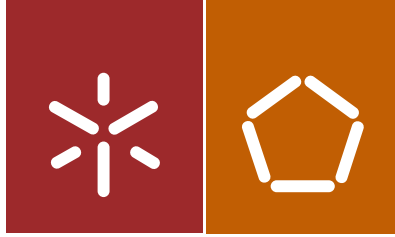




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro Filipe Coelho Rocha

Dessalinização de água do mar



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro Filipe Coelho Rocha

Dessalinização de água do mar

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de
Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Gonçalves

Outubro de 2014

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE AUTORIZAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de algumas pessoas às quais gostaria de transmitir o meu mais sincero agradecimento.

As primeiras palavras de agradecimento vão para o Professor Doutor Luís Gonçalves, orientador desta dissertação. Dele sempre recebi orientação científica, incentivo, apoio e disponibilidade, tornando sempre aliciante a grande jornada que foi esta dissertação.

Ao laboratório de Micro/Nanotecnologias pelo bom ambiente de trabalho em especial ao João Ribeiro e ao Rui Sousa por toda a ajuda prestada durante toda a dissertação.

Esta dissertação é, no final de contas, o ponto final no meu percurso académico e por isso não poderia deixar de agradecer às grandes pessoas que me acompanharam nestes cinco anos e que vou guardar sempre uma grande amizade. Por isso quero deixar aqui uma palavra de agradecimento ao Davide “Cuti” Guimarães, Emanuel “Futsal” Costa, Eurico “Monção” Moreira, Fábio “Areal” Ferreira, João Lage, João “Phelps” Sousa, Joel “Coives” Dias, Luís “Lampreia” Costa, Pedro “Seixo” Pereira, Pedro “Mirones” Ribeiro e Tiago “Castor” Fernandes. Só tenho que destacar a amizade, companheirismo destes grandes amigos que vou levar para a vida.

Por fim, mas nada menos importante, tenho que deixar uma enorme palavra de gratidão aos meus pais, irmã e aos meus padrinhos. Estes estiverem sempre disponíveis para mim e mostraram-se sempre compreensivos ao longo do meu percurso académico. Obrigado por me proporcionarem esta oportunidade.

RESUMO

As reservas mundiais de água potável estão a escassear e neste momento apenas 0,5% de toda a água do planeta é considerada potável. Sabendo que existe várias zonas do planeta onde esta é escassa, é necessário tomar medidas para contornar esta situação. Transformar água salgada em potável pode ser uma solução válida, visto que esta é um recurso ilimitado. Deste modo é necessário criar uma forma fácil e barata para que as populações com menor poder monetário consigam obter água potável. O objetivo foca-se nesta motivação, criar uma forma fácil de realizar esta transformação, através do método CDI.

Esta dissertação apresenta o estudo, caracterização, experimentação, e recolha de resultados do método CDI. Este método consiste na aplicação de tensão em elétrodos de carbono para recolher o cloreto de sódio encontrado na água, usando a atração que advém da aplicação da tensão nos elétrodos para remover as cargas positivas e negativas dos iões de sal. Os primeiros testes CDI realizados, utilizam a medida de corrente (e condutividade) durante os testes, para verificar a remoção de sal dos mesmos, técnica muito usada e documentada por outros autores. Após cálculo da energia despendida nestes testes, chegou-se à conclusão que os resultados da remoção de sal obtidos anteriormente não podiam estar corretos, visto que a energia despendida para a realização destes testes deter um valor incrivelmente reduzido. O próximo passo foi a realização de diferentes tipos de testes para quantificar a percentagem de sal removido utilizando o método CDI, inclusive, a utilização de um método que evapora a água utilizada para depois pesar a quantidade de sal existente. Após sucesso na confirmação que este método poderia ser usado para a quantificação da remoção de sal da água, percebeu-se que não estava a ser removido qualquer cloreto de sódio dos testes realizados até então. Esse fato, trouxe a necessidade de alterar alguns parâmetros do sistema para que houvesse sucesso na remoção do sal. Por isso, além de se aumentar a tensão aplicada nas experiências CDI, aumentou-se também a porosidade dos elétrodos, para que estes consigam conter uma maior quantidade de sal. Estas mudanças revelaram-se cruciais para o sucesso do método, visto que foi conseguido remover sal através do método CDI, chegando em alguns casos a percentagens superiores a 40%. Por fim, foi aplicado o método CDI com uma membrana de troca iónica. Esta membrana permite a passagem dos iões de cloro e sódio para os elétrodos e bloqueia o seu caminho novamente para a água. Assim, realizados estes testes, foram conseguidos resultados de percentagem de remoção de sal na ordem dos 54%.

Palavras-chave: Desionização capacitiva (CDI), elétrodos porosos de carbono, eficiência sal removido, membranas de troca iónica (MCDI), dessalinização.

