
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
2.1 TECNOLOGIAS PARA DESSALINIZAÇÃO .....	29
2.1.1 Células microbianas .....	30
2.1.2 Membranas com nanocompósitos .....	32
2.1.3 Nanofiltração .....	33
2.1.4 Tecnologias eletroquímicas.....	35
2.2 DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA .....	38
2.2.1 Materiais para eletrodos.....	43
2.2.2 Material biomórfico: ratam.....	48
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
3.1 MATERIAL .....	51
3.2 PREPARO DA AMOSTRA.....	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOMÓRFICO .....	52
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.3.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	52
3.3.3 Densidade geométrica .....	52
3.3.4 Picnometria ao He .....	53
3.3.5 Curva Tensão <i>versus</i> Corrente.....	53
3.4 MONTAGEM DO SISTEMA.....	54
3.5 DESSALINIZAÇÃO EM PROCESSO PASSE-SIMPLES .....	55
3.5.1 Testes preliminares .....	56
3.5.2 Cinéticas de eletrossorção.....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOMÓRFICO .....	59
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.1.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	65
4.1.3 Densidade geométrica .....	68
4.1.4 Picnometria ao He .....	69
4.1.5 Curva de Tensão <i>versus</i> Corrente.....	70
4.2 DESSALINIZAÇÃO EM PROCESSO PASSE-SIMPLES .....	71
4.2.1 Testes preliminares .....	71
4.2.2 Cinéticas de eletrossorção.....	74
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>87</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de suma importância para a sobrevivência de inúmeros seres vivos. Atividades como o desenvolvimento agrícola e industrial, a geração de energia nas usinas hidrelétricas, a manutenção de ecossistemas, entre outras, só são possíveis devido à presença da água. Além disso, o funcionamento e a manutenção do corpo humano se dão pela utilização desse recurso natural. Com isso, a escassez de recursos hídricos é, atualmente, um dos problemas mais preocupantes.

Apesar do planeta ser composto em sua maioria por água, a quantidade de água disponível para consumo, ou seja, água doce, é mínima quando comparada com a quantidade de água salobra que existe na Terra, inviável para o consumo. A superfície do planeta é composta por 97% de água salgada e, dos 3% restantes tem-se a maior parte em águas subterrâneas ou glaciais, restando menos de 1% para águas doces, a qual é utilizada para o abastecimento humano (AHMED, LALIA e HASHAIKEH, 2015).

Considerando a industrialização, o crescimento da população, a contaminação de recursos de água doce disponível e as alterações climáticas, está cada vez mais difícil o fornecimento de água potável (GHAFfour, MISSIMER e AMY, 2013). Até 2050, a Organização Mundial de Saúde (OMS) prevê que a falta de água pode afetar até 4 bilhões de pessoas, sem contar os 11% da população mundial que nos dias de hoje já não têm acesso à água potável (AHMED, LALIA e HASHAIKEH, 2015).

Nesse contexto, pesquisadores encontraram no processo de dessalinização da água do mar uma solução para tentar resolver esse problema. Segundo Ghaffour *et al.* (2013), muitos países áridos aumentaram o seu abastecimento de água a partir da água dessalinizada, como é o caso de Catar e Kuwait, que dependem 100% dessa água para suprimentos doméstico e industriais.

Dentre as tecnologias existentes, há aquelas que são mais consagradas, como a osmose reversa, a destilação flash e a destilação por múltiplos efeitos. Porém, uma das grandes desvantagens dessas tecnologias é o alto custo associado à sua operação. Com isso, pesquisadores vêm estudando novas tecnologias visando reduzir custos, bem como a demanda energética para operação.

Uma das técnicas promissoras que possui essas características é a deionização capacitiva, também chamada de eletrossorção. Ela se baseia na atração dos íons contidos na água salina por meio da aplicação de

uma diferença de potencial nos eletrodos. Ou seja, com essa diferença de potencial forma-se uma dupla camada elétrica na parede dos eletrodos, fazendo com que os íons se movam até essa superfície, diminuindo, assim, a concentração de sal na solução. Ao se remover o potencial elétrico aplicado, os íons voltam para a solução, obtendo-se assim, uma regeneração dos eletrodos.

A grande vantagem dessa tecnologia é o baixo consumo energético para a operação, visto que, necessita-se de baixas tensões aplicadas para gerar a diferença de potencial. O ponto chave da tecnologia de eletrossorção está na escolha do material utilizado para fabricação dos eletrodos. Eles devem possuir algumas características, como elevada condutividade, para que o potencial elétrico seja aplicado de forma satisfatória, e elevada porosidade, para que haja um armazenamento dos íons contidos na solução salina.

Além disso, a sustentabilidade ambiental é um assunto muito discutido nos dias atuais, a qual tem por finalidade sustentar, apoiar e conservar o meio ambiente. Com isso, pesquisadores estão buscando estudar e utilizar materiais de origem natural como matéria-prima ou como aplicação direta em tecnologias. A importância da utilização desses materiais se dá devido sua fonte renovável. Desta forma, esse trabalho tem o intuito de contribuir no que diz respeito à aplicação de eletrodo provindo de fonte natural utilizando a tecnologia de deionização capacitiva para dessalinização de soluções salinas.

Nesse contexto, esta dissertação de mestrado é composta por seis capítulos: no Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito da dessalinização da água do mar; no Capítulo 3 são descritos os materiais e equipamentos que foram utilizados neste trabalho, além da metodologia que foi empregada no preparo das amostras e na determinação dos dados; no Capítulo 4, são descritos e discutidos os resultados obtidos; no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e no Capítulo 6, as sugestões para os trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é verificar a possibilidade de utilização de eletrodos biomórficos na dessalinização de uma solução salina empregando a técnica da deionização capacitiva.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Com o intuito de alcançar o objetivo geral proposto, é necessário efetivar as seguintes etapas:

- estudar as características do material proposto para ser utilizado como eletrodo no processo de deionização capacitiva;

- averiguar a viabilidade de construção de um sistema para dessalinizar a água, composto por eletrodo biomórfico e campo elétrico, o qual deverá operar em sistema contínuo;

- verificar as concentrações e as tensões aplicadas no sistema para que o mesmo opere de modo satisfatório para o objetivo proposto;

- analisar o comportamento do sistema em função de um período de tempo.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como já citado anteriormente, um dos grandes problemas que o mundo enfrenta atualmente é a falta de água potável. Com isso, as tecnologias que envolvem a dessalinização da água do mar vêm se tornando cada vez mais atraentes devido à abundância de água salgada que existe no planeta. Assim, nesse tópico serão discutidas algumas tecnologias utilizadas para a dessalinização da água do mar, suas vantagens e desvantagens, e, por fim, a escolha de uma melhor tecnologia, bem como seus parâmetros operacionais, para realizar a pesquisa.

### 2.1 TECNOLOGIAS PARA DESSALINIZAÇÃO

Existem várias tecnologias utilizadas para a dessalinização, como a destilação solar, a evaporação multistage, a destilação em múltiplos estágios, e a, compressão de vapor, as quais podem ser classificadas como processos térmicos. Existem ainda as técnicas que utilizam membranas, como é o caso da osmose reversa e da eletrodialise. Algumas tecnologias vêm sendo estudadas recentemente, como células microbianas, membranas com nanocompósitos, nanofiltração, técnicas eletroquímicas, entre outras.

Uma das grandes desvantagens ao se utilizar processos térmicos para a dessalinização é a alta demanda de energia necessária para o processo. Além disso, pode ocorrer a formação de incrustações devido à precipitação de sais de cálcio e magnésio nos tubos dos permutadores de calor. A corrosão, causada pelo meio agressivo em que operam, que consiste na água do mar e gases não condensáveis, também é uma desvantagem desses processos (DAER *et al.*, 2015).

Em relação à utilização de membranas, além de ser necessária uma quantidade considerável de energia para permear a água através dos orifícios da mesma, pode ocorrer a incrustação dos mesmos devido à deposição de algum material presente na água do mar (HE *et al.*, 2015 *apud* SERVICE, 2006). Com isso, novos processos vêm sendo estudados visando minimizar as desvantagens relacionadas ao processo de dessalinização.

Várias tecnologias vêm sendo estudadas atualmente para dessalinizar a água do mar buscando métodos alternativos que demandam menos energia para operar o processo. Nessa direção, as tecnologias como: células microbianas, membranas com nanocompósitos, nanofiltração e tecnologias que envolvem a utilização

de campo elétrico serão discutidas no tópico a seguir. A escolha dessas tecnologias se deu pelo fato de serem as técnicas mais estudadas nos últimos cinco anos.

### 2.1.1 Células microbianas

Dessalinização utilizando células microbianas (do inglês *microbial desalination cell* - MDC) é uma das novas técnicas que apresenta relevância no processo de dessalinização da água do mar devido ao tipo de sistema utilizado. Essa importância se dá pelo fato dessa técnica apresentar capacidade para tratar águas residuárias e, ao mesmo tempo, produzir eletricidade e dessalinizar águas salobras (SAEED *et al.*, 2015 *apud* KALLEARY *et al.*, 2014).

O tratamento de águas residuárias realizado por essa técnica se dá pela degradação de compostos orgânicos utilizando a respiração extracelular microbiana. É por meio dessa degradação que a eletricidade é produzida, sendo ela a força motriz para a dessalinização, incorporando a remoção de sal como parte do processo de produção de energia (KALLEARY *et al.*, 2014 *apud* SEVDA *et al.*, 2015).

A tecnologia MDC descende da tecnologia de célula de combustível microbiana (do inglês *microbial fuel cell* - MFC). Essas duas tecnologias são compostas basicamente por um ânodo, um cátodo, uma membrana seletiva catiônica e um fio externo. Uma das diferenças dessas duas técnicas é que na MFC, em alguns casos, há a necessidade de um mediador, envolvendo, assim, a adição de bactérias para oxidar o substrato. Já a MDC não necessita de um mediador, mas necessita uma fonte externa, e as bactérias presentes na água residuária serão eletroquimicamente ativas (SEVDA *et al.*, 2015 *apud* SAEED *et al.*, 2015).

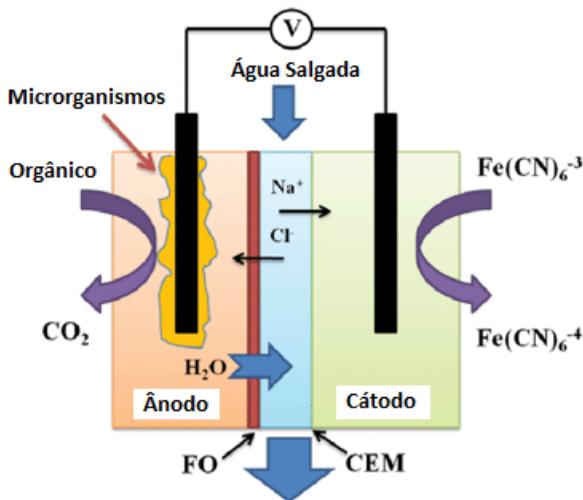
Além disso, para se ter uma técnica MDC é necessária a adição de uma câmara intermediária entre o ânodo e o cátodo, a qual é composta por um par de membranas de permuta iônica (catiônica e aniônica). É nesse compartimento central que ficarão retidos os íons, cátions e ânions, dessalinizando a água. O movimento dos íons se dá pela diferença de potencial entre os eletrodos da célula (SEVDA *et al.*, 2015).

A bioeletricidade é produzida devido aos microrganismos presentes nas águas residuais. As bactérias oxidam a matéria orgânica, liberando prótons e elétrons, convertendo a energia bioquímica armazenada na matéria orgânica em eletricidade. Com isso, uma diferença de potencial é criada entre o ânodo e o cátodo. Tentando

manter a eletroneutralidade, os ânions presentes na água salgada migram para a câmara intermediária, ocorrendo a dessalinização (SAEED *et al.*, 2015 *apud* SEVDA *et al.*, 2015).

Assim, segundo Saeed *et al.* (2015), o compartimento anódico é responsável pela degradação biológica e pela produção de energia elétrica, o compartimento central é responsável pela remoção de sal da água do mar e a câmara de cátodo completa o circuito elétrico. Esses autores ainda relatam que a tecnologia MDC pode ser utilizada independente ou pode ser combinada com outros processos, tais como a osmose inversa ou a eletrodialise. A Figura 1 apresenta um esquema de uma célula microbiana para dessalinização.

Figura 1. Ilustração de uma célula microbiana para dessalinização, constituída por uma membrana de osmose (FO) e uma membrana de troca de cátions (CEM).



Fonte: adaptado de Zhang e He (2012).

A técnica de dessalinização utilizando células microbianas apresenta vantagens, como a não utilização de pressão aplicada e a ausência de fonte de energia elétrica para a condução da separação de íons. Diferentemente da eletrodialise, que necessita dessa energia externa, a MDC apresenta benefícios energéticos significativos devido à essa característica (SUBRAMANI e JACANGELO, 2015 *apud* ZHANG e HE, 2015).

Porém, a baixa eficiência, a necessidade de uma fonte de carbono e estudos realizados somente em escala de bancada são desvantagens apresentadas no trabalho de Subramani e Jacangelo (2015) no que diz respeito à tecnologia MDC. Além disso, Zhang e He (2015) alegam o alto custo na fabricação de MDC devido ao alto valor agregado em materiais de membrana, eletrodos e catalisadores. Assim, apesar de ser uma técnica promissora para a dessalinização devido a não necessidade de fonte de energia externa, a MDC ainda não foi avaliada de forma metódica para seu aumento de escala do processo (SUBRAMANI e JACANGELO, 2015).

### **2.1.2 Membranas com nanocompósitos**

Atualmente, pesquisadores que estudam os processos de separação que utilizam membranas para dessalinizar a água do mar, têm grande preocupação em obter membranas que realizem alta permeação de água, mantendo a rejeição de sal elevada (DAER *et al.*, 2015). Com isso, a tecnologia utilizando membranas com nanocompósitos tem chamado a atenção desses pesquisadores devido ao seu maior desempenho em termos de permeabilidade de água e rejeição de sal (SUBRAMANI e JACANGELO, 2015).

A osmose inversa, apesar de suas desvantagens, é uma das tecnologias de dessalinização mais utilizada atualmente e está em crescimento significativo no que diz respeito a membranas de nanocompósitos. Com o intuito de reduzir os custos relacionados à essa técnica, pesquisadores afirmam que com o aumento da permeabilidade da membrana ocorrerá uma redução na área desta, diminuindo, assim, os custos relacionados à substituição de membrana. Além disso, menor será o sistema para realizar essa técnica e a utilização de produtos químicos de limpeza será reduzido (LEE *et al.*, 2015).

O processo que envolve a técnica de osmose inversa é composto por um processo de pré-tratamento da água, uma bomba de alta pressão, montagem da membrana e pós-tratamento. O funcionamento dessa técnica consiste no bombeamento da água salina, a alta pressão, para um recipiente fechado onde é pressurizado contra uma membrana. A água pura passará pela membrana, enquanto que a salmoura ficará retida na mesma (MEZHER *et al.*, 2011).

Com isso, nota-se que a membrana é um dos principais determinantes para o desempenho da tecnologia de osmose inversa. É por meio dela que ocorrerá a separação e a obtenção da água doce sendo, assim, de fundamental importância o estudo de novos materiais

de membrana que buscam otimizar essa técnica, diminuindo custos e melhorando o desempenho (LEE *et al.*, 2015).

Os nanocompósitos são formados por dois ou mais nanomateriais, sendo que os mais estudados na membrana de dessalinização são nanotubos de carbono, zeólitas e grafeno (DAER *et al.*, 2015). Segundo Lee *et al.* (2015), a permeabilidade da membrana utilizando nanocompósitos de película fina e zeólitas é maior quando comparada à nanotubos de carbono. Porém, membranas de nanotubos de carbono incorporadas com aquaporinas apresentam vantagem por serem facilmente adaptáveis para o uso comercial devido sua semelhança com as membranas de osmose reversa convencionais.

Entretanto, ainda são necessários estudos técnicos envolvendo a otimização do tamanho das nanopartículas e da dosagem, eliminação de defeitos cristalinos e simplificação dos procedimentos de síntese de nanopartículas para se verificar a sua eficácia em termos de custo e processo (LEE *et al.*, 2015).

Para se implantar um novo módulo de membrana fabricado é necessário avaliá-lo em curto e longo prazo. Testes de curto prazo incluem medições de fluxo de água e eficiência perante a rejeição de sal. Por outro lado, as avaliações de longo prazo envolvem a taxa de consumo específico de energia e a estabilidade do módulo. Ainda, a limpeza química do módulo deve ser considerada (AHN *et al.*, 2012).