ABSTRACT

Global supplies of potable water are running low and at this moment only 0,5% of all the water in our planet is considered potable. Knowing that exist several areas of the planet where the water is in short supply, measures are needed to overcome this situation. Turn salt water in potable water can be a valid solution, once this is a unlimited resource. Thereby it is necessary to create an easier and inexpensive way for the populations with less monetary power be able to obtain potable water. This dissertation goal is focus on this motivation: create an easier way to accomplish this transformation, through the CDI method.

This dissertation presents the study, characterization, experimentation, and collection of results of the CDI method. This method consists on the application of voltage in carbon electrodes to collect sodium chloride found in the water, using the attraction that comes from the application of voltage on the electrodes to remove the positives and negatives charges from the salt ions. The first CDI tests completed, use the current measure (and conductivity) during the tests, to verify the salt removal of these tests, technique widely used and documented by other authors. After calculation of the energy spent on these tests, we come to the conclusion that the results from the salt removal obtain previously could not be correct, because the energy spent on the realization of those tests held an incredibly reduced value. The next step was the realization of different types of tests to quantify the percentage of salt removed using the CDI method, even the use of a method that evaporates the water used to then weight the amount of existent salt. After success in the confirmation that this method could be used to quantify the salt removed from the water, it was realized that any sodium chloride had been removed from the previous tests completed until then. This fact brought the need to change some system parameters so that was success in removing the salt. So, besides increase the applied voltage on the CDI experiences, there was also the increasing of the porosity of the electrodes, so these could contain a greater amount of salt. These changes have reveal themselves crucial for the method success, once it was achieved the salt removal through the CDI method, reaching in some cases the percentages higher than 40%. Lastly, it was applied the CDI method with an ion exchange membrane. This membrane allows the passage of chloride and sodium ions to the electrodes and blocks their way again to the water. So, accomplished this tests, there was achieved percentage results of salt removal in the order of 54%.

Keywords: Capacitive deionization (CDI), carbon porous foam, Salt removal efficiency, Membrane capacitive deionization (MCDI), Desalination

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	vi
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice Geral	xiii
Abreviaturas e siglas	xv
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xix
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. MOTIVAÇÃO	1
1.3. OBJETIVOS.....	2
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
Capítulo 2	5
Estado de Arte	5
2.1. EVOLUÇÃO DO PROCESSO CDI	5
Capítulo 3	7
Possibilidades experimentais do processo CDI	7
3.1. MÉTODO.....	7
3.2. TÉCNICAS CDI “BATCH-MODE” E “SINGLE-PASS”	8
3.3. MEMBRANE(-ASSISTED) CAPACITIVE DEIONIZATION (MCDI)	9
3.4. TENSÃO NEUTRA VS TENSÃO INVERTIDA	10
3.5. ENTENDER O CONCEITO CDI UTILIZANDO O CONCEITO DE JANELAS DE TENSÃO OPERACIONAL	11
3.6. REAÇÕES OCORRENTES NO PROCESSO DE CDI	12
3.6.1. <i>Reações não-faradaicas</i>	13
3.6.1.1. <i>Armazenamento capacitivo de iões</i>	13
3.6.1.2. <i>Cinética de iões</i>	13
3.6.1.3. <i>Cargas de superfície química</i>	14
3.6.2. <i>Reações Faradaicas</i>	15
3.6.2.1. <i>Reações redox no carbono</i>	15
3.6.2.2. <i>Reações químicas da água</i>	15

3.6.2.1.	<i>Oxidação do carbono</i>	16
3.7.	ESCOLHA DE MATERIAL PARA A COMPOSIÇÃO DOS ELÉTRÓDOS	17
3.8.	COMPOSIÇÃO DA ÁGUA UTILIZADA.....	19
3.9.	DISPOSITIVO UTILIZADO NAS EXPERIÊNCIAS- GEOMETRIA E MATERIAIS	20
Capítulo 4		21
Resultados experimentais		21
4.1.	Voltametria ciclica	21
4.2.	Métodos de medição de salinidade	22
4.2.1.	Medida de Condutividade durante o processo CDI	22
	<i>Verificação de conservação de corrente</i>	26
4.2.2.	<i>EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	27
4.2.3.	<i>Evaporação – Resíduo a seco</i>	34
4.3.	Testes CDI com validação pela condutividade	35
4.3.1.	<i>Energia despendida no decorrer dos testes</i>	39
4.4.	Testes CDI com validação por resíduo a seco	47
4.4.1.	<i>Energia despendida</i>	53
4.5.	APLICAÇÃO DE MEMBRANAS AO DISPOSITIVO	55
4.5.1.	<i>Energia despendida no processo MCDI</i>	58
4.5.2.	<i>Método MCDI para dessalinização total da água</i>	58
Capítulo 5		61
Conclusões e tarabalho futuro		61
5.1.	CONCLUSÕES.....	61
5.2.	TRABALHO FUTURO	62
BIBLIOGRAFIA		65
Anexos		69

ABREVIATURAS E SIGLAS

CDI	Capacitive Dionization
CV	Cyclic voltammetry
EDL	Electric double layer
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
IEM	Ion Exchnge Membranes
MCDI	Membrane-assisted capacitive deionization
OMC	Ordered mesoporous carbon
PPI	Porous per inch
PZC	Potencial Zero-Voltage desorption
RVD	Reversed-voltage desorption
SSA	Surface área per mass
ZVD	Zero-voltage

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1-1 – PROCESSO CDI – APLICAÇÃO DE TENSÃO (FIGURA À ESQUERDA) E QUANDO NÃO É APLICADA TENSÃO (FIGURA À DIREITA)	2
FIGURA 3-1- PROCESSO CDI – 4 DIFERENTES ETAPAS [1]	7
FIGURA 3-2 – DIFERENÇA DOS PROCESSOS CDI: SINGLE PASS E BATCH-MODE	8
FIGURA 3-3 - DIFERENÇA ENTRE CDI E MCDI A) CDI B) MCDI QUE INCLUI MEMBRANAS QUE AUXILIAM NA EXTRAÇÃO DE CATIONES E ANIÕES	10
FIGURA 3-4 – A) DIFFUSE LAYER B) CARBONO OBSERVADO MICROSCOPICAMENTE – MACROPOROS E MICROPOROS	10
FIGURA 3-5 – POROS DE CARBONO (MACROPOROS E MICROPOROS) [10]	13
FIGURA 3-6 – A) MOBILIDADE DOS VÁRIOS IÕES NO PROCESSO CDI E B) CARGAS DE SUPERFÍCIE QUÍMICA	15
FIGURA 3-7 – A) REAÇÕES REDOX NO CARBONO E B) REAÇÕES QUÍMICAS OCORRENTES NA ÁGUA	16
FIGURA 3-8 – OXIDAÇÕES EXISTENTE NO CARBONO	16
FIGURA 3-9- CARBONO USADO NOS ELÉTRODOS USADOS NOS TESTES REALIZADOS - 45 POROS POR POLEGADA	19
FIGURA 3-10 - DISPOSITIVO USADO NOS TESTES (COM DIMENSÕES INCLUÍDAS EM CENTÍMETROS)	20
FIGURA 4-1 - TESTES VOLTAMETRIA, 50MV/S, $\pm 1,5$ V INTERVALO	22
FIGURA 4-2 -GAMRY 600, APARELHO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE CONDUTIVIDADE	24
FIGURA 4-3 - EVOLUÇÃO DA CORRENTE DURANTE UM TESTE REALIZADO NO GAMRY 600 ONDE É APLICADA TENSÃO DE 1400MV ATÉ AOS 600 SEG E 0V DEPOIS DOS 600SEG, EM ÁGUA COM 3G/L SAL	25
FIGURA 4-4 – EXEMPLO DE GRÁFICO COM TODOS OS TESTES REALIZADOS PARA UMA TENSÃO E QUANTIDADE DE SAL ESPECÍFICO	26
FIGURA 4-5 – GRÁFICOS SOBRE A EXPERIÊNCIA “MANUTENÇÃO DE CONSERVAÇÃO DE CORRENTE”	27
FIGURA 4-6– EXEMPLO DIAGRAMA DE NYQUIST	28
FIGURA 4-7 - DIAGRAMA DE NYQUIST – ÁGUA DESTILADA	29
FIGURA 4-8 - DIAGRAMA NYQUIST PARA SALINIDADE DE 10G/L	30
FIGURA 4-9 – DIAGRAMA DE NYQUIST DE 30G/L SALINIDADE	31
FIGURA 4-10 – DIAGRAMA DE NYQUIST PARA SALINIDADE DE 50G/L	31
FIGURA 4-11 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA SALINIDADE DE 100G/L	32
FIGURA 4-12 – RESISTÊNCIA DE CADA AMOSTRA E A SALINIDADE CORRESPONDENTE	33
FIGURA 4-13 – A) AQUECIMENTO DO GOBELÉ ATÉ ACONTECER A EVAPORAÇÃO TOTAL DA ÁGUA E B) PESAGEM DO GOBELÉ CONTENDO SAL	35
FIGURA 4-14 – GRÁFICO TEMPO- PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO	36
FIGURA 4-15 – PERCENTAGEM MÉDIA DE SAL REMOVIDO – TESTES COM 3G/L SAL	37
FIGURA 4-16 - PERCENTAGEM MÉDIA DE SAL REMOVIDO – 10G/L SAL	38
FIGURA 4-17 - PERCENTAGEM MÉDIA DE SAL REMOVIDO – 30G/L SAL	38
FIGURA 4-18 – EXEMPLO DE TESTE QUE CONTÉM % SAL REMOVIDO E A DIVISÃO ENTRE SAL REMOVIDO E ENERGIA GASTA	41
FIGURA 4-19 – PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO/ENERGIA GASTA APLICANDO TODAS AS TENSÕES - 3G/L SAL	41
FIGURA 4-20 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE % SAL REMOVIDO E ENERGIA GASTA	42