Cho *et al.* (2011) investigaram a pervaporação para dessalinizar a água do mar utilizando uma membrana contendo zeólita NaA. Eles verificaram uma elevada rejeição de sal ao utilizar esse processo. Corry (2011) relata em seu trabalho a grande importância da utilização de nanotubos de carbono em membranas de dessalinização, visto que esse material provou ser útil na rejeição de sal e no rápido fluxo de água.

Apesar das grandes vantagens dessa técnica, como a alta permeabilidade, mantendo a rejeição de sal e a reduzida pressão de alimentação, os elementos que compõem a membrana, sua fabricação e a necessidade de modernizar as instalações existentes, exigindo um variador de velocidade na bomba, acabam incrementando o custo dessa tecnologia (SUBRAMANI e JACANGELO, 2015 *apud* DAER *et al.*, 2015). Além disso, por se tratar de uma membrana, pode ocorrer também o entupimento da mesma.

### **2.1.3 Nanofiltração**

A nanofiltração (NF), apesar de ser uma técnica que utiliza membranas, é um processo que vem ganhando destaque no campo da

dessalinização da água do mar devido às suas características de operação. Dentre elas, pode-se destacar a baixa pressão de operação, a alta rejeição para íons multivalente, uma capacidade de 20-80% de remoção de cloreto de sódio, fluxos de água mais elevados, quando comparada à osmose inversa, e menor investimento. Com isso, esse processo reduz custos relacionados à pressão e incrustações no processo de dessalinização (ZHOU *et al.*, 2015 *apud* SUBRAMANIAN e SEERAM, 2013).

Além disso, por meio da utilização dessa técnica, é possível remover impurezas, como sólidos dissolvidos, íons inorgânicos, carbono orgânico e compostos orgânicos regulamentados e não regulamentados (BURN *et al.*, 2015). Ainda, é possível diminuir sulfatos e remover vírus utilizando a nanofiltração (MEZHER *et al.*, 2011).

Essa tecnologia também tem chamado atenção devido às propriedades das membranas utilizadas nesse processo. Elas são geralmente à base de poliamida, estruturas compósitas de película fina, e sua estrutura se assemelha às membranas utilizadas na osmose reversa. Ainda, essas membranas são responsáveis pelo abrandamento e remoção de compostos orgânicos da superfície e da água salobra (BURN *et al.*, 2015).

Pré-tratamentos convencionais, como coagulação, floculação, tratamento ácido, ajuste do pH e adição de anti-incrustante, foram perdendo destaque com o passar do tempo, principalmente por ocasionar corrosão e causar corrosão nos produtos durante o processo (KAYA *et al.*, 2015 *apud* BRUGGEN e VANDECASTEELE, 2002). Com isso, a nanofiltração se tornou uma ótima opção como pré-tratamento.

Segundo Zhou *et al.* (2015), a nanofiltração vem sendo utilizada juntamente com outras técnicas de dessalinização, como osmose inversa, eletrodialise, destilação de múltiplos estágios, destilação por membrana e troca iônica. Verificou-se uma diminuição do custo ao integrar a nanofiltração com outras tecnologias de dessalinização (ZHOU *et al.*, 2015).

No caso da utilização dessa técnica com osmose reversa, notou-se uma diminuição na incrustação da membrana e, conseqüentemente, uma melhora significativa na vida útil da mesma (BURN *et al.*, 2015). Isso foi muito importante, pois com o auxílio da nanofiltração a osmose reversa, que já é uma das tecnologias de ponta para novas instalações de dessalinização, pode diminuir uma das suas maiores desvantagens, a incrustação da membrana (KAYA *et al.*, 2015).

Segundo Burn *et al.* (2015), a utilização da nanofiltração antes da etapa de osmose reversa é importante, pois, assim, íons multivalentes e

compostos orgânicos são retirados, diminuindo, portanto, a força iônica da alimentação na osmose inversa quando comparada à água bruta sem a nanofiltração. Apesar disso, Burn *et al.* (2015) relataram que o custo total do sistema nanofiltração/osmose reversa é cerca de 10% mais caro que apenas o uso da osmose reversa. A utilização das duas tecnologias juntas se justifica por razões econômicas devido à remoção de orgânicos por nanofiltração.

Hilal *et al.* (2015) estudaram, em escala piloto, a combinação da técnica de nanofiltração com troca iônica para dessalinização da água do mar e comprovaram a viabilidade do processo híbrido para dessalinização. Eles verificaram que as membranas de nanofiltração mostraram uma alta rejeição dos íons sulfato e, com isso, o fluxo rico em teor de sulfato foi utilizado para a regeneração das resinas de troca iônica. Por fim, ainda relataram a redução de consumo de energia para o processo devido a operação em baixas pressões.

Kaya *et al.* (2015) verificaram a utilização da nanofiltração como uma fase de pré-tratamento do processo de osmose inversa para a dessalinização da água do mar. Eles constataram que o uso dessa técnica aumentou a recuperação de permeado e do fluxo de permeado, eliminando a escamação na membrana SWRO (utilizada na pesquisa) e reduzindo custos.

Porém, o tipo de membrana utilizada na nanofiltração afetou a recuperação de água do processo e também a qualidade do produto devido à diferença no tamanho dos poros das membranas de nanofiltração e osmose reversa (KAYA *et al.*, 2015). Assim, apesar das inúmeras vantagens que a nanofiltração apresenta, é necessário verificar a membrana a ser utilizada na técnica para que não ocorra o mesmo problema relatado por Kaya *et al.* (2015).

#### **2.1.4 Tecnologias eletroquímicas**

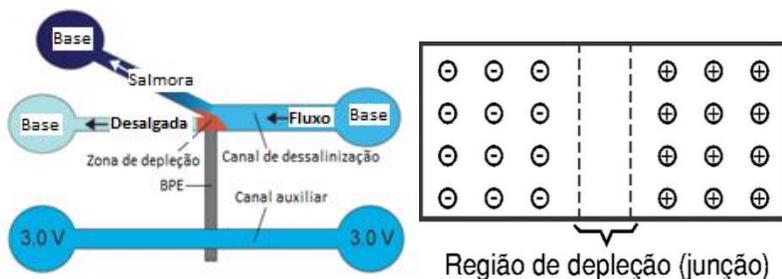
Atualmente existem alguns estudos a respeito de tecnologias utilizadas no processo de dessalinização da água que fazem uso de um campo elétrico em sua configuração. Esse item é importante pois diminui a demanda energética para a operação do sistema, visto que, necessita apenas de uma fonte de alimentação para ser gerado. Nesse tópico serão discutidas duas técnicas importantes que utilizam o campo elétrico como ferramenta essencial para a dessalinização da água.

A primeira técnica abordada é denominada dessalinização mediada eletroquimicamente (do inglês *electrochemically mediated desalination* - EMD), que consiste na dessalinização da água do mar

feita por meio de microcanais ramificados, sendo o ponto chave a formação de um campo elétrico. Em uma dessas ramificações a água salobra flui, enquanto na outra ramificação é transportada a água dessalinizada. Essa separação se dá devido a capacidade do eletrodo bipolar presente na ramificação oxidar o íon  $Cl^-$ , gerando uma zona de depleção, ou seja, haverá uma grande concentração de íons negativos no lado negativo, os quais tenderão a preencher as lacunas presentes no lado positivo, gerando, assim, um local com poucos portadores de carga (KNUST *et al.*, 2013).

Porém, quando a distância entre os lados positivos e negativos começa a aumentar não há mais a combinação das cargas; porém, ainda permanecem cargas negativas no lado positivo e vice-versa. Com essa diferença de cargas forma-se um campo elétrico na zona de depleção e é por meio desse campo que os íons são redirecionados no fluxo da água salobra, enquanto que na outra ramificação estará a água dessalinizada (KNUST *et al.*, 2013). A Figura 2 esquematiza a zona de depleção do lado esquerdo e, do lado direito, o sistema EMD utilizado para dessalinização.

Figura 2. Sistema EMD para dessalinização (a) esquema do sistema EMD e (b) ilustração da região de depleção



Fonte: (a) adaptado de Knust *et al.* (2013) e (b) Braga (2012).

Segundo McDonald *et al.* (2000), os métodos convencionais para a fabricação de microcanais são centrados na gravura em vidro e silício. Knust *et al.* (2013) utilizaram em seu estudo um dispositivo microfluídico híbrido composto por poli (dimetilsiloxano) (PDMS) e quartzo. Esse dispositivo possuía canais com 22 mm de altura com 100 mm de largura de entrada e duas saídas de 50 mm de largura equipado com um composto pirolisado de carbono (PPC) (KNUST *et al.*, 2013).

Anand *et al.* (2011) também relataram a formação de um campo elétrico ao utilizar eletrodo bipolar em microcanais. Eles utilizaram uma configuração de canais microfluídicos, composto por dois microcanais ligados eletroquimicamente por um eletrodo bipolar. Com isso, verificaram um aumento na taxa de enriquecimento nas zonas de íons nos dois canais. Esse dispositivo se assemelha à junção micro/nanocanal utilizado para a polarização da concentração de íons, porém é mais flexível e de fácil construção experimental (ANAND *et al.*, 2011).

Outra técnica é a polarização da concentração de íons (do inglês *ion concentration polarization* - ICP), que consiste num fenômeno que ocorre ao se aplicar uma diferença de potencial em um nanocanal que contém dupla camada de elétrons, gerando, assim, uma zona de depleção. Com isso, evita-se a passagem de íons para o reservatório de água doce, dessalinizando a água. Essa técnica é importante pois os equipamentos necessários são leves e de fácil manuseio, requer mínimo pré-tratamento na alimentação e é adequada para uso em pequena escala (ELIMELECH e PHILLIP, 2011 e KNUST *et al.*, 2013).

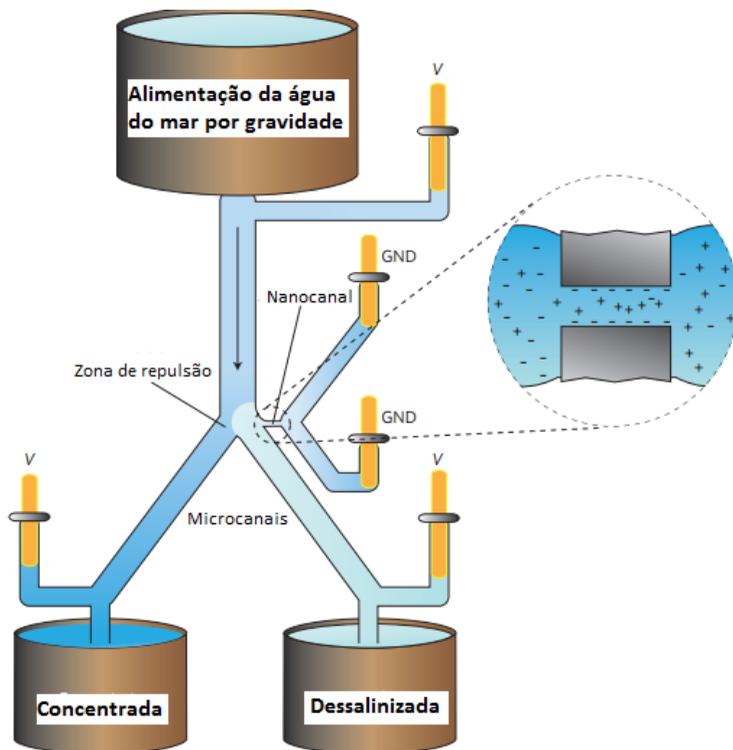
Shannon (2010) utilizou um sistema composto por um nanocanal e um microcanal que se divide em dois microcanais. Foi aplicado um potencial elétrico maior que 1,23 V (potencial mínimo para quebrar a água em hidrogênio e oxigênio) para criar uma zona de repulsão de íons. O nanocanal, que é carregado negativamente, conduz preferencialmente cátions. Porém, ao aplicar esse potencial, as concentrações de cátions diminuem no lado anódico da depleção, aumentando no lado catódico.

Assim, a zona de repulsão é criada no microcanal e os íons que estão perto do nanocanal são repelidos. Portanto, como o microcanal se divide, aquele próximo do nanocanal irá repelir os íons, obtendo uma água dessalinizada sem cargas, enquanto que o outro microcanal será composto pela água eletricamente carregada e salobra (SHANNON, 2010). A Figura 3 apresenta uma ilustração do esquema utilizado por Shannon (2010) para dessalinizar a água do mar.

Por fim, a técnica de dessalinização utilizando microcanais tem vantagens, como a não utilização de membranas, uma das principais desvantagens da osmose inversa, necessidade de uma fonte de alimentação de baixa voltagem (1,23 V - 3 V), ou seja, pode ser operado com uma bateria de baixa potência, não necessitando de muita energia. A energia requerida no processo é utilizada apenas para oxidar o cloro presente na água para gerar o campo elétrico. Além disso, o sistema utilizado nessa técnica possui um design simples, requer pouco investimento de capital e pode ser implementado num formato paralelo

em grande escala (KNUST *et al.*, 2013). Porém, é válido ressaltar a utilização de nanocanais e microcanais fabricados.

Figura 3. ICP: ilustração do um sistema composto por um nanocanal e um microcanal que se divide em dois microcanais.



Fonte: adaptado de Shannon (2010).

## 2.2 DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

A deionização capacitiva também é uma tecnologia que utiliza campo elétrico em sua configuração, ou seja, é uma técnica que tem muita importância no processo de dessalinização pois também demanda de uma baixa energia para operar. Trata-se de uma técnica promissora para o tratamento de água com concentração de sal baixa ou moderada, também conhecida como água salobra (QU *et al.*, 2016). Segundo a resolução do CONAMA n.º 357/2005, as águas são classificadas como:

água doce: salinidade  $\geq 0,05\%$ ; água salobra:  $3\% < \text{salinidade} > 0,05\%$  e água salina:  $\geq 3\%$ .

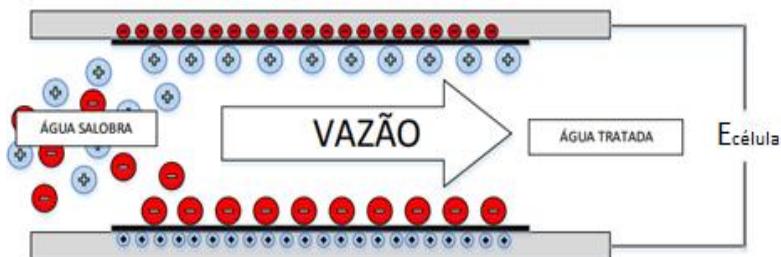
Essa tecnologia, também conhecida como eletrossorção, é um método controlado eletroquimicamente que consiste na remoção de átomos ou moléculas carregadas sob a forma de íons utilizando um dispositivo para facilitar essa remoção. Esse dispositivo é composto por um ou mais eletrodos, carregados eletricamente por uma fonte de alimentação externa, os quais possuem cargas opostas (ALMARZOOQI *et al.*, 2014 e DÍAZ *et al.*, 2014).

É necessário que as cargas sejam opostas para que ocorra a separação do sal dissolvido em água, ou seja, os cátions serão atraídos para o polo negativo de um dos eletrodos, enquanto que os ânions irão para o polo positivo do outro eletrodo. Ao se aplicar um potencial elétrico nos eletrodos esses serão carregados eletricamente e, à medida que a solução aquosa circula pelos eletrodos, os íons vão sendo carregados devido à atração eletrostática, ou seja, forma-se uma dupla camada elétrica na superfície do eletrodo (LI *et al.*, 2017).

Ainda, segundo Li *et al.* (2017), conforme os íons vão sendo armazenados na dupla camada elétrica, isso faz com que a concentração do sal na solução diminua. Além disso, no momento em que se retira o potencial elétrico aplicado nos eletrodos, os íons voltam para a solução original, conseguindo-se, assim, uma regeneração do eletrodo utilizado.

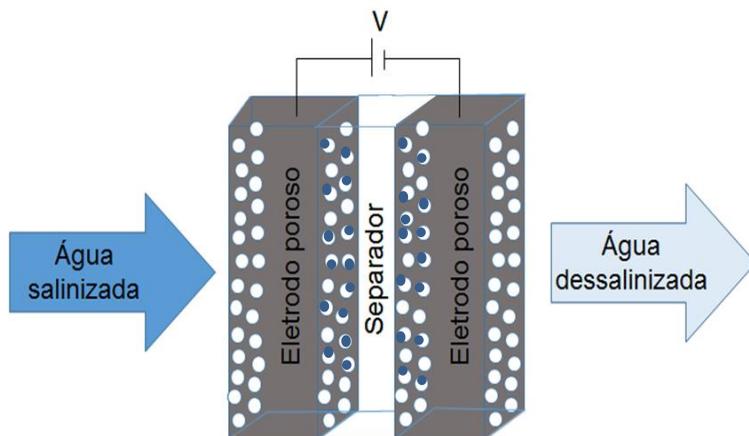
A Figura 4 apresenta um esquema que ilustra a técnica de deionização capacitiva em que a solução aquosa passa entre os eletrodos. Já a Figura 5 apresenta também a tecnologia aqui discutida, porém em outra configuração. Nesse último caso, a solução passa através dos eletrodos.