FIGURA 4-21 - PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO/ENERGIA GASTA APLICANDO TODAS AS TENSÕES – 10 G/L SAL.....	42
FIGURA 4-22 - GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE % SAL REMOVIDO E ENERGIA GASTA, 10G/L.....	43
FIGURA 4-23- PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO/ENERGIA GASTA APLICANDO TODAS AS TENSÕES – 30 G/L SAL	43
FIGURA 4-24 - GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE % SAL REMOVIDO E ENERGIA GASTA	44
FIGURA 4-25 – EXPERIÊNCIA COM TRÊS SALINIDADES DIFERENTES.....	45
FIGURA 4-26 – RESULTADOS DE AMOSTRAS DOS TESTES EVAPORAÇÃO DE 3G/L DE SALINIDADE	49
FIGURA 4-27 – SAL REMOVIDO (MÉDIA DE TODAS AS EXPERIÊNCIAS) PARA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 3G/L PARA TENSÕES NOS ELÉTRODOS ENTRE 1V E 3V – ELÉTRODOS DE 100 PPI.....	50
FIGURA 4-28 - RESULTADOS DE AMOSTRAS DOS TESTES CDI COM VALIDAÇÃO POR EVAPORAÇÃO, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 10G/L DE SAL.....	51
FIGURA 4-29 – MÉDIA DE TODAS AS AMOSTRAS – 10G/L SALINIDADE.....	51
FIGURA 4-30 - RESULTADOS DE AMOSTRAS DOS TESTES EVAPORAÇÃO DE 30G/L DE SALINIDADE.....	52
FIGURA 4-31 - MÉDIA DE SAL REMOVIDO EM 30G/L PARA TODAS AS TENSÕES – 100PPI	52
FIGURA 4-32 A) APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS AO DISPOSITIVO B) DISPOSITIVO COM ELÉTRODOS E MEMBRANAS.....	57
FIGURA 4-33 – QUANTIDADE DE VEZES QUE SÃO NECESSÁRIAS APLICAR MCDI PARA ÁGUA FICAR PRÓPRIA PARA CONSUMO	59
FIGURA 5-1- PROTÓTIPO DO NOVO DISPOSITIVO EM FLUXO CONTÍNUO	63

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4-1 - INFORMAÇÃO SOBRE TESTES DE TENSÃO	25
TABELA 4-2 - CONDUTIVIDADE DA ÁGUA – TESTES EIS	33
TABELA 4-3 – EXPERIÊNCIA DE EVAPORAÇÃO - VALIDAÇÃO	34
TABELA 4-4 – MÉDIA SAL REMOVIDO - TESTES CDI – 3G/L	37
TABELA 4-5 – MÉDIA SAL REMOVIDO -TESTES CDI – 10G/L.....	37
TABELA 4-6 – MÉDIA SAL REMOVIDO -TESTES CDI – 30G/L.....	38
TABELA 4-7 - TABELA ONDE É MOSTRADO O CÁLCULO DA ENERGIA.....	40
TABELA 4-8 – VALORES RETIRADOS FIGURA 4-15 (TABELA AUXILIAR)	46
TABELA 4-9 – – TABELA CONTENDO INFORMAÇÃO ENERGÉTICA DE OUTRAS EXPERIÊNCIAS – RETIRADO DE [20]	47
TABELA 4-10- RESULTADOS DO TESTE CDI – TESTES DE EVAPORAÇÃO	53
TABELA 4-11 – ENERGIA (KWH) PARA DESSALINIZAR 1M ³ DE ÁGUA.....	53
TABELA 4-12 – %SAL REMOVIDO/ENERGIA GASTA (%/KWH) PARA DESSALINIZAR 1M ³ ÁGUA	54
TABELA 4-13 QUANTIDADE DE SAL REMOVIDA (G/L) NAS DIVERSAS EXPERIENCIAS.	54
TABELA 4-14 QUANTIDADE DE SAL REMOVIDO (KG) POR CADA KWH DE ENERGIA.....	55
TABELA 4-15 – PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO – TESTES COM MEMBRANA ARMAZENADA DE 3 FORMAS DISTINTAS.....	56
TABELA 4-16 PERCENTAGEM DE SAL REMOVIDO – TESTES COM MEMBRANAS LOGO APÓS ATIVAÇÃO E COM MEMBRANAS GUARDADAS EM ÁGUA DESTILADA.....	57
TABELA 4-17 – ENERGIA DESPENDIDA NO PROCESSO MCDI.....	58

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A presente dissertação insere-se no curso Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores da Universidade do Minho. Tratando-se de um projeto de investigação, este visa promover a capacidade de iniciativa e decisão, pensamento criativo e espírito crítico.

Esta dissertação incide sobre o método de desionização capacitiva e visa o estudo e experimentação do mesmo.