Figura 4. Esquema ilustrativo da deionização capacitiva.



Fonte: adaptado de Zornitta (2015).

Figura 5. Deionização capacitiva: passagem de solução por dentro dos poros.

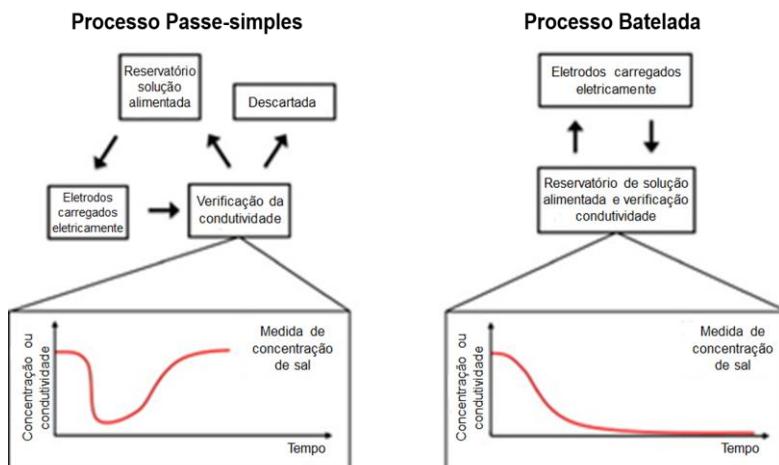


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Com isso, os experimentos da tecnologia de deionização capacitiva podem ser feitos de duas formas diferentes: o modo batelada ou o modo passe-simples. No modo batelada, a solução contendo sal é colocada em um reservatório juntamente com os eletrodos. Nesse caso, para analisar a cinética nesse sistema, a leitura da condutividade da solução é feita no próprio recipiente. Para se obter a quantidade de íons removidos basta diminuir a concentração final da concentração inicial e multiplicar pelo volume total de solução (PORADA *et al.*, 2013).

Quando se trabalha em processo passe-simples, a condutividade da solução é medida após ter passado pelos eletrodos eletricamente carregados. Assim, a salinidade só é medida após iniciar a aplicação da diferença de potencial nos eletrodos. Com isso, inicialmente tem-se uma baixa concentração de sal (é o que se espera) e, conforme o tempo passa, essa concentração irá aumentar até que se iguale à concentração inicial devido ao fato dos eletrodos atingirem a sua capacidade de eletrossorção. É válido ressaltar que o efluente pode ser descartado ou reciclado. A Figura 6 ilustra os processos passe-simples e batelada discutidos anteriormente.

Figura 6. Diferentes modos de operação da deionização capacitiva.



Fonte: adaptado de Porada *et al.* (2015).

Segundo Porada *et al.* (2013), apesar do processo em batelada envolver uma análise mais simples quando comparado ao processo passe-simples, aquele processo apresenta algumas dificuldades. Como a solução é medida várias vezes no mesmo reservatório, há uma dificuldade em comparar os dados de equilíbrio de adsorção com a mesma concentração de sal, por exemplo, para uma variedade de tensões da célula.

Isso ocorre pois quando se aumenta a tensão, a concentração de sal do sistema diminui e, tratando-se de um processo em batelada, tem-se uma dificuldade no momento de comparação experimental. Isso não ocorre no modo passe-simples, pois nesse é possível medir em valores bem definidos a salinidade da corrente de alimentação e a final. No modo passo-simples a solução a ser alimentada é bombeada, ou simplesmente movida pela gravidade, de modo a permear entre os poros maiores do eletrodo (PORADA *et al.*, 2013).

A grande vantagem desse modo de operação é que se obtém uma resposta mais rápida do sistema, ou seja, têm-se a taxa de dessalinização mais rápida comparada aos sistemas batelada. Isso se deve ao fato de que nos sistemas operados em batelada, a tecnologia de deionização capacitiva está limitada pelo tempo de difusão, ou seja, pelo tempo necessário para os íons se difundirem pelos canais do eletrodo. Assim, trabalhar em processo passe-simples se torna muito mais rápido em relação ao processo batelada (PORADA *et al.*, 2013).

A deionização capacitiva possui algumas vantagens quando comparada a outras técnicas, como a precipitação química e processos que envolvem membranas conduzidas por pressão, como é o caso da nanofiltração. Essas vantagens se dão devido à não utilização de doses químicas elevadas utilizadas na precipitação química. Além disso, o custo operacional e a energia tornam-se baixos devido à utilização de uma fonte de alimentação de baixo consumo energético (CHOI *et al.*, 2016). Afinal, essa técnica opera em baixas tensões, menores que 1,4 V, e baixa pressão, apresentando, assim, custo eficaz e eficiência em termos energéticos (QU *et al.*, 2016).

Quando se trata de modos de operação relacionados a carregamentos elétricos dos eletrodos da deionização capacitiva tem-se a tensão constante e a corrente constante. Segundo Qu *et al.* (2016), esses modos de operação provocam diferentes consumos de energia. A pesquisa realizada por eles apontou que a utilização de corrente constante consumiu 33,8 kJ por mol de íons removidos, enquanto que a tensão constante consumiu 120,6 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ou seja, um modo operacional apresentou apenas 28% do consumo de energia em relação ao outro modo de operação.

É válido ressaltar que, apesar de apresentarem consumos energéticos diferentes, o trabalho desenvolvido por Qu *et al.* (2016) mostrou que os dois modos atingiram um nível semelhante na remoção de sal. Yu *et al.* (2016) mostram que a maioria dos estudos que envolvem essa tecnologia basearam-se em tensão constante. Porém, investigações recentes, como a anteriormente relatada, apontam que o processo operado a corrente constante, além de consumir menos energia, mostrou alta estabilidade para a manutenção da baixa concentração de sal e de efluentes.

Minhas, Jande e Kim (2014) estudaram a combinação de duas tecnologias para dessalinizar a água do mar: a deionização juntamente com a osmose inversa. Eles concluíram que o sistema de corrente constante operado tem um tempo de adsorção mais longo. Porém, mais estudos são necessários para desenvolver um sistema híbrido com maior economia de energia. A combinação de dois ou mais processos de dessalinização ou o seu acoplamento a uma central elétrica é chamada de sistema de dessalinização híbrido (MINHAS, JANDE e KIM, 2014).

Outra combinação utilizada foi a deionização capacitiva juntamente com a membrana microbiana, a chamada membrana de deionização capacitiva (do inglês *membrane capacitive deionization* - MCDI). Isso significa a junção de uma membrana de troca iônica de cátions na superfície do cátodo e uma membrana de troca de ânions na

superfície do ânodo. Essa pesquisa mostrou um método alternativo e eficiente para dessalinizar a água do mar demandando um baixo consumo de energia (WEN *et al.*, 2014).

Por fim, uma das grandes preocupações dessa técnica é a busca pelo melhor material a ser utilizado na obtenção dos eletrodos. Segundo Díaz *et al.* (2014) e El-Deen *et al.* (2014), algumas características são necessárias para o melhor desempenho do eletrodo, como elevada área superficial, boa estabilidade química, adequada distribuição de tamanho dos poros, alta condutividade elétrica e boa molhabilidade.

### **2.2.1 Materiais para eletrodos**

Materiais compostos de carbono, como carvão ativado, aerogel, nanotubos, nanofibras e carbono mesoporoso, são muito utilizados para a fabricação de eletrodos para a dissociação capacitiva. A Tabela 1 apresenta a revisão realizada por Porada *et al.* (2013), a qual apresenta estudos relacionados à técnica de deionização capacitiva.

Tabela 1. Resumo dos diferentes materiais utilizados nos eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC.

Material de carbono	Condições experimentais				Referência
	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$E_{\text{cel}}$ (V)	$m_c$ (%)	Modo de operação	
aerogel de carbono	~ 50	1,2	nd	batelada	1,4 FARMER <i>et al.</i> (1996)
tecido de carvão ativado com $\text{TiO}_2$	~ 500	1,2	nd	batelada	2,9
nanotubos de carbono com multi-paredes	~ 5844	1	nd	batelada	4,3 RYOO, KIM e SEO (2003)
nanotubos de nanofibras de carbono	~ 3000	1,2	nd	batelada	1,7 DAI <i>et al.</i> (2005)
carbono mesoporoso ordenado	~ 110	1,2	100	batelada	3,3 WANG <i>et al.</i> (2006)
carbono mesoporoso ordenado	~ 25	1,2	78	batelada	0,68 ZOU <i>et al.</i> (2008)
carbono mesoporoso ordenado	~ 50	0,8	78	batelada	0,93 LI <i>et al.</i> (2009)
Grafeno	~ 25	2	100	batelada	1,8 LI <i>et al.</i> (2009)
carvão ativado	~ 200	1,5	nd	passé-simples	3,7 KIM e CHOI (2010)
	~ 200	1,5	nd	passé-simples	5,3

carvão ativado comercial	~ 292	1,2	nd	passee-simples	10,9	ZHAO <i>et al.</i> (2010)
	~ 1170	1,4	nd	batelada	13	
nanoflocos de grafeno	~ 25	2	80	batelada	1,3	LI <i>et al.</i> (2010)
nanotubos de carbono	~ 23	2	70	batelada	0,75	LI <i>et al.</i> (2011)
carvão ativado comercial	~ 292	1,2	nd	passee-simples	10,5	BIESHEUVEL <i>et al.</i> (2011)
	~ 292	1,2	nd	passee-simples	12,8	
	~ 292	1,2	nd	passee-simples	14,2	
carvão ativado de MnO <sub>2</sub>	~ 25	1,2	nd	batelada	1	YANG <i>et al.</i> (2011)
redes de nanotubos de carbono	~ 95	1,6	100	batelada	4,6	WANG, G. <i>et al.</i> (2012)
nanocélulas de grafite sulfonado	~ 250	2	72	batelada	8,6	JIA e ZOU. (2012)
nanotubos de grafeno	~ 29	2	90	batelada	1,4	ZHANG <i>et al.</i> (2012)
óxido de grafeno reduzido	~ 50	1,2	nd	batelada	2,9	LI <i>et al.</i> (2012)
carbono mesoporoso ordenado	~ 46	1,2	80	batelada	0,63	PENG, Z. <i>et al.</i> (2012)

monólitos de aerogel de carbono	~ 2922	1,5	100	batelada	9,6	SUSS <i>et al.</i> (2012)
grafite oxidado reduzido	~ 65	2	80	batelada	3,2	WANG, Z. <i>et al.</i> (2012)
carvão ativado comercial	~ 292	1,2	85	passe-simples	6,9	PORADA <i>et al.</i> (2012)
carvão comercial	~ 292	1,4	85		8,4	
carvão derivado de carvão	~ 292	1,2	85		12,4	
carvão derivado de carvão	~ 292	1,4	85	passe-simples	14,9	

onde:  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial da solução,  $E_{\text{rel}}$  (V) representa a diferença de potencial aplicada na célula,  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a remoção específica ou concentração na fase sólida,  $m_c$  (%) refere-se ao teor de carbono contido no material e, *nd* significa que não há dados disponíveis. Todos esses experimentos utilizaram soluções de NaCl.

Fonte: adaptado de Porada *et al.* (2013).

Segundo Myint *et al.* (2014), atualmente, vêm desenvolvendo eletrodos à base de grafeno e compostos de carbono mesoporoso. Notou-se que muitos estudos vêm utilizando materiais compostos de carbono juntamente com outros materiais, como polipirrol (WANG *et al.*, 2015), óxidos, entre outros.

Pesquisadores mostraram que a utilização do nanocompósito grafeno/SnO<sub>2</sub> como um material para eletrodo foi eficaz para a dessalinização de água salina utilizando a técnica de deionização capacitiva. Eles observaram que a incorporação de SnO<sub>2</sub> em grafeno teve um grande impacto para o reforço da capacidade de eletrossorção (EL-DEEN *et al.*, 2014).

Díaz *et al.* (2014) verificaram um melhor desempenho no processo de dessalinização em soluções de NaCl ao introduzir polímeros de troca iônica em eletrodos de nanotubos de carbono. Outro estudo mostrou que materiais micro/nanoestruturados de óxido de zinco (ZnO) impregnados em eletrodos de carbono ativado melhoraram o processo de dessalinização de água salobra (MYINT, AL-HARTHI e DUTTA, 2014).

Laxman *et al.* (2015a) também utilizaram eletrodos de carbono ativado revestidos com ZnO. Eles observaram um aumento na força do campo elétrico presente na superfície do eletrodo devido à utilização do ZnO. Além disso, verificaram um aumento na taxa de adsorção de íons, reduzindo em 30% o consumo de energia por mol de sal removido (LAXMAN *et al.*, 2015a).

Yu *et al.* (2016) realizaram um estudo referente aos impactos ambientais do ciclo de vida e demanda energética acumulada utilizando a deionização capacitiva em escala laboratorial. Eles apontaram que essa tecnologia apresentou vantagens em relação à baixa demanda de energia na fase de operação e baixos impactos ambientais relacionados à energia. Porém, quando se levou em consideração os eletrodos utilizados e, principalmente, a utilização de produtos químicos para confeccioná-los, isso mostrou um impacto ambiental considerável.

Segundo eles, o uso de alguns produtos químicos específicos, N, N-dimetilacetamida (solvente) e titânio (material coletor de corrente), pode produzir derivados que contribuem para grandes impactos na redução da camada de ozônio e potenciais de acidificação. Assim, estudos vêm sendo realizados para minimizar ou substituir os materiais de eletrodo para que, assim, o impacto ambiental global do sistema possa ser reduzido (YU *et al.*, 2016).

### 2.2.2 Material biomórfico: ratam

O ratam é uma palmeira trepadeira cujo nome científico é *Calamus spp.* ou *Daemonorops spp.* Essa planta pertence à subfamília *Calamioideae* da família *Palmae*. Possui origem asiática em regiões como Indonésia, Malásia, China e Vietnã. Diferentemente de outras palmeiras, o ratam não apresenta ramificações e nem anéis sazonais. Existe cerca de 658 espécies de *Calamus* pertencentes a 13 diferentes gêneros. Na América tropical existe um grupo de palmeiras tropicais semelhante ao ratam, porém pertence ao gênero *Desmoncus* e à subfamília *Arecoideae* (RAMBO, 2001 apud JUNKES, 2007).

Atualmente, uma das grandes preocupações do mundo em geral é a sustentabilidade. Com isso, houve um aumento em relação às pesquisas que utilizam resíduos e materiais naturais como matéria-prima ou como aplicação direta em tecnologias, pois se trata de materiais de fonte renovável. Nesse caso, o ratam é uma planta muito utilizada para a fabricação de artefatos para casa, como móveis (cadeiras e mesas), e de utensílios, como vasos e cestas. Para confeccionar esses produtos utiliza-se as fibras de ratam.

Além da fabricação de artefatos, os vegetais vêm sendo estudados para outras finalidades. Segundo Berti (2008), a celulose ou a lignina pode ser aplicada em sistemas de proteção contra outros organismos. Já a pesquisa de Zhang *et al.* (2016) mostrou que as cianobactérias podem ser inibidas pelas raízes da planta *Acorus calamus*.

Ohtsuki *et al.* (2006) isolaram três estruturas químicas a partir das hastes da planta *calamus insignis* (*Palmae*), as quais mostraram atividade inibidora no crescimento celular contra células HeLa (células com linhagens imortalizadas utilizadas em pesquisa científica). Outra aplicação foi a síntese de nanopartículas de ouro utilizando a erva *Acorus calamus* como agente redutor. Essas nanopartículas foram sintetizadas com a finalidade de aplicações antibacterianas (GANESAN; GURUMALLESH PRABU, 2014).

Nessa pesquisa, o ratam se apresentou como uma forma satisfatória para a utilização na tecnologia de deionização capacitiva devido a presença de canais em seu interior, ou seja, é uma ótima característica para eletrodos. Esse, diferentemente do bambu, não apresenta lúmen central, ou seja, possui tronco sólido que apresenta internodos e nós bem definidos, além de canais com diâmetros de até 300 µm distribuídos homogeneamente pelo tronco (RAMBO, 2001).