A elaboração desta dissertação começou com a recolha de informação e revisão bibliográfica, seguindo-se o planeamento e execução da componente laboratorial, e termina com a redação do presente documento. Foi ainda publicado um artigo numa conferência.

1.2. Motivação

A água doce é um recurso vital para a vida humana. No entanto, o crescimento da população e melhores condições de vida, juntamente com a expansão das atividades industriais e agrícolas, estão a criar demandas sem precedentes em água potável que abastece o mundo. A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) e a Organização das Nações Unidas (ONU) informaram que 350 mil de pessoas em 25 países diferentes, especialmente no Médio Oriente e em África, estão a sofrer de escassez de água, e esse número vai crescer para 3,9 de pessoas (dois terços da população mundial) em 52 países em 2025. Portanto, a conversão de água do mar em água doce poderia fornecer a solução para o problema da falta de água em todo o mundo, visto que cerca de 97% do total de recursos de água da Terra é água do mar, e apenas 0,5% do total compreende água potável. Historicamente, a destilação tem sido o método de escolha para a dessalinização da água do mar, apesar do seu elevado custo de capital e de energia, o que torna este método apenas adequado para os países em que o combustível necessário para a destilação é relativamente barato. No entanto, as áreas afetadas pela escassez de água são muitas vezes as mais pobres. A maioria dos países subdesenvolvidos carecem de infraestruturas de fornecimento de água e energia necessário para o processo de destilação. Isto representa um desafio global significativo, porque a falta de água limpa também cria problemas na saúde, energia e desafios económicos para as populações desses países. Por

esta razão, os sistemas de dessalinização da água do mar de pequena escala ou portáteis com consumo de energia baixa e elevada taxa de transferência seriam extremamente úteis no cumprimento de governo, nas necessidades civis e militares, incluindo as operações humanitárias em zonas sinistradas ou em ambientes com recursos limitados.

1.3. Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo o utilizar processo de dessalinização capacitiva (CDI) para de converter água do mar (que possui salinidade de aproximadamente 35 gramas por litro) para água doce (menos de 0,6 gramas por litro), em que um fluxo contínuo de água do mar é dividido em pequenas porções de água para depois lhe ser retirado o cloreto de sódio. Ao invés de competir com plantas de dessalinização maiores, o objetivo é tornar os sistemas de pequena ou média escala, com a possibilidade de funcionamento a pilhas, um processo competente e competitivo para algumas realidades.

Para isso será utilizado o método de dessalinização capacitiva (CDI). Este método passa por colocar uma diferença de tensão em dois eléctrodos que estarão em contacto com a água que será tratada. Com a ajuda da corrente eléctrica, os iões de sal vão ser transportados para os eléctrodos ficando a água, anteriormente com sal, praticamente limpa de espécies ionizadas.

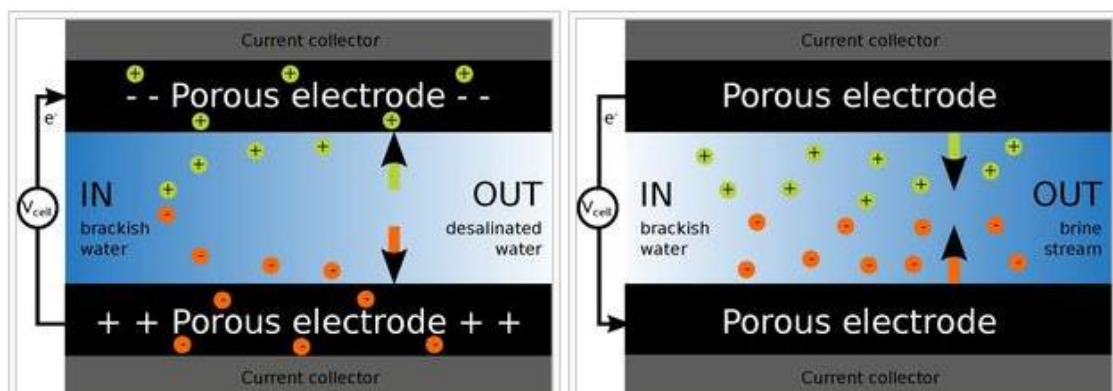


Figura 1-1 – Processo CDI – Aplicação de tensão (figura à esquerda) e quando não é aplicada tensão (figura à direita)

1.4. Organização da dissertação

Este capítulo, a Introdução, permite ao leitor ter uma ideia da estrutura geral do projeto e as áreas científicas que abrange. Também nele estão presentes os objetivos e as ideias que motivaram a realização deste trabalho.

No segundo capítulo apresenta-se o estado de arte sobre o processo CDI e como este evoluiu ao longo dos anos.

No terceiro capítulo, além de abarcar toda a teoria sobre o método CDI, descreve também todas as possibilidades experimentais que são possíveis realizar com este método. Ir-se-á se discutir várias abordagens conceituais para descrever o desempenho do CDI.