Além disso, o diâmetro dos canais varia com a altura da planta e a espécie utilizada, bem como a sua idade. Quanto mais velha a planta,

maiores serão os diâmetros dos canais, sendo o inverso também verdadeiro. Na Figura 7 pode-se observar a planta do ratam, o seu tronco, bem como os canais presentes na planta por meio do seu corte longitudinal.

Figura 7. Ratam: (a) planta do ratam; (b) tronco do ratam e (c) corte longitudinal de uma amostra de ratam.



Fonte: Junkes (2007).

Nesse contexto, após analisar as técnicas utilizadas para a dessalinização da água salobra, suas vantagens e desvantagens, propôs-se realizar um novo sistema utilizando a técnica de deionização capacitiva, sendo a utilização de um material biomórfico o diferencial desse trabalho.

Assim, escolheu-se o vegetal ratam (*Calamus*) devido a presença de canais em seu interior. É válido ressaltar que a deionização capacitiva é uma técnica que tem chamado atenção dos pesquisadores devido ao seu menor consumo de energia comparada a outras tecnologias convencionais (LIU *et al.*, 2014). Além disso, a utilização de materiais oriundos de fontes naturais também é uma grande vantagem, visto que, trata-se de um material provindo de uma fonte renovável.



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

Para realizar o processo de dessalinização proposto nesta pesquisa, utilizaram-se pares de ratam como eletrodos e soluções com diferentes concentrações de NaCl. O ratam utilizado é da família *Calamus* e tem como nome científico *Calamus rotang*. As soluções foram preparadas a partir da dissolução do sal NaCl P.A. em água destilada. As seguintes concentrações de NaCl foram utilizadas: 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 15 e 25 g·L<sup>-1</sup>.

#### 3.2 PREPARO DA AMOSTRA

Para utilizar o ratam como eletrodo no processo de deionização capacitiva foi necessário inicialmente pirrolisá-lo. A pirólise é necessária para eliminar toda e qualquer matéria orgânica presente na amostra, garantindo que esteja completamente composta apenas por carbono. Segundo Berti (2008), antes de realizar a pirólise da amostra de ratam é necessário secá-la, visto que, como as amostras apresentam água em sua composição, essas podem se tornar frágeis devido ao aquecimento para retirada de água.

Com isso, utilizou-se uma taxa de aquecimento do forno de 1,5 °C·min<sup>-1</sup> até que a temperatura de 110 °C fosse atingida, deixando-a secar por 1 h. Posteriormente, a temperatura continuou a subir na mesma taxa utilizada anteriormente até que fosse atingido os 800 °C, temperatura na qual a amostra permaneceu durante 1 h. Após, o forno foi resfriado inerte. Para realizar esse procedimento foi utilizado argônio como gás inerte. É válido ressaltar que as condições experimentais aqui utilizadas, (taxa de aquecimento, temperatura e tempo), são as condições ótimas encontradas no trabalho de Rambo (2001).

Por fim, com o auxílio de uma ferramenta denominada Isomet 4000, da marca Buehler, cortaram-se as amostras de ratam na espessura de 0,5 cm.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOMÓRFICO

#### 3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura teve por finalidade analisar a morfologia superficial da amostra. Para realizar essa análise foi necessário realizar o recobrimento de ouro em todas as amostras. As amostras escolhidas foram: ratam *in natura*, ratam pirolisado e o ratam após ser utilizado no processo de dessalinização. Em todas as amostras foram analisadas tanto a sua superfície no corte longitudinal, onde visualiza-se os canais, quanto no corte transversal. O corte transversal foi adotado para verificar o comportamento dos canais ao longo de seu comprimento.

#### 3.3.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Essa caracterização nada mais é que uma análise química feita na amostra para saber quais são os componentes químicos existentes na mesma. Para essa análise foram utilizadas as mesmas amostras analisadas no MEV, tanto no corte longitudinal quanto no corte transversal.

#### 3.3.3 Densidade geométrica

Para realizar essa análise utilizou-se a peça cilíndrica do material biomórfico empregado no sistema de dessalinização. Com o auxílio de uma balança analítica, marca Shimadzu, pesou-se por três vezes a amostra de ratam, obtendo-se, assim, uma média da massa da amostra. Posteriormente, utilizando um paquímetro digital, marca Vonder (Digital Caliper Within 300 mm), pode-se obter as medidas de altura e do diâmetro da amostra, ambas em triplicata. Assim, com as médias das medidas e aplicando-as na Equação (1) foi possível obter a densidade geométrica do material biomórfico.

$$\rho_{geométrica} = \frac{m}{V_{aparente}} \quad (1)$$

onde:  $\rho_{geométrica}$  é a densidade geométrica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $m$  é a massa da amostra (g) e  $V_{aparente}$  é o volume aparente da amostra ( $\text{cm}^3$ ).

Além disso, devido ao fato das medidas terem sido realizadas em triplicata, pode-se determinar o desvio padrão, ou seja, obter quanto de variação ou dispersão existe em relação à média. Esse valor é obtido a partir da Equação (2).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n_t-1} \sum_{i=n}^{n_t} (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

onde:  $s$  é o desvio padrão,  $n$  representa o número total de medidas determinadas,  $x_i$  corresponde à medida  $i$  obtida variando-se  $n$  e  $\bar{x}$  é a média aritmética das medidas realizadas.

### 3.3.4 Picnometria ao He

A picnometria ao He tem como finalidade determinar o volume real de uma amostra, ou seja, por meio dessa técnica o volume de poros é descontado, obtendo-se, assim, o volume verdadeiro da peça analisada. Para que isso seja possível, essa técnica se baseia na variação de pressão de gás existente numa câmara de volume conhecido. Além disso, segundo Moura e Figueiredo (2002), esse método permite medir volumes de sólidos com qualquer teor de umidade.

Assim, com o volume real da amostra é possível obter também a densidade real do material, dividindo-se a massa do material pelo seu volume real. Ainda, pela diferença entre volume aparente e o volume real determina-se o volume de poros. Por fim, dividindo-se o volume de poros pelo volume total (volume aparente somado ao volume dos poros) obtém-se a porosidade ( $\varepsilon$ ) do material (equação (3)), que é uma importante característica de eletrodos utilizados na tecnologia de deionização capacitiva.

$$\varepsilon = \frac{V_{poros}}{V_{total}} \quad (3)$$

onde:  $\varepsilon$  representa a porosidade do material (adimensional),  $V_{poros}$  o volume de poros contidos na amostra ( $\text{cm}^3$ ) e  $V_{total}$  o volume total da amostra ( $\text{cm}^3$ ).

### 3.3.5 Curva Tensão *versus* Corrente

A curva de tensão *versus* corrente ou corrente *versus* tensão, também chamada de curva característica I-V, tem por finalidade

representar a relação entre a tensão aplicada e a corrente que passa pelo material. Por meio dessa curva, é possível identificar o comportamento do material e, assim, poder definir onde ele pode ser empregado no meio elétrico (condutor, semicondutor ou isolante). Para a realização dessa análise foi utilizado um traçador de curva da marca Agilent.

Além disso, utilizando-se a primeira e a segunda leis de Ohm, é possível obter os valores de resistência elétrica, de resistividade elétrica e de condutividade elétrica. Essas, por sua vez, são pelas equações (4) e (5), respectivamente, enquanto que a condutividade elétrica se dá pela equação (6).

$$U = r I \quad (4)$$

$$r = \frac{\rho L}{A} \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

onde:  $U$  representa a tensão (V),  $r$  a resistência elétrica ( $\Omega$ ),  $I$  a corrente elétrica (A),  $\rho$  a resistividade elétrica ( $\Omega \text{ m}$ ),  $L$  o comprimento do material (m),  $A$  a área de secção transversal ( $\text{m}^2$ ) e  $C$  a condutividade elétrica ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

### 3.4 MONTAGEM DO SISTEMA

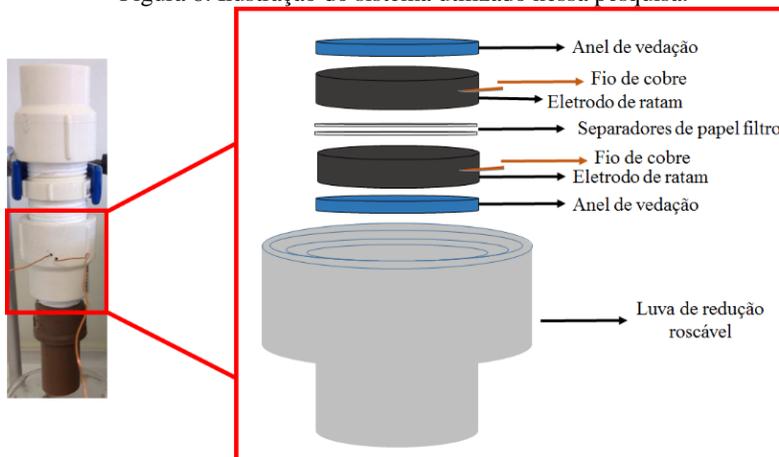
O sistema proposto para a dessalinização (Figura 8) foi composto por dois cilindros de ratans de 0,5 cm de espessura e 2,6 cm de diâmetro, dois papéis filtro de mesmo diâmetro do material biomórfico, dois anéis de vedação, tubos e conexões. Para a montagem do sistema, inicialmente foi colocado um anel de vedação dentro de uma luva de redução rosqueável.

Posteriormente, colocou-se uma peça cilíndrica de ratam, conectada com um fio de cobre, dois papéis filtro de mesmo diâmetro do ratam e outra peça de ratam com o outro fio de cobre. Por fim, colocou-se outro anel de vedação para certificar-se que não houvesse vazamentos. Esse sistema foi utilizado para todos os testes realizados no presente trabalho.

Para verificar se os fios de cobre, utilizados no sistema, estavam conduzindo a tensão fornecida pela fonte de alimentação, uma de suas extremidades era conectada nessa fonte, enquanto que a outra

extremidade estava conectada em um multímetro, o qual fornecia a medida de tensão que estava passando pelo fio. Isso era feito para garantir que, durante a realização do experimento, a tensão estivesse sendo realmente aplicada nos eletrodos de ratam.

Figura 8. Ilustração do sistema utilizado nessa pesquisa.

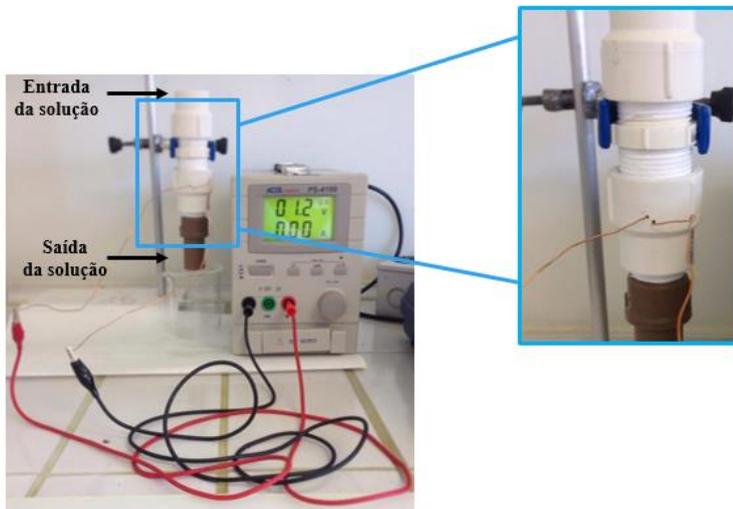


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

### 3.5 DESSALINIZAÇÃO EM PROCESSO PASSE-SIMPLES

Após a montagem do sistema, deu-se início ao processo de dessalinização das soluções contendo cloreto de sódio. Em todos os ensaios realizados foi utilizada apenas a gravidade como força motriz para a passagem da solução pelos eletrodos biomórficos, sendo o fluxo descendente. A Figura 9 ilustra um esquema de como esse processo foi conduzido.

Figura 9. Sistema em funcionamento.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

### 3.5.1 Testes preliminares

Para os primeiros testes realizados, utilizou-se o sistema descrito anteriormente com uma tentativa de dessalinização de uma solução cuja concentração de NaCl era de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para tal teste, variou-se a tensão do sistema em 0,8; 1 e 1,2 V. Esses parâmetros foram escolhidos baseados em estudos descritos na fundamentação teórica. Além disso, em cada teste realizado foram utilizados 25 mL de solução salina.

Para se determinar as concentrações iniciais e finais utilizou-se um condutivímetro digital da marca Ion. Por meio de uma curva de calibração, construída com o auxílio do condutivímetro e, conseqüentemente, de sua curva linearizada, foi possível determinar as concentrações obtidas durante os experimentos. Todas as concentrações descritas no tópico material foram utilizadas para obter a curva de condutividade *versus* concentração, ou seja, a curva de calibração.

É válido ressaltar que, em cada ensaio, as condutividades inicial e final, foram lidas usando o condutivímetro. Além disso, a solução era homogeneizada, antes e após a passagem no sistema, para que não houvesse precipitação do sal. Verificou-se também o pH das soluções antes e após a etapa de dessalinização.

Para se obter a capacidade total de remoção dos íons nesse sistema utilizou-se a equação (7).

$$R_i = \frac{c_0 - C_f}{c_0} \quad (7)$$

onde:  $R_i$  (adimensional) representa a capacidade total de remoção dos íons pelo sistema,  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração da solução na alimentação da coluna e,  $C_f$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração final da solução após ter passado pelo sistema.

### 3.5.2 Cinéticas de eletrossorção

Para os testes de dessalinização decidiu-se realizar cinéticas de eletrossorção de cada uma das combinações das concentrações de 5 e 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  com as tensões de 0,8 e 1,2 V. Essas condições experimentais foram escolhidas com base na revisão da literatura e nos resultados obtidos dos testes preliminares. O processo utilizado foi o mesmo empregado nos testes preliminares, bem como o instrumento de medida, ou seja, o condutivímetro, descrito anteriormente.

Para se obter a capacidade total de remoção dos íons no sistema utilizou-se a equação (8) enquanto que a equação (9) foi empregada para se obter dados de concentração dos íons contidos nos eletrodos.

$$R_c = \frac{c_0 - C(t)}{c_0} \quad (8)$$

$$q_{eq} = \frac{QC_0}{m_e} \left[ \int_0^{t_{sat}} \left( 1 - \frac{C(t)}{c_0} \right) dt \right] \quad (9)$$

onde:  $R_c$  (adimensional) representa a capacidade total de remoção dos íons pelo sistema durante a cinética,  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração da solução na alimentação da coluna e,  $C(t)$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração final da solução em um determinado tempo após ter passado pelo sistema.

Ainda,  $q_{eq}$  ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a concentração dos íons nos eletrodos no equilíbrio,  $Q$  ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) é a vazão volumétrica da solução salina,  $m_e$  (g) é a soma das massas dos dois eletrodos (base seca) e,  $t_{sat}$  (min) é o tempo de saturação, ou seja, o tempo no momento em que o eletrodo para de eletrossorver os íons da solução.

Para a obtenção do volume de solução tratada utilizou-se a equação (10).

$$V_T = Q t_{rup} \quad (10)$$

onde:  $V_T$  (L) representa o volume de solução tratada,  $Q$  ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a vazão volumétrica da solução salina e  $t_{rup}$  (min) o tempo de ruptura, ou seja, o tempo que leva para a concentração de saída da coluna atingir 5% da concentração de alimentação.

Segundo Porada *et al.* (2013), a obtenção da quantidade de íons removidos se dá pela integração numérica da concentração versus tempo de saturação (tomando-se a diferença em relação à concentração de alimentação) e multiplicando-se pela vazão. Assim, a Equação (11) representa a quantidade de íons removidos durante a cinética de eletrossorção.

$$q_{rem} = Q \left[ \int_0^{t_{sat}} (C_0 - C(t)) dt \right] \quad (11)$$

onde:  $q_{rem}$  (g) representa a quantidade de íons removidos durante a cinética de eletrossorção,  $Q$  ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a vazão volumétrica da solução salina,  $t_{sat}$  (min) o tempo de saturação, ou seja, o tempo no momento em que o eletrodo para de eletrossorver os íons da solução e  $C(t)$  ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração final da solução em um determinado tempo após passagem pelo sistema.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOMÓRFICO

Nesse tópico serão discutidos os resultados obtidos referentes à caracterização do material biomórfico. Ressalta-se que nas análises de MEV e EDS optou-se por avaliar os resultados de três amostras de ratam em diferentes situações experimentais: *in natura*, pirolisado e após ensaio de dessalinização, enquanto que nos outros tópicos analisou-se apenas a peça pirolisada.

O eletrodo analisado em MEV e EDS foi aquele utilizado no teste inicial que mostrou o melhor resultado. Com isso, para uma melhor compreensão e visualização dos resultados, optou-se por analisar a peça utilizada no ensaio de dessalinização juntamente com as demais.

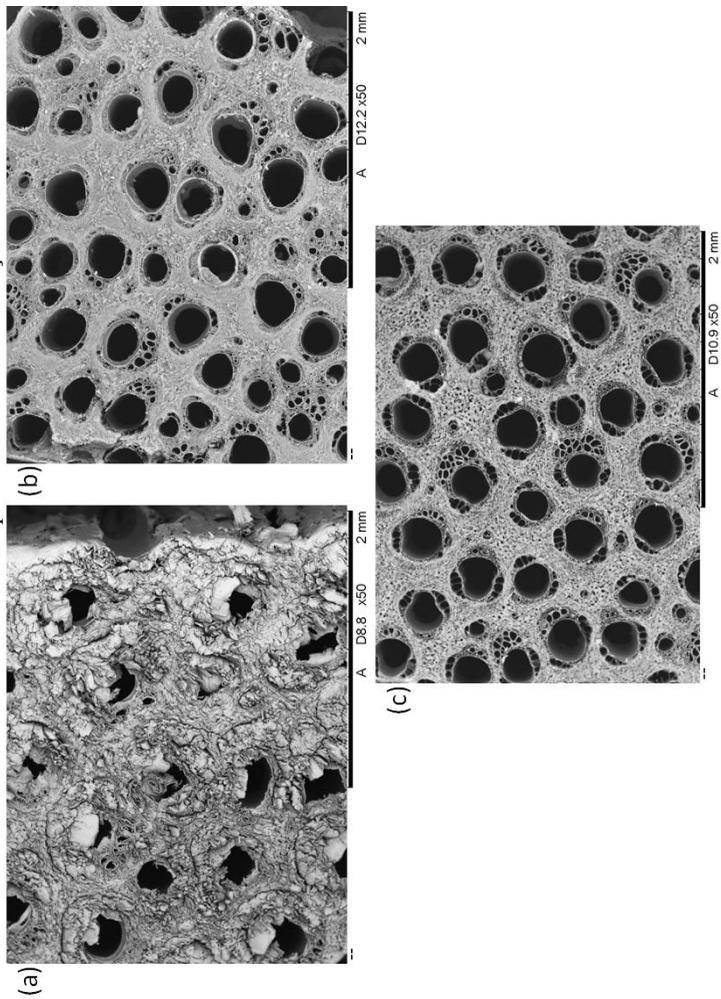
#### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir dos resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a presença de canais naturais que o material biomórfico possui. Além dos canais que podem ser vistos a olho nu, foi com o auxílio da caracterização por MEV que pode se observar os canais naturais menores ao lado daqueles vistos sem instrumentos ópticos. Ressalta-se que os canais maiores presentes nas Figuras 10 e 11 são aqueles vistos a olho nu, sendo que essas imagens representam a vista superior da peça, sendo o corte realizado com o auxílio uma cortadeira elétrica.

Na Figura 10 foi utilizada uma aproximação de 50×, enquanto que na Figura 11 aproximou-se a imagem em 200× e 800×. O intuito de aproximar em 800× foi para verificar se havia algum sal impregnado na amostra, uma vez que, esse material analisado foi o utilizado nos testes de dessalinização. Assim, analisando-se a Figura 11 (c) nota-se que há algumas obstruções nos canais. Porém, acredita-se que são imperfeições da própria matéria-prima. A técnica de EDS foi utilizada para complementar e verificar os componentes químicos presentes na amostra.

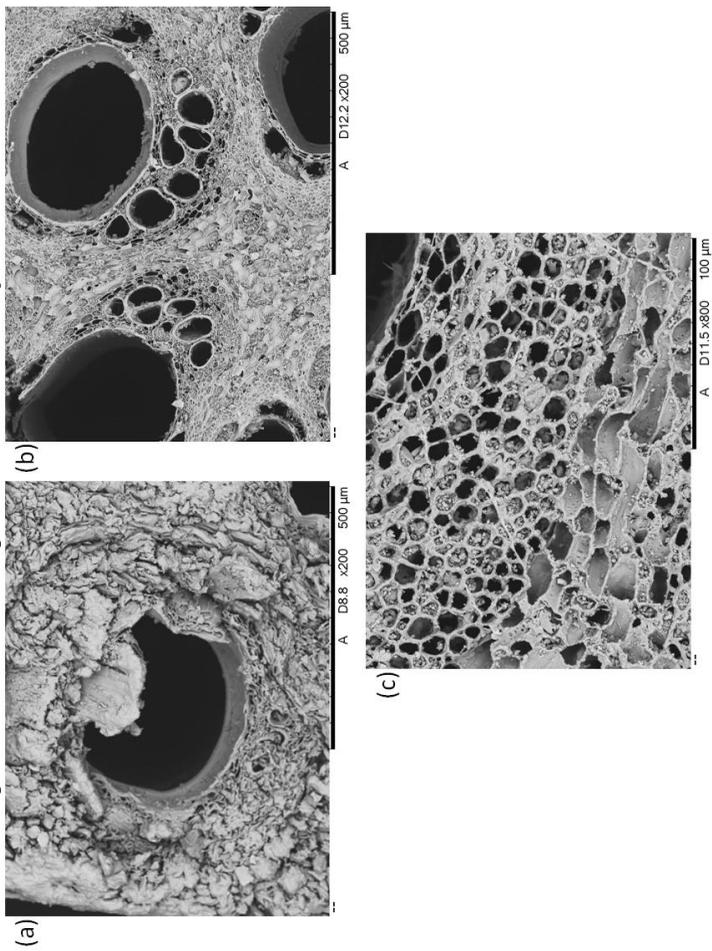
Ainda, ao se observar a Figura 10 (a) e (b) nota-se que, apesar de apresentar canais naturais, a pirólise foi de suma importância para que houvesse a desobstrução dos canais, eliminando, assim, a matéria orgânica presente na amostra, como a lignina, a celulose, entre outros.

Figura 10. MEV vista superior do material biomórfico – corte longitudinal: (a) amostra *in natura*; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 11. MEV vista superior do material biomórfico— corte longitudinal aproximado: (a) amostra *in natura*; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017)

As Figuras 12 e 13 apresentam as imagens de MEV com vista transversal. O objetivo de observar o material transversalmente é verificar a estrutura interna do canal, ou seja, se ele possui tortuosidades ou não e, assim, observar o trajeto da solução pelos canais.

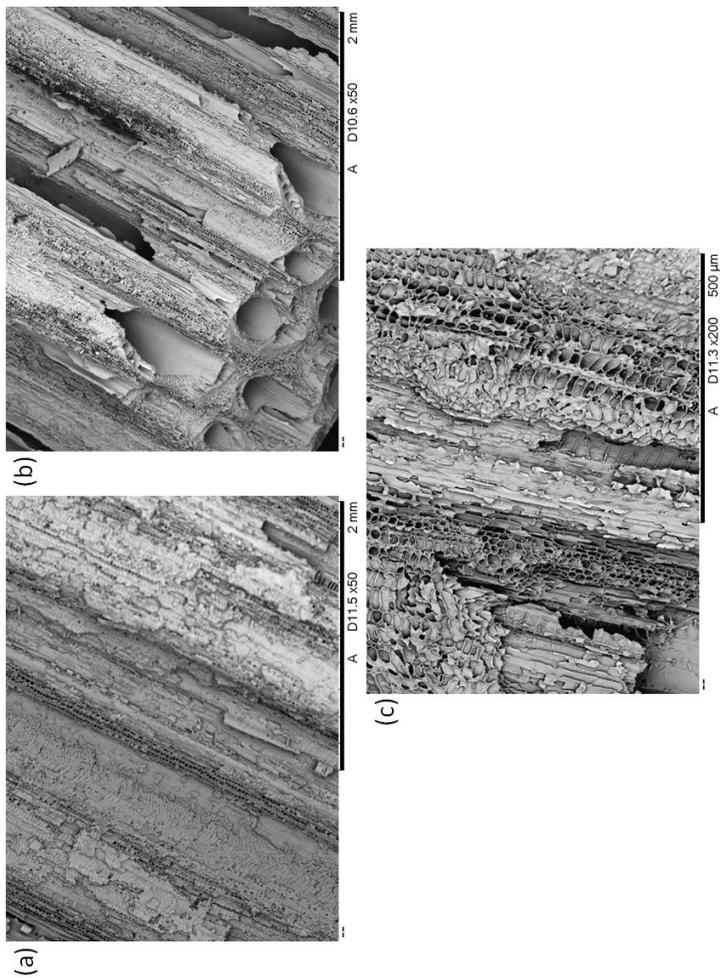
Ao se analisar as Figuras 12 e 13, nota-se que os canais naturais não estão presentes apenas na vista superior, mas também há canais menores ao longo do canal maior por onde a solução salina é transportada. Observa-se também que os canais são perfeitamente retos. Sendo assim, a solução salina flui de modo favorável, sem impedimentos ao longo do canal.

Assim, como dito anteriormente, com o intuito de tentar visualizar algum resquício de sal impregnado, aproximou-se as imagens da peça que foi utilizada após os testes de dessalinização em 200× e 500×. As outras peças tiveram suas imagens aproximadas apenas em 50× e 200×, exceto a imagem (a) da Figura 13, em que houve uma aproximação de 500×. Essa aproximação teve por objetivo obter uma melhor visualização do canal *in natura*.

Analisando-se as Figuras 10, 11, 12 e 13 observa-se, no eletrodo utilizado, a presença de macroporos. Biesheuvel *et al.* (2011) realizaram um estudo estabelecendo uma teoria estendida para a deionização capacitiva. Em seus estudos, eles utilizaram não só as duplas camadas contidas nos poros do eletrodo, mas também os espaços interparticulares dos poros. Eles defendem que a porosidade das interpartículas tornam-se disponíveis para armazenagem do sal, aumentando-se, assim, a capacidade total de armazenamento do eletrodo poroso.

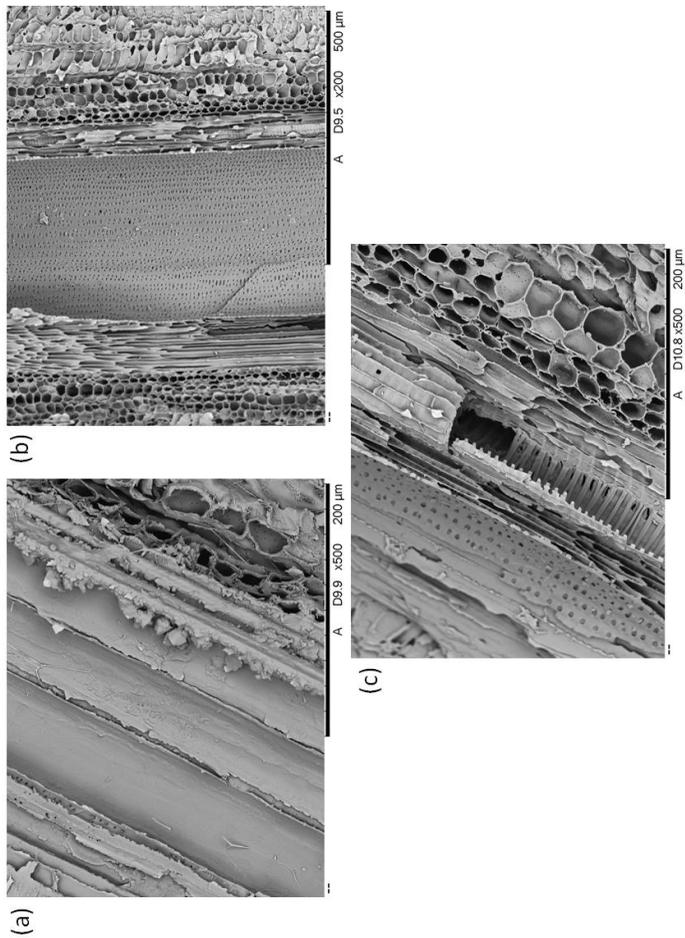
Por fim, por meio dessa análise, pode-se visualizar os inúmeros canais naturais presentes no material biomórfico, mostrando, assim, a sua importância e a sua viabilizada em empregá-lo como eletrodo. Além disso, pode-se notar que o material não apresenta nenhuma tortuosidade ao longo dos canais visualizados.

Figura 12. MEV vista lateral do material biomórfico— corte transversal: (a) amostra *in natura*; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 13. MEV vista lateral do material biomórfico – corte transversal aproximado: (a) amostra in natura; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

### 4.1.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

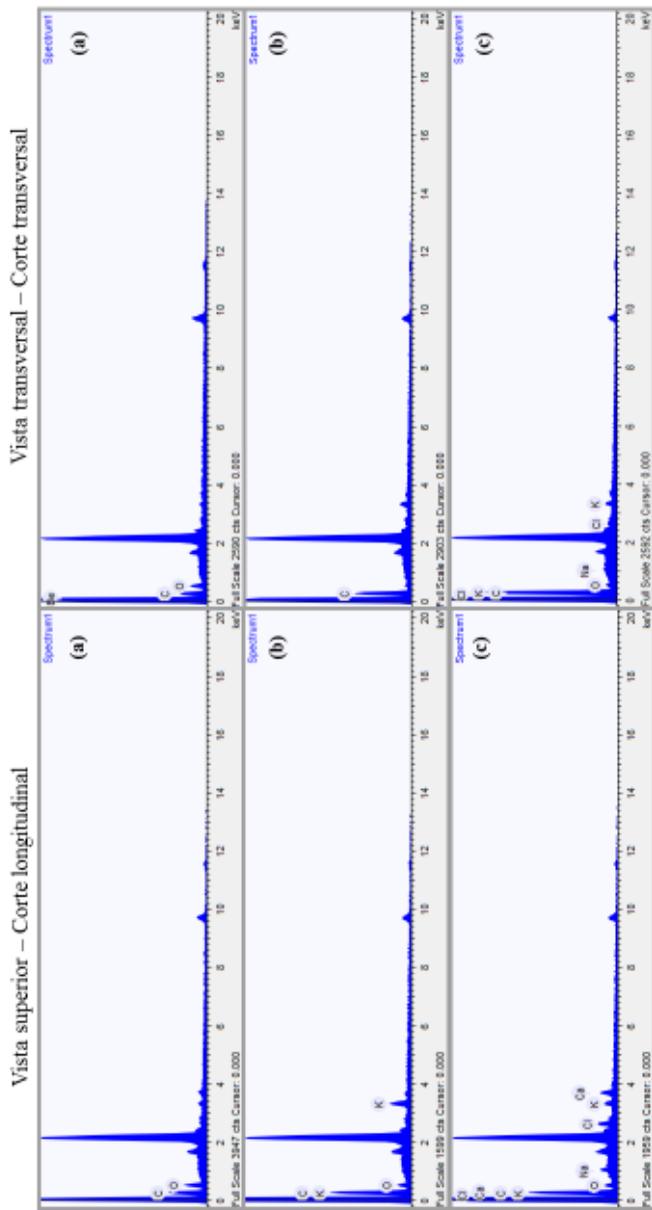
Nesse tópico serão discutidos os resultados referentes à aplicação da técnica de EDS nas mesmas amostras analisadas em MEV, ou seja, três peças de ratam, cada uma com vista superior e vista transversal. Na Figura 14 são apresentados os espectros obtidos por meio da caracterização de EDS, cada qual relacionado a uma amostra diferente.

Ao se analisar os espectros da Figura 14, nota-se que há picos não identificados, os quais se referem ao elemento ouro (Au) utilizado durante a preparação do material para análise. A Tabela 2 apresenta os elementos químicos presentes nas amostras em % de massa. Analisando-se a Figura 14 (a) e a Tabela 2, nota-se que, conforme esperado, a amostra *in natura* possui carbono e oxigênio em sua composição, tanto no corte longitudinal quanto no corte transversal.

Observando-se a Figura 14 (b), corte longitudinal, verifica-se a presença dos elementos potássio e oxigênio na amostra, a qual se dá devido à grande quantidade presente na amostra *in natura*. Ainda na Figura 14 (b) pode ser observado que, após a peça passar pelo processo de pirólise, a quantidade de oxigênio diminuiu, enquanto que a de carbono aumentou. Isso é o esperado, visto que, o processo de pirólise é realizado para eliminar a matéria orgânica do material, sendo desejável que o mesmo seja composto apenas por carbono, característica requerida para eletrodos utilizados na eletrossorção.