No quarto capítulo são descritas todas as experiências realizadas relativamente ao método CDI e todos os resultados obtidos. Serão também enumeradas todas as dificuldades encontradas e ultrapassadas para conseguir obter esses mesmos resultados.

Por fim, no sexto capítulo são elaboradas reflexões conclusivas sobre o trabalho efetuado ao longo da dissertação. São também apresentadas algumas propostas para continuação e melhoramento do trabalho realizado nesta dissertação.

Capítulo 2

ESTADO DE ARTE

2.1. Evolução do processo CDI

O trabalho pioneiro no conceito de dessalinização da água, chamado na altura de “desmineralização eletroquímica de água”, foi realizado por Blair, Murphy e os seus parceiros de trabalho no início da década de 60, que continuou até ao final dessa década [1]. Durante esse período, os elétrodos foram classificadas de acordo com os seus representantes iónicos, e assumiu-se que os iões só podiam ser removidos da água quando os grupos químicos específicos presentes na superfície se submeterem a uma redução ou oxidação, seguido pela criação de uma ligação iónica entre o ião em solução e o grupo ionizado na superfície de carbono. De acordo com o estudo de Blair e Murphy, a maior parte dos materiais semelhantes ao grafite e outras formas de carbono, quando utilizados como o material para os elétrodos, formaram os catiões-responsivos, devido à presença do par de quinina-hidroquinona e outros catiões-seletivos supostamente dos grupos superficiais.

Esta é a razão por que durante esta fase de desenvolvimento CDI (desionização capacitiva), muita da atenção estava voltada para o desenvolvimento de um método capaz de distinguir entre o catião e o anião da natureza seletiva dos elétrodos, e na preparação de um eléctrodo de anião de resposta, por exemplo, pela incorporação de moléculas orgânicas[2].

Alguns anos mais tarde foi estudado o mecanismo de “desmineralização eletroquímica” utilizando a análise de equilíbrio coulométrica¹ e massa por Evans e Hamilton[3]. Este estudo começou a discussão sobre a extensão da adsorção de iões, na ausência de uma diferença de tensão externa. Evans fez também uma tentativa de explicar o mecanismo fundamental de remoção de iões por CDI[4]. Este declarou que no primeiro passo para a desmineralização de água, é necessário que ocorra reações faradaicas no lado do cátodo, para adsorver o hidrogénio

¹ Método analítico baseado na quantidade de eletricidade requerida para oxidar ou reduzir uma célula eletrolítica

e para gerar íons hidroxilo². No passo seguinte, as condições básicas criadas por íons hidroxilo proporcionam as condições adequadas para a ionização dos grupos de ácido fraco, seguindo-se a reação a desmineralização com base num mecanismo de permuta iónica.

Embora, naquela época, os princípios exatos para armazenamento de íons nos elétrodos permaneceram especulativos, em 1968[5], a relevância comercial e a operação de longo prazo foi demonstrada por Reid. Já em 1970, A. M. Johnson[6] introduziu uma teoria para a desionização capacitiva (CDI), processo chamado de “potencial modulado de potencial de íons”. Este último é hoje mais conhecido como dupla camada elétrica (EDL). Pouca pesquisa foi realizada entre 1978 a 1990, até à invenção do "fluxo através do condensador" por Andelman (Flow Through Capacitor, 1993). Depois disso, o processo CDI atraiu mais atenção devido ao desenvolvimento de novos materiais de elétrodos. Já em 1996 J. C. Farmer introduziu o termo de desionização capacitiva como CDI pela primeira vez, termo geralmente usado agora. Por fim, relativamente ao processo de desionização, em 2004, a membrana capacitiva de desionização (MCDI) foi introduzido numa patente de Andelman, invenção que trouxe melhorias significantes na eficácia do processo[7].

² Hidroxilo (também chamada de oxidrila) é um grupo funcional presente nas bases dos hidróxidos, representado pelo radical OH⁻ e formado por um átomo de hidrogênio e um de oxigênio.

Capítulo 3

POSSIBILIDADES EXPERIMENTAIS DO PROCESSO CDI

3.1. Método

Relativamente ao método, este funciona da seguinte forma: na primeira fase coloca-se no recipiente previamente construído para o propósito, a água que pretendemos dessalinizar. De seguida aplica-se uma tensão nos eléctrodos fazendo com que o sal, seja “arrastado” para estes. A forma como isto acontece irá ser explicada mais à frente. Na segunda fase, a água, sem que a tensão aplicada anteriormente seja alterada, é retirada. Visto que o sal ficou imobilizado nos eléctrodos, a água encontra-se sem uma grande quantidade de sal que possuía anteriormente e será esta água, a água aproveitada no processo. Passando para a terceira fase, coloca-se novamente água salinizada no recipiente e, ou altera-se a polarização dos eléctrodos, ou apenas não se aplica qualquer tensão; Isto fará que o sal “contido” nestes seja libertado tornando a água extremamente salgada. Por fim, na quarta e última fase, libertamos a água com enorme quantidade de sal e colocamos novamente no recipiente água do mar para recomeçar o processo (ver Figura 3-1).