Por fim, analisando-se a Figura 14 (c) verifica-se a presença dos elementos químicos sódio, cloro e cálcio (presente apenas no corte longitudinal). Essa presença deve-se ao fato desses elementos estarem presentes na peça *in natura*, apesar de não terem sido identificados na Figura 14 (a) e nem quantificados na Tabela 2. Afinal, é possível identificar a presença de todos os picos desses elementos, alguns com menor intensidade, nos espectros obtidos.

Figura 14. Espectros de dispersão de energia do material biomórfico (Intensidade (u.a.) versus Energia (keV): (a) amostra *in natura*; (b) amostra pirolisada; (c) amostra após ensaio de dessalinização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 2. Resultados da análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) do material biomórfico.

Eletrodo	Corte	Componentes Químicos (% de massa)					
		C	O	Na	Cl	K	Ca
<i>In natura</i>	Longitudinal	53	47	-	-	-	-
	Transversal	54	46	-	-	-	-
Pirolisado	Longitudinal	60	29	-	-	11	-
	Transversal	100	-	-	-	-	-
Após ensaio de dessalinização	Longitudinal	67	19	2	4	3	5
	Transversal	81	14	1	1	3	-

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

### 4.1.3 Densidade geométrica

A densidade geométrica do eletrodo utilizado nessa pesquisa foi obtida pesando-se a massa do material e realizando-se suas medidas (diâmetro e altura). A Tabela 3 apresenta os dados obtidos, em triplicata, da massa e das medidas do material biomórfico, bem como o desvio padrão de cada medida. Aplicando-se os dados obtidos na equação (1), tem-se que a densidade aparente, ou geométrica, do eletrodo equivale a  $0,360 \pm 0,003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ou  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Essa medida se refere apenas a um dos eletrodos e que este possui um formato cilíndrico.

Tabela 3. Dados para o cálculo da densidade volumétrica do eletrodo estudado.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio padrão
$m_e$ (g)	0,951	0,951	0,950	0,95	-
$d$ (cm)	2,597	2,612	2,586	2,60	$\pm 0,01$
$r_e$ (cm)	1,30	1,306	1,293	1,30	$\pm 0,007$
$h$ (cm)	0,501	0,497	0,498	0,50	$\pm 0,002$
$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	2,654	2,663	2,616	2,64	$\pm 0,03$
$\rho_{\text{aparente}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	0,358	0,357	0,363	0,36	$\pm 0,003$

onde  $m_e$  (g) representa a massa do eletrodo,  $d$  (cm) o diâmetro do eletrodo,  $r_e$  (cm) o raio do eletrodo,  $h$  (cm) a altura do eletrodo,  $V_e$  (cm<sup>3</sup>) o volume do eletrodo e  $\rho_{\text{aparente}}$  (g·cm<sup>-3</sup>) a densidade aparente do eletrodo.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A Tabela 4 apresenta os valores densidades aparentes de eletrodos obtidos em outros estudos realizados aplicando a tecnologia de eletrossorção, porém, com outros materiais utilizados como eletrodos. Analisando-se os dados da Tabela 4, nota-se que a densidade volumétrica varia entre 0,27 e 0,58 g·mL<sup>-1</sup>. Comparando-se com a densidade aparente obtida nessa pesquisa (0,36 m·L<sup>-1</sup>), conclui-se que essa se encontra na faixa de variação analisada.

Ainda na Tabela 4, ao se comparar os dados de densidade aparente com os dados de remoção específica, verifica-se que não há uma dependência entre essas duas medidas. Ou seja, a pesquisa que apresenta maior remoção (Porada *et al.* (2012)), não apresenta nem a menor e nem a maior densidade.

Além disso, ao se observar o valor de densidade geométrica dos materiais utilizados nos estudos de Porada *et al.* (2012), percebe-se que

mesmo com uma densidade próxima dos dois eletrodos analisados, o valor de remoção obtido pelos dois materiais apresenta uma discrepância significativa. Com isso, acredita-se que a densidade geométrica não é um fator tão relevante em relação à remoção de sal. Porém, é um dado importante ao se comparar com a densidade real, bem como na obtenção da porosidade, pois assim, pode ser verificado a presença de poros na amostra.

Tabela 4. Densidades volumétricas de alguns eletrodos utilizados na tecnologia de deionização capacitiva.

Material do eletrodo	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referência
monólitos de aerogel de carbono	0,33	9,6	SUSS <i>et al.</i> (2012)
carvão ativado comercial	0,50	6,9	PORADA <i>et al.</i> (2012)
carbono derivado de carbetto	0,47	12,4	
carvão ativado comercial	0,55	10,5	BIESHEUVEL <i>et al.</i> (2011).
carvão ativado comercial	0,58	10,9	ZHAO <i>et al.</i> (2010)

onde:  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a remoção específica ou concentração na fase sólida.

Fonte: adaptado de PORADA *et al.* (2013).

#### 4.1.4 Picnometria ao He

Ao realizar a caracterização de picnometria ao hélio foi possível obter o valor de porosidade do eletrodo estudado. Inicialmente, a partir dessa técnica, obteve-se os valores de densidade real e, posteriormente, o volume real, cujos valores são, respectivamente,  $1,60 \pm 0,06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $0,60 \pm 0,02 \text{ cm}^3$ . Os dados utilizados para obtenção desses valores estão apresentados na Tabela 5.

Com o auxílio da equação (5), obteve-se a porosidade do eletrodo biomórfico estudado, sendo equivalente a  $62,9 \pm 0,02 \%$ , sendo que o volume de poros obtido foi igual a  $2,04 \pm 0,05 \text{ cm}^3$  e o volume total igual a  $3,24 \pm 0,04 \text{ cm}^3$ . Assim, nota-se que o material biomórfico apresenta porosidade para a utilização do mesmo como eletrodo na tecnologia de eletrossorção.

Tabela 5. Dados para obter a densidade real do eletrodo estudado.

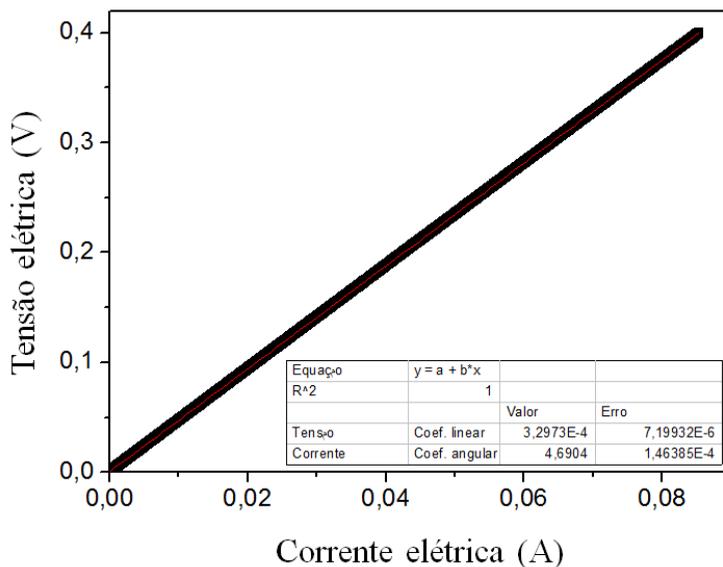
	Medida 1	Medida 2	Média	Desvio padrão
$m_e$ (g)	0,951	0,951	0,951	-
$\rho_{real}$ ( $g\ cm^{-3}$ )	1,56	1,65	1,60	$\pm 0,06$
$V_{real}$ ( $cm^3$ )	0,61	0,58	0,60	$\pm 0,02$

onde:  $m_e$  (g) representa a massa do eletrodo,  $\rho_{real}$  ( $g\cdot cm^{-3}$ ) a densidade real do eletrodo e  $V_{real}$  ( $cm^3$ ) o volume real do eletrodo.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

#### 4.1.5 Curva de Tensão *versus* Corrente

Por meio de um traçador de curva foi possível construir a curva de tensão *versus* corrente, conforme ilustrado na Figura 15. Analisando-se essa curva, nota-se que o material biomórfico utilizado como eletrodo comporta-se como um material condutor ôhmico, visto que há uma proporcionalidade constante entre a corrente e a tensão.

Figura 15. Curva I *versus* T do material biomórfico

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Realizando-se uma regressão linear na curva apresentada na Figura 15, observa-se que esse modelo estatístico representa de forma satisfatória os dados experimentais. Nota-se que o valor do coeficiente de correlação,  $R^2$ , é igual a 1, ou seja, é o valor ótimo para esse modelo. Assim, por meio da equação da reta dada pela regressão linear, Equação (12), tem-se o valor da resistência elétrica do eletrodo de ratam. Esse valor dá-se pela relação entre a Equação (6) e a Equação (12).

$$y = 3,297 \cdot 10^{-4} + 4,69x \quad (12)$$

Sabendo-se que a resistência elétrica do material é determinada pelo coeficiente angular da reta após a mesma ser linearizada, tem-se um valor de resistência elétrica de  $4,69 \Omega$ . Ainda, utilizando-se as equações (7) e (8), obtém-se a resistividade elétrica de  $0,5 \Omega \cdot m$  e a condutividade elétrica de  $2 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .

Analisando-se a Figura 15 e os dados de resistividade obtidos, percebe-se que a escolha do material a ser utilizado como eletrodo foi favorável, uma vez que quanto menor a resistividade, mais facilmente o material permitirá a passagem da corrente elétrica. Ainda, por se tratar de um resistor ôhmico, o eletrodo composto pelo material biomórfico apresenta uma baixa resistência e, conseqüentemente, uma maior condutividade elétrica, característica importante quando se fala em eletrossorção.

Gao *et al.* (2016) estudaram um compósito para ser utilizado como ânodo na tecnologia de deionização capacitiva. Esse compósito era constituído por carbono e um polímero de troca aniônica. Os resultados obtidos foram mais eficientes utilizando esse polímero no compósito comparado à não utilização do mesmo. Com isso, após realizar a caracterização do material estudado, o voltamograma cíclico apresentou regiões entre 0,25 e 0,04 V, mostrando que os eletrodos tem menor capacidade de adsorção de íons. Por fim, o eletrodo biomórfico, diferentemente do eletrodo estudado por Gao *et al.* (2016), não possui regiões com menor capacidade de eletrossorção.

## 4.2 DESSALINIZAÇÃO EM PROCESSO PASSE-SIMPLES

### 4.2.1 Testes preliminares

Antes de se iniciar os testes preliminares de dessalinização utilizando o sistema proposto nesse trabalho, obteve-se uma curva de calibração do condutímetro. A Figura 16 apresenta essa curva

linearizada para que fosse possível obter os valores de concentração inicial e final da solução salina utilizada.

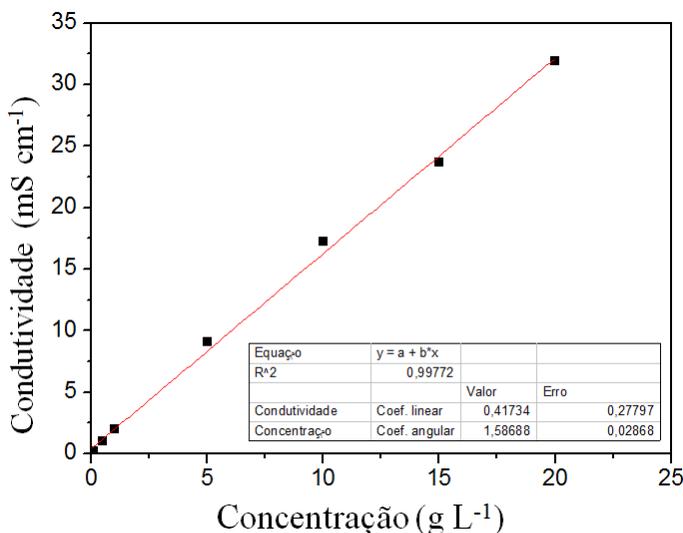
Analisando-se os dados obtidos após a regressão linear obteve-se a Equação (13) como a equação da reta. É válido ressaltar que em todos os ensaios posteriores essa curva foi utilizada para a determinação das concentrações obtidas. Nota-se uma boa linearidade dos dados, sendo o valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , igual a 0,998. Assim, o modelo estatístico linear ajustou de forma satisfatória os dados em questão.

$$y = 0,417 + 1,587x \quad (13)$$

Segundo Porada *et al.* (2013), quando se utiliza a tecnologia de deionização capacitiva em escala laboratorial para dessalinizar água salinas, é comum a utilização de uma solução de sal contendo apenas NaCl ou KCl. Desta forma, justifica-se a utilização apenas do sal NaCl nessa pesquisa. Ainda, a escolha da concentração utilizada foi baseada em dados da literatura contidos na revisão bibliográfica.

Antes de iniciar os ensaios de eletrossorção, foram feitos testes para verificar o comportamento da água destilada no sistema, uma vez que a água destilada apresenta íons em sua composição. Esses testes foram realizados, pois utilizou-se água destilada para o preparo da solução salina. Além desse teste, realizou-se outro fazendo-se passar a solução salina apenas nos papéis filtro que serviriam como espaçadores no sistema. A partir dos testes realizados, constatou-se que não havia nenhuma interferência no sistema dessas variáveis citadas.

Figura 16. Curva de calibração do condutivímetro.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os primeiros testes foram realizados com concentração da solução salina de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Inicialmente aplicou-se uma tensão de  $0,8 \text{ V}$  no sistema, não obtendo nenhuma dessalinização, ou seja, a condutividade inicial da solução era igual a condutividade final após a solução passar pelo sistema. Posteriormente, com a mesma concentração, aumentou-se a tensão para  $1 \text{ V}$  e novamente obteve-se o mesmo resultado. Por fim, aumentou-se a tensão para  $1,2 \text{ V}$  e novamente manteve-se a mesma condutividade, inicial e final.

Porada *et al.* (2013) verificaram que quando se utiliza o modo de operação batelada na deionização capacitiva, com baixas salinidades iniciais, o processo não tem um rendimento de dessalinização alto. Eles sugerem que isso ocorre não em virtude do modo de operação utilizado, mas por existir uma quantidade limitada de sal no sistema. Assim, os pesquisadores recomendam que para uma maior eletrossorção é necessário utilizar-se o modo de operação Passe-simples, além de concentrações mais elevadas, acima de  $292 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A concentração citada anteriormente é referente ao trabalho de Biesheuvel *et al.* (2011), os quais observaram uma dependência da quantidade eletrossorvida de sal em função da concentração de sal. Com isso, eles sugerem variar a concentração de sal na solução ao invés de usar apenas um valor.

Assim, após alguns experimentos não apresentarem a dessalinização da solução, decidiu-se aumentar a concentração inicial em 10 vezes, ou seja, usar uma concentração salina de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Assim, com essa nova concentração e aplicando-se uma tensão de 1,2 V nos eletrodos biomórficos, foi possível obter uma remoção de sal de 13,12%. É válido ressaltar que esse resultado foi obtido em 25 mL finais de solução salina. Foram medidos os pHs de todas as soluções utilizadas, antes e após a passagem pelo sistema, sendo que não houve uma variação significativa do pH, sendo este mantido entre 8,5 e 9.

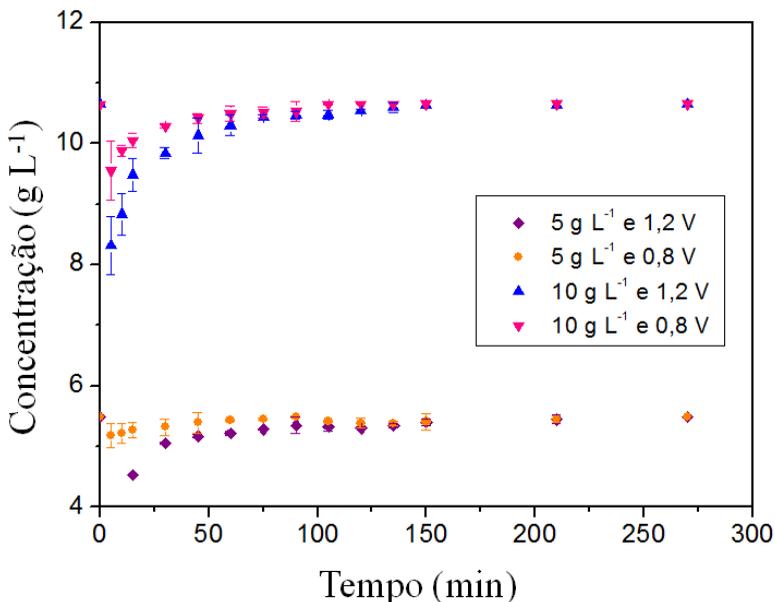
#### 4.2.2 Cinéticas de eletrossorção

Nesse tópico serão apresentados os resultados referentes às diferentes eletrossorções obtidas em um determinado espaço de tempo. Li *et al.* (2016) estudaram o desempenho de eletrossorção de diferentes íons e verificaram que a razão de hidratação, ou seja, a razão entre o raio hidratado e o raio iônico afeta de forma significativa a capacidade de eletrossorção. Com isso, para realizar as cinéticas de eletrossorção optou-se por passar água destilada pelos eletrodos antes de passar a solução salina. Um dos intuitos era aumentar a penetração da solução nos eletrodos de carbono, visto que, esses não possuem uma alta permeabilidade.

Como durante os ensaios aqui realizados utilizou-se apenas a gravidade como força motriz para que a solução passasse pelos eletrodos, uma certa dificuldade foi encontrada na obtenção de uma vazão constante. No início do processo, apesar dos eletrodos estarem molhados com água destilada, a solução passava por entre os poros de forma mais lenta, sendo que, à medida que o tempo passava e os poros eram preenchidos, a vazão aumentava. Assim, para realizar os cálculos da concentração dos íons contidos nos eletrodos, do volume de solução tratada e da quantidade de íons removidos durante a cinética de eletrossorção, optou-se por realizar uma média da vazão determinada ao longo do tempo, sendo essa igual a  $0,0008 \pm 0,0002 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A Figura 17 apresenta os resultados para as cinéticas de eletrossorção obtidas para as tensões e concentrações anteriormente determinadas. Ao se analisar essa figura, nota-se que nos primeiros minutos ocorre a maior eletrossorção dos íons e, após aproximadamente 50 min o equilíbrio é atingido não havendo mais remoção dos íons. Além disso, é perceptível que a utilização de uma tensão maior auxilia na maior remoção de íons e, como Porada *et al.* (2013) mencionaram em sua pesquisa, quanto maior a concentração melhor será a eletrossorção.

Figura 17. Cinéticas de eletrossorção.



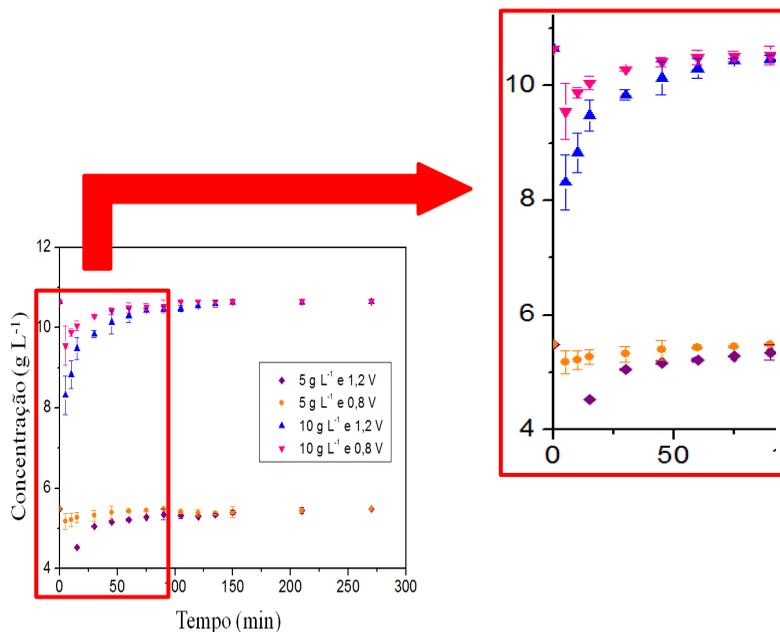
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Ainda na Figura 17, percebe-se que os maiores desvios estão associados aos primeiros pontos coletados. Acredita-se que esses erros estejam associados a dificuldade anteriormente comentada, ou seja, vazão variável. Afinal, quando se tem uma baixa vazão no início do processo, a quantidade de solução tratada é pequena, havendo, assim, uma dificuldade no momento em que se mede a condutividade da solução. Nota-se que os desvios tendem a diminuir ao longo do tempo, uma vez que a vazão aumenta e, conseqüentemente, a quantidade de solução também. Afinal, quanto maior a quantidade de solução, melhor será a análise da condutividade, pois o eletrodo estará completamente imerso na solução.

Ainda, quando se trabalha com concentrações maiores percebe-se que os erros associados a essa condição também aumentam. Com isso, ao longo desse tópico serão apresentados mais resultados das cinéticas realizadas e, em todos os resultados percebe-se um maior desvio no início do processo, bem como nos ensaios em que se utilizou a maior concentração.

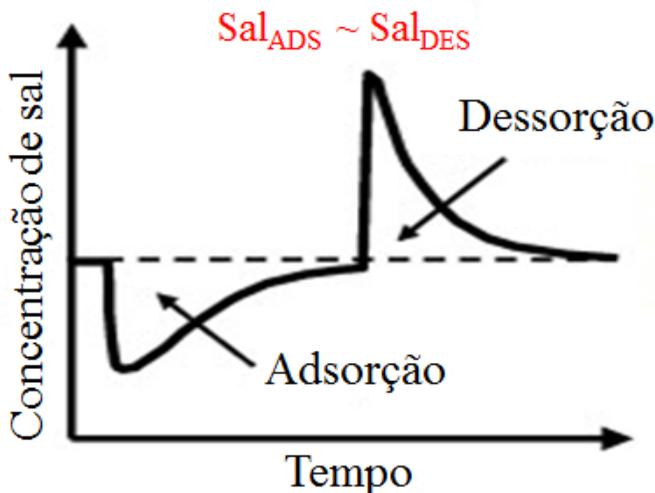
Todos os ensaios foram realizados no modo passe-simples e aplicando diferentes tensões contínuas para tornar possível a eletrossorção. A Figura 18 apresenta as cinéticas de eletrossorção com destaque na parte inicial do processo. O objetivo desta estratégia é comparar o ciclo apresentado na literatura (Figura 19) com o ciclo obtido como resultado dessa pesquisa (Figura 18). Ressaltando que a Figura 19 apresenta uma análise de ciclo adsorção-dessorção para operação com tensão constante, em processo passe-simples.

Figura 18. Cinéticas de eletrossorção destacadas.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 19. Deionização capacitiva utilizando operação com tensão constante (CV), dessorção em 0 V e processo passe-simples.



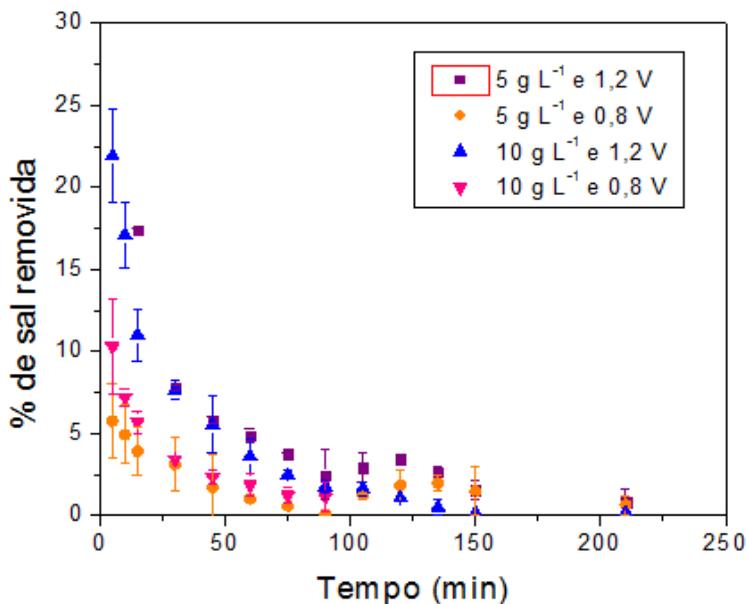
Fonte: adaptado de PORADA *et al.*, 2013.

Assim, comparando-se a parte do gráfico destacado apresentado na Figura 18 com a etapa de adsorção da Figura 19, é possível notar a semelhança nos comportamentos dos gráficos, o qual era esperado devido às condições experimentais utilizadas. Além disso, apesar de não ter sido realizado o processo de dessorção, pode-se ter uma ideia de como seria o comportamento no gráfico observando-se a Figura 19.

A Figura 20 apresenta o percentual de sal removido ao longo do tempo. Novamente, nota-se os maiores desvios no início do processo, bem como na concentração mais elevada. Ainda, é possível observar que a condição experimental que mais removeu sal foi a de concentração igual a  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e tensão igual a 1,2 V. Além disso, nota-se que após 50 min, o sistema com maior tensão ainda continua removendo sal, porém, em uma menor quantidade, abaixo de 5%.

Já nos ensaios realizados com 0,8 V houve diminuição na quantidade de sal removida, abaixo de 5%, já nos primeiros minutos, ou seja, antes de 25 min. Sendo que para a maior concentração, apesar dessa tensão aplicada, houve maior remoção de sal quando comparada à outra concentração. Nota-se, assim, como Porada *et al.* (2013) relatou, a importância de se utilizar uma tensão mais alta, além de uma concentração de sal mais elevada.

Figura 20. Percentual de sal removido ao longo do tempo.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Rommerskirchen *et al.* (2015) realizaram um estudo em processo passe-simples no qual utilizaram um eletrodo de pó de carvão ativado. A solução salina utilizada possuía uma concentração de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , a qual era recirculada no sistema. Além disso, utilizaram uma tensão de 1,2 V no sistema. A partir desse experimento, os autores obtiveram uma diminuição de aproximadamente 7,5% da concentração inicial e cerca de 2,5% após atingir estado estacionário. Além disso, os autores relatam uma recuperação de água de até 87%. Observando-se novamente a Figura 21, nota-se que, para a mesma tensão utilizada, porém com concentrações maiores, tem-se uma maior porcentagem de remoção até cerca de 30 min após o início do ensaio.

A Tabela 6 mostra os dados obtidos a partir das cinéticas de eletrossorção e a Figura 21 apresenta a quantidade de sal removida durante o processo de eletrossorção.

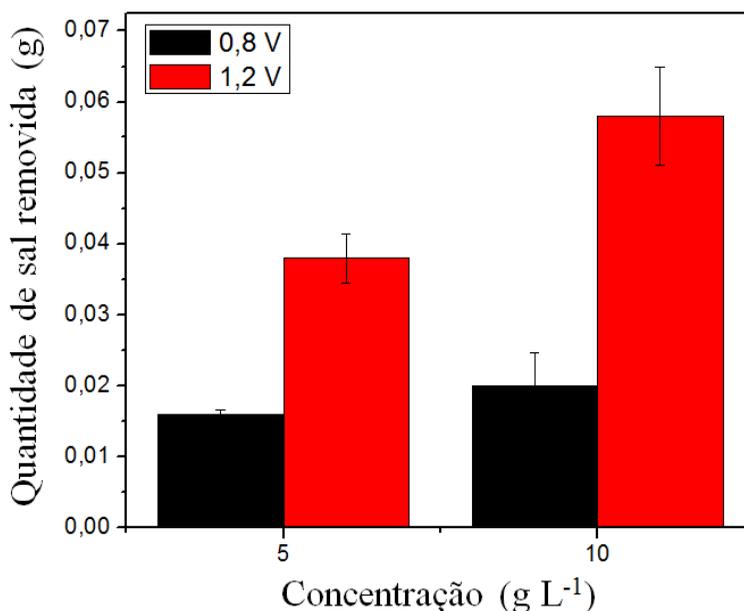
Tabela 6. Dados obtidos a partir das cinéticas de eletrossorção.

$C_0$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	$U$ (V)	$V_t$ (L)	$q_{eq}$ ( $\text{g g}^{-1}$ )	$q_{rem}$ (g)
5	0,8	0,024	$0,0081 \pm 0,0006$	$0,016 \pm 0,007$
	1,2	0,048	$0,018 \pm 0,008$	$0,038 \pm 0,003$
10	0,8	0,036	$0,010 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,005$
	1,2	0,072	$0,027 \pm 0,009$	$0,058 \pm 0,007$

onde:  $C_0$  ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) representa a concentração inicial da solução,  $U$  (V) a tensão aplicada nos eletrodos,  $V_t$  (L) o volume de solução tratada,  $q_{eq}$  ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a concentração dos íons nos eletrodos no equilíbrio e  $q_{rem}$  (g) a quantidade de sal removida.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 21. Quantidade de sal removido após processo de eletrossorção.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Ao analisar a Tabela 6, nota-se que os maiores volumes de solução tratados foram obtidos quando se utilizou uma maior tensão.

Além disso, fixando-se a tensão em 1,2 V, percebe-se que a concentração inicial de  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  foi aquela que resultou num maior volume de solução tratada. Ainda, analisando essa tabela e a Figura 21, os dados de  $q_{eq}$  ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $q_{rem}$  (g) nota-se que os melhores resultados obtidos foram na condição de  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e 1,2 V, apesar de apresentarem os maiores desvios.

Zornitta (2015) estudou diferentes composições de eletrodos para ser utilizado na técnica de deionização capacitiva. Por meio de sua pesquisa ele concluiu que, ao utilizar eletrodos mais espessos, a quantidade de íons removidos aumentou. Além disso, ele adicionou NaCl no eletrodo mais espesso e verificou que a concentração de equilíbrio também aumentou, provavelmente devido ao aumento da macroporosidade.

Com isso, esse pesquisador defende que um aumento na macroporosidade leva a um aumento no acesso aos outros poros existentes, aumentando-se, assim, a remoção específica de sal, bem como a concentração de equilíbrio. Assim, Zornitta (2015) afirma que a espessura do eletrodo é um parâmetro de suma importância, pois esse pode alterar o transporte difusivo nos macroporos e também afetar a atividade eletroquímica no filme poroso. As espessuras de eletrodos utilizados nessa pesquisa variaram entre 150 a 263  $\mu\text{m}$  em processo em batelada.

Assim, além das condições experimentais já discutidas, o fato de se ter utilizado eletrodos de espessura igual a 5000  $\mu\text{m}$  foi de suma importância para a obtenção de resultados tão favoráveis. Apesar de se ter utilizado papel filtro como separador, obteve-se ótimos resultados de remoção de sal. Afinal, segundo o estudo de Bian *et al.* (2016), ao utilizarem separadores de papel filtro, obtiveram uma menor taxa de dessalinização quando comparados a outros espaçadores.

Bian *et al.* (2016) optaram por investigar os separadores utilizados na tecnologia de deionização capacitiva. Em seu estudo, analisaram três diferentes materiais: fibras ativas de carbono, fibras de aço inoxidável e papel filtro. Após a análise dos resultados, concluíram que ao se utilizar um separador de fibras ativas de carbono obtiveram uma maior taxa de dessalinização, bem como uma maior capacidade de adsorção. Posteriormente estava o espaçador de fibras de aço inoxidável e, por fim, com a menor dessalinização, o separador de papel filtro. As taxas de dessalinização obtidas foram, respectivamente, 513,4, 374,1 e 297,9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Por meio da análise de espectrometria de impedância eletroquímica foi possível verificar que o separador de fibras ativas de carbono reduziu consideravelmente a resistência interna do eletrodo de eletrossorção, aumentando, assim, a dessalinização. Desta forma, Bian *et al.* (2016) mostraram a importância e a necessidade de se revisar os separadores a serem utilizados na deionização capacitiva. As condições experimentais utilizadas por esses pesquisadores foram: concentração inicial de  $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , tensão aplicada de 1,2 V, eletrodos comerciais de fibras de carvão ativado com espessura de  $\sim 5 \text{ mm}$  e modo de operação batelada.

A Tabela 7 apresenta alguns estudos utilizando tecnologia de deionização capacitiva, na qual foram selecionados aqueles que utilizaram concentrações iniciais acima de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e realizados no processo passe-simples. Essas escolhas serviram de base para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. Para uma melhor visualização e comparação de resultados, os valores da remoção específica obtida a partir das cinéticas de eletrossorção também estão presentes na Tabela 7.

Ao se observar o estudo de Ryoo *et al.* (2003), nota-se que o resultado obtido em termos de remoção dessalinizando-se a solução de NaCl a  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  com eletrodos biomórficos foi superior. Ressalta-se que mesmo utilizando-se uma menor tensão, ou seja, 0,8 V, ainda foi possível obter uma maior remoção quando comparada à remoção realizada com os eletrodos feitos de tecido de carvão ativado com  $\text{TiO}_2$ . Deve-se levar em consideração que a pesquisa de Ryoo *et al.* (2003) foi realizada em modo batelada e, como visto anteriormente, para uma maior remoção aconselha-se utilizar processo passe-simples.

Em relação aos outros estudos em que se fez uso do processo passe-simples, nota-se que a remoção específica obtida por esse trabalho é superior aos apresentados na Tabela 7 quando analisa-se os resultados obtidos para tensões aplicadas de 1,2 V. Para os resultados de tensões igual a 0,8 V tem-se suas exceções.