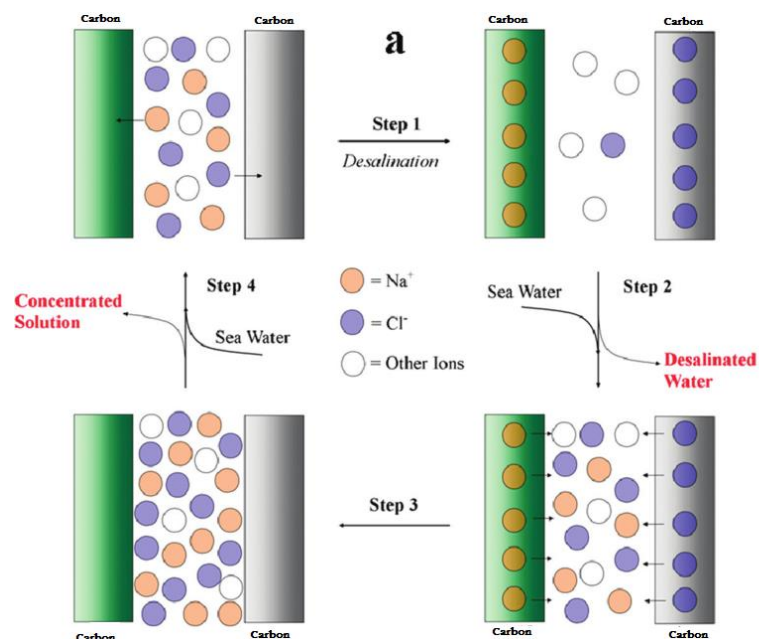


Figura 3-1- Processo CDI – 4 diferentes etapas [8]

3.2. Técnicas CDI “Batch-Mode” e “Single-Pass”

Estudos realizados sobre desionização capacitiva diferenciam duas técnicas na forma de dessalinização de água através de aplicação de tensão. Estas designam-se por Batch-mode e Single-Pass. A diferença entre estas prende-se na forma como a água circula no dispositivo que retira o sal. O Batch-mode funciona com a água imobilizada, como é o caso desta dissertação. A água é colocada dentro de um tanque até atingir o limite deste. Depois de aplicada a tensão (ou corrente) mede-se a condutividade da água para medir a quantidade de iões de sal retirados da água. Tem de haver o cuidado, ao usar este método, que o tanque de dessalinização seja de dimensões reduzidas, visto que só deste modo é possível medir com precisão o sal retirado[9][10]. O Single-pass funciona de outra forma, sendo que nesse caso a água não se encontra parada, mas sim sempre a circular [11]. No Single-pass é colocada água em circulação através de eléctrodos que vão retirar o NaCl. Neste caso, dispositivo possui uma entrada e uma saída. A água, sempre estando em circulação, como já foi referido, entra do dispositivo, contendo cloreto de sódio e sai, no final do dispositivo, dessalinizada depois de passar por eléctrodos porosos com carga eléctrica que se encontram no interior do dispositivo e que lhe retiram o sal. Será necessário então controlar, além da quantidade inicial e final da concentração de sal, a quantidade de corrente de água a entrar no dispositivo (taxa de fluxo de água).