Ao observar os resultados obtidos por Kim *et al.* (2010) e Porada *et al.* (2012), utilizando eletrodo de carvão ativado comercial, nota-se que, apesar de empregar uma tensão menor, 0,8 V, os resultados obtidos neste estudo permitiram uma maior remoção de íons quando comparado aos dois estudos citados. Exceto quando Porada *et al.* (2012) utilizaram tensão igual a 1,4 V.

Tabela 7. Resumo dos diferentes materiais de eletrodos e sua performance de eletrossorção em células de DIC.

Material de carbono	Condições experimentais				Referência
	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{cel}}$ (V)	Modo de operação	$q$ (mg g <sup>-1</sup> )	
tecido de carvão ativado com TiO <sub>2</sub>	~ 5844	1	batelada	4,3	RYOO, <i>et al.</i> (2003)
carvão ativado	~ 200	1,5	passe-simples	3,7	KIM, <i>et al.</i> (2010)
	~ 200	1,5	passe-simples	5,3	
carvão ativado comercial	~ 292	1,2	passe-simples	10,9	ZHAO, R. <i>et al.</i> (2010)
	~ 1170	1,4	batelada	13	
carvão ativado comercial	~ 292	1,2	passe-simples	10,5	BIESHEUVEL, <i>et al.</i> (2011)
	~ 292	1,2	passe-simples	12,8	
	~ 292	1,2	passe-simples	14,2	
carvão ativado comercial	~ 292	1,2	passe-simples	6,9	PORADA, S. <i>et al.</i> (2012)
	~ 292	1,4	passe-simples	8,4	
carbono derivado de carvão	~ 292	1,2	passe-simples	12,4	PORADA, S. <i>et al.</i> (2012)
	~ 292	1,4	passe-simples	14,9	
nanotubos de carbono impregnados com TiO <sub>2</sub>	~ 500	1,2	batelada	4,3	HAIBO, <i>et al.</i> (2016)
	~ 500	0,8	batelada	6,3	
nanopartículas de ZnO incorporadas com nanofolhas de óxido de grafeno	~ 50	1	batelada	4,9	YASIN, <i>et al.</i> (2016)
	~ 50	1,2	batelada	4,76	
	~ 5000	0,8	passe-simples	8,13 ± 0,6	
ratam pirolisado	~ 5000	1,2	passe-simples	18,3 ± 0,8	Este trabalho
	~ 5000	1,2	passe-simples	18,3 ± 0,8	

ratam pirolisado	$\sim 10000$	$\frac{0,8}{1,2}$	passé-simples	$\frac{11 \pm 2,49}{27,5 \pm 8,49}$	Este trabalho
------------------	--------------	-------------------	---------------	-------------------------------------	---------------

Onde:  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial da solução,  $E_{cel}$  (V) representa a diferença de potencial aplicada na célula,  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a remoção específica ou concentração na fase sólida. Todos esses experimentos utilizaram soluções de NaCl.

Fonte: adaptado de Porada *et al.* (2013) e desenvolvido pela autora.

Haibo *et al.* (2016) estudaram a utilização de eletrodos a base de nanotubos de carbono impregnados com  $\text{TiO}_2$  na tecnologia de deionização capacitiva. Comparando-se com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 7, mesmo com concentrações maiores, nota-se que o eletrodo a base material biomórfico foi mais eficiente quando comparado ao eletrodo utilizado por Haibo *et al.* (2016). Novamente deve ser considerado o modo de operação.

Eletrodos de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  incorporadas com nanofolhas de óxido de grafeno foram estudados por Yasin *et al.* (2016) com o objetivo de dessalinizar utilizando a tecnologia de eletrossorção. Observando na Tabela 7 os resultados obtidos por eles, o que mais chama a atenção nesse trabalho foi que, ao aumentar a tensão aplicada, houve uma diminuição na capacidade de remoção. Isso mostra que há exceções quando se diz que com o aumento da tensão há também um aumento na capacidade de remoção. É importante sempre levar em consideração as condições experimentais, bem como a composição do eletrodo.

Por fim, por meio da realização dos testes cinéticos de eletrossorção, bem como pelas comparações anteriormente citadas, nota-se que a técnica de deionização capacitiva utilizando eletrodos biomórficos mostrou-se promissora no que diz respeito à dessalinização. Por meio dessas técnicas e pelas condições experimentais realizadas, foi possível obter valores significativos de dessalinizações.

## 5 CONCLUSÕES

A partir da realização desse trabalho constatou-se que a dessalinização é uma alternativa promissora para resolver o problema da água no mundo. Além disso, foi possível verificar que a utilização de eletrodos biomórficos na dessalinização empregando a técnica da deionização capacitiva foi satisfatória no que diz respeito à remoção de sal.

Notou-se também que a caracterização do material utilizado foi de fundamental importância para entender as suas características, a sua funcionalidade e também o seu comportamento no processo. Ainda, o sistema construído se mostrou viável para operar todos os testes de eletrossorção, sendo possível a verificação das melhores condições operacionais no que diz respeito às concentrações e tensões.

Por fim, os testes cinéticos de eletrossorção apresentaram ótimos resultados quando comparados a outros estudos, mostrando, assim, o grande potencial ao se utilizar eletrodos provindos de fonte renovável. Com isso, após todo o estudo realizado foi possível obter bons resultados de dessalinizações de soluções com altas concentrações utilizando baixas tensões e eletrodos biomórficos, aplicando a tecnologia de deionização capacitiva.



## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Após a realização desse trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros foram propostas como: verificar o comportamento de dessorção e otimizar o sistema utilizado com o intuito de diminuir os erros obtidos durante a operação, principalmente minimizar os desvios obtidos no início do processo. Além disso, recomenda-se modelar as cinéticas de eletrossorção obtidas a partir da realização desse trabalho e buscar/aplicar novos separadores com o objetivo de aumentar a remoção de sal também são propostos. Por fim, sugere-se testar novas soluções de sal com maiores concentrações e, até mesmo, utilizar água do mar, ao invés de sintetizada, para verificar o seu comportamento ao longo do processo.



## REFERÊNCIAS

AHMED, F. E.; LALIA, B. S. e HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, [s.l.], v. 356, p.15-30, jan. 2015.

AHN, C. H. *et al.* Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 5, p.1551-1559, set. 2012.

ANAND, R. K. *et al.* Bipolar Electrode Focusing: Faradaic Ion Concentration Polarization. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 83, n. 6, p.2351-2358, 15 mar. 2011.

ALMARZOOQI, F. A. *et al.* Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review. **Desalination**, [s.l.], v. 342, p.3-15, jun. 2014.

BERTI, L. F. **Caracterização de cerâmicas porosas para aplicação em sistemas de bombeamento capilar**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

BIAN, Y. *et al.* Using activated carbon fiber separators to enhance the desalination rate of membrane capacitive deionization. **Desalination**, [s.l.], v. 381, p.95-99, jan. 2016.

BIESHEUVEL, P. M. *et al.* Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 360, p.239-248, ago. 2011.

BURN, S. *et al.* Desalination techniques - A review of the opportunities for desalination in agriculture. **Desalination**, [s.l.], v. 364, p.2-16, maio 2015.

BRAGA, N. C. **Experimentos com Diodos: para aprender o funcionamento dos semicondutores**. Disponível em: <<http://eletricidade-eletronica-telecom.blogspot.com.br/2012/11/experimentos-com-diodos-para-aprender-o.html>>. Acesso em: 19 outubro 2015.

BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination. **Desalination**, [s.l.], v. 143, n. 3, p.207-218, jun. 2002.

CHO, C. H. *et al.* Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: Mechanisms of high water flux and high salt rejection. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 371, n. 1-2, p.226-238, abr. 2011.

CHOI, J.; LEE H.; HONG, S. Capacitive deionization (CDI) integrated with monovalent cation selective membrane for producing divalent cation-rich solution. **Desalination**, [s.l.], v. 400, p.38-46, dez. 2016.

CORRY, B. Water and ion transport through functionalised carbon nanotubes: implications for desalination technology. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.751-759, dez. 2011.

DAER, S. *et al.* Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities. **Desalination**, [s.l.], v. 367, p.37-48, jul. 2015.

DAI, K. *et al.* NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 59, p. 1989-1992, jul. 2005.

DÍAZ, P. *et al.* Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions. **Desalination**, [s.l.], v. 344, p.396-401, jul. 2014.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas? Exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. [s.l.], v. 30(2), p.3-15, set. 2003.

EL-DEEN, A. G. *et al.* Graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.14627-14634, nov. 2014.

ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. **Science**, [s.l.], v. 333, n. 6043, p.712-717, 4 ago. 2011.

FARMER, J.C. *et al.* Capacitive deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> solutions with carbon aerogel electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, p. 159-169, jan. 1996.

GHAFFOUR, N.; MISSIMER, T. M.; AMY, G. L. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: current and future challenges for better water supply sustainability. **Desalination**, [s.l.], v. 309, p.197-207, jan. 2013.

GANESAN, R. M.; GURUMALLESH PRABU, H. Synthesis of gold nanoparticles using herbal Acorus calamus rhizome extract and coating on cotton fabric for antibacterial and UV blocking applications. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

GAO, X. *et al.* Polymer-coated composite anodes for efficient and stable capacitive deionization. **Desalination**, v. 399, p. 16-20, 1 dez. 2016.

HAIBO, L.; MA Y. e NIU R. Improved capacitive deionization performance by coupling TiO<sub>2</sub> nanoparticles with carbono nanotubes. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 171, p.93-100, jul 2016.

HE, W. F. *et al.* A parametric study of a humidification dehumidification (HDH) desalination system using low grade heat sources. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 105, p.929-937, nov. 2015.

HILAL, N. *et al.* A combined ion Exchange - nanofiltration process for water desalination: III. Pilot scale studies. **Desalination**, [s.l.], v. 363, p.58-63, maio 2015.

JIA, B. e ZOU, L. Wettability and its influence on graphene nansoheets as electrode material for capacitive deionization. **Chemical Physics Letters**, v. 548, p. 23-28, out. 2012.

JUNKES, J. A. **Síntese in situ de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos**. 2007. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

KALLEARY, S. *et al.* Biodegradation and bioelectricity generation by Microbial Desalination Cell. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 92, p.20-25, ago. 2014.

KAYA, C. *et al.* Pre-treatment with nanofiltration (NF) in seawater desalination - Preliminary integrated membrane tests in Urla, Turkey. **Desalination**, [s.l.], v. 369, p.10-17, ago. 2015.

KIM, Y. J. e CHOI, J. H. Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ionselective membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 70-75, jan. 2010.

KNUST, K. N. *et al.* Electrochemically Mediated Seawater Desalination. **Electrochemistry**, [s.l.], v. 52, p.8107-8110, jun. 2013.

LAXMAN, K. *et al.* Improved desalination by zinc oxide nanorod induced electric field enhancement in capacitive deionization of brackish water. **Desalination**, [s.l.], v. 359, p.64-70, mar. 2015a.

LAXMAN, K. *et al.* Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes. **Desalination**, [s.l.], v. 362, p.126-132, abr. 2015b.

LEE, K. P. *et al.* A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - Development to date and future potential. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 370, n. 1-2, p.1-22, mar. 2011.

LI, H.B. *et al.* Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 6773-6779, jul. 2009.

LI, H. *et al.* A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 653, p. 40-44, jan. 2011.

LI, H. *et al.* Reduced graphene oxide and activated carbon composites for capacitive deionization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 15556-15561, jun. 2012.

LI, H. *et al.* Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 8692-8697, out. 2010.

LI, L. *et al.* Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified solgel process for electrosorptive removal of sodium chloride. **Carbon**, v. 47, p. 775-781, mar. 2009.

LI, Y. *et al.* Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization. **Desalination**, [s.l.], v. 399, p.171-177, dez. 2016.

LIU, Y. *et al.* Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 130, p.619-624, jun. 2014.

MCDONALD, J. C. *et al.* Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). **Electrophoresis**, [s.l.], v. 21, p.27-40, jul. 2000.

MEZHER, T. *et al.* Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. **Desalination**, [s.l.], v. 266, n. 1-3, p.263-273, jan. 2011.

MINHAS, M.B.; JANDE, Y.A.C.; KIM, W.S. Combined reverse osmosis and constant-current operated capacitive deionization system for seawater desalination. **Desalination**, [s.l.], v. 344, p.299-305, jul. 2014.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira e de E. globulus. **Silva Lusitana**, [s.l.], v. 10, p.207-216, 2002.

MYINT, M. T. Z.; AL-HARTHI, S. H.; DUTTA, J. Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide micro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes. **Desalination**, [s.l.], v. 344, p.236-242, jul. 2014.

NANDIGANA, V. V. R.; ALURU, N. R. Understanding anomalous current-voltage characteristics in microchannel-nanochannel interconnect devices. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 384, n. 1, p.162-171, out. 2012.

OHTSUKI, T. *et al.* Steroidal saponins from *Calamus insignis*, and their cell growth and cell cycle inhibitory activities. **Bioorg. Med. Chem.**, v. 14, p. 659–665, 2006.

PENG, Z. *et al.* High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 6603-6612, fev. 2012.

PORADA, S. *et al.* Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 1194-1199, fev. 2012.

PORADA, S. *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. **Progress in Materials Science** 58, p. 1388-1442, 2013.

QU, Y. *et al.* Energy consumption analysis of constant voltage and constant current operations in capacitive deionization. **Desalination**, [s.l.], v. 400, p.18-24, dez. 2016.

RAMBO, C. R. **Síntese e caracterização de cerâmicas biomórficas**. 2001. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais), IPEN (Autarquia Associada à Universidade de São Paulo), São Paulo, 2001.

ROMMERSKIRCHEN, A. *et al.* Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 60, p.34-37, jul. 2015.

RYOO, M.W.; KIM, J.H.; SEO, G. Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 414-419, ago. 2003.

SAEED, H. M. *et al.* Microbial desalination cell technology: A review and a case study. **Desalination**, [s.l.], v. 359, p.1-13, mar. 2015.

SERVICE, R. F. Desalination Freshens Up. **Science**, [s.l.], v. 313, n. 5790, p.1088-1090, ago. 2006.

SEVDA, S. *et al.* Microbial desalination cells as a versatile technology: Functions, optimization and prospective. **Desalination**, [s.l.], v. 371, p.9-17, set. 2015.

SHANNON, M. A. Water desalination: Fresh for less. **Nature Nanotechnology**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.248-250, abr. 2010.

SUBRAMANIAN, S.; SEERAM, R. New directions in nanofiltration applications — Are nanofibers the right materials as membranes in desalination? **Desalination**, [s.l.], v. 308, p.198-208, jan. 2013.

SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J. G. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. **Water Research**, [s.l.], v. 75, p.164-187, maio 2015.

SUSS, M. E. *et al.* Capacitive desalination with flow-through electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 9511-9519, jun. 2012.

WANG, Z. *et al.* Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material. **Desalination**, v. 299, p. 96-102, 2012.

WANG, G. *et al.* Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 65-70, mai. 2012.

WANG, X. Z. *et al.* Electrosorption of NaCl solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes. **Electrochemical Solid-State Letters**, v. 9, p. 23-26, maio 2006.

WANG, Y. *et al.* Preparation optimization on the coating-type polypyrrole/carbon nanotube composite electrode for capacitive deionization. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 182, p.81-88, nov. 2015.

WEN, Q. *et al.* Improving desalination by coupling membrane capacitive deionization with microbial desalination cell. **Desalination**, [s.l.], v. 354, p.23-29, dez. 2014.

YANG, J. *et al.* Development of novel MnO<sub>2</sub>/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology. **Desalination**, v. 276, p. 199-206, 2011.

YASIN, A. S. *et al.* Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 171, p.34-43, jul. 2016.

YU, T. *et al.* Life cycle assessment of environmental impacts and energy demand for capacitive deionization technology. **Desalination**, [s.l.], v. 399, p.53-60, dez. 2016.

ZHANG, B.; HE, Z. Integrated salinity reduction and water recovery in an osmotic microbial desalination cell. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 2, n. 8, p.3265-3269, 2012.

ZHANG, D. *et al.* Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbonnanotube composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 14696-14704, maio 2012.

ZHAO, R. *et al.* Charge efficiency: a functional tool to probe the double layer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 205-210, 2010.

ZHOU, D. *et al.* Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies — A review. **Desalination**, [s.l.], v. 376, p.109-116, nov. 2015.

ZORNITTA, R. L. **Dessalinização usando tecnologia de deionização capacitiva**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

ZOU, L. *et al.* Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. **Water Research**, v. 42, p. 2340-2348, abr. 2008.