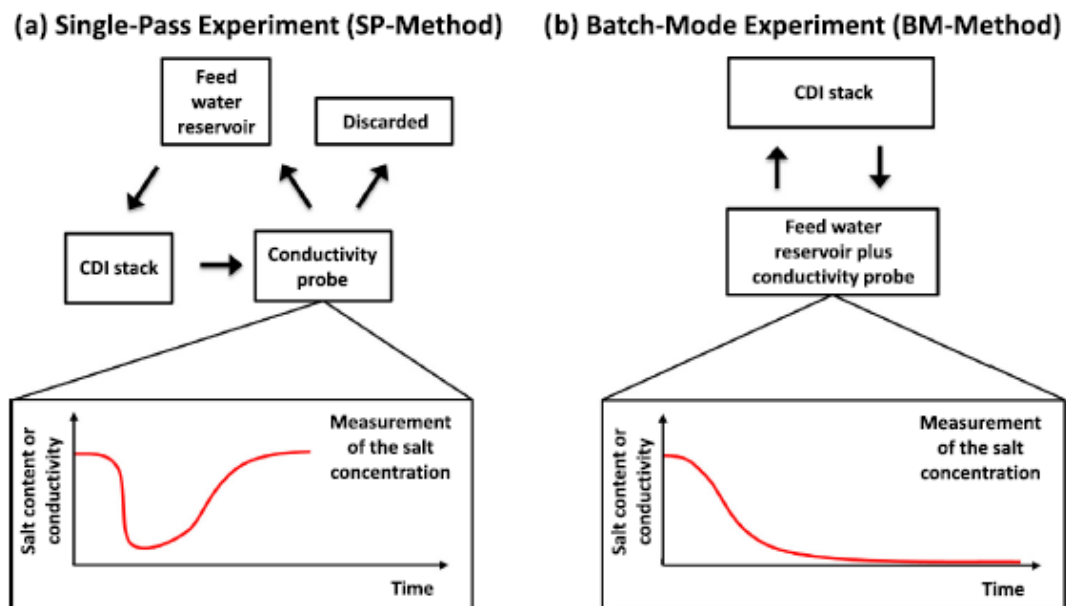


Figura 3-2 – Diferença dos processos CDI: single Pass e Batch-mode

3.3. Membrane(-assisted) capacitive deionization (MCDI)

Um dos desenvolvimentos recentes mais promissores no método CDI é incluir membranas de troca iônica (IEMs) na frente dos eletrodos, denominada de membrana capacitiva de desionização (MCDI) (Figura 3-3). Esta pode ser colocada em frente de ambos os eletrodos, ou apenas em frente de um. Com apenas uma IEM, o efeito global positivo na adsorção sal é menos positivo do que no caso de se utilizar dois IEMs. As membranas têm uma alta carga interna por causa de grupos de ligação covalente, como sulfonato ou aminas quaternárias, e, portanto, permite a fácil passagem para um tipo de ião (o ião contrário) e bloquear o acesso para o ião de carga sinal de igual (o co-ião) (Figura 3-4). Como é expectável, a inclusão de IEMs na concepção de células melhora significativamente o desempenho de dessalinização do processo CDI. Em geral, IEMs tem uma seletividade para iões de um sinal de carga em relação aos iões de outro sinal de carga. As membranas podem ser incluídas como filmes independentes de espessuras entre 200 e 500µm, ou pode ser revestido diretamente sobre o eletrodo com uma espessura de revestimento típico de 20µm [12] [13]. Qual é que a vantagem de MCDI sobre CDI? Em MCDI, tal como CDI, mediante a aplicação de uma tensão da célula na etapa de adsorção de iões, os contra-iões³ são adsorvidos nas camadas dos eletrodos (EDLs) formados no interior da nanoestrutura (microporos) no interior dos eletrodos de carbono, enquanto os co-iões são expelidos a partir desses microporos. Em CDI, os co-iões no final acabam no canal espaçador (espaço entre os eletrodos) e vão reduzir o desempenho de dessalinização, isto é, para o par de células a proporção de remoção de sal sobre a carga (a eficiência de carga) é muito menor que a unidade. Em MCDI, com membranas de troca iônica colocados na frente dos eletrodos, os co-iões, que são expulsos de microporos são bloqueados pela membrana e não podem deixar a região do eletrodo. Consequentemente, eles vão acabar no espaço interpartícula dos poros dentro do eletrodo (macroporos) e acumulam-se ali, o que aumenta a concentração de co-iões nos macroporos para além daqueles valores no canal espaçador. Por causa da neutralidade exigida na carga nos macroporos, essa acumulação de co-iões lá, leva a uma acumulação de contra-iões nos macroporos também. Assim, em MCDI, não só são os contra-iões adsorvidos nas EDLs nos microporos, mas uma parte adicional é armazenado nos macroporos, bem como, a concentração de sal será em última análise, ser mais elevado do que no canal de espaçador [14].

³ Um **contra-íão** é o íão que acompanha uma espécie iônica de maneira a manter a neutralidade elétrica. No sal (cloreto de sódio), o catião sódio é o contra-íão do anião cloreto e vice-versa.

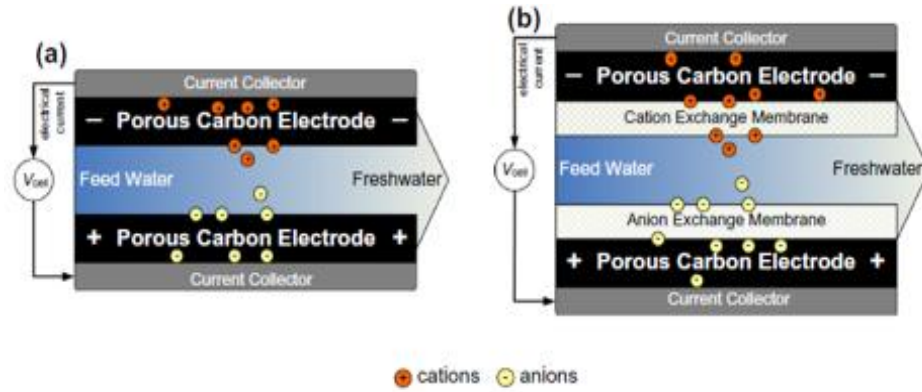


Figura 3-3 - Diferença entre CDI e MCDI a) CDI b) MCDI que inclui membranas que auxiliam na extração de cátions e ânions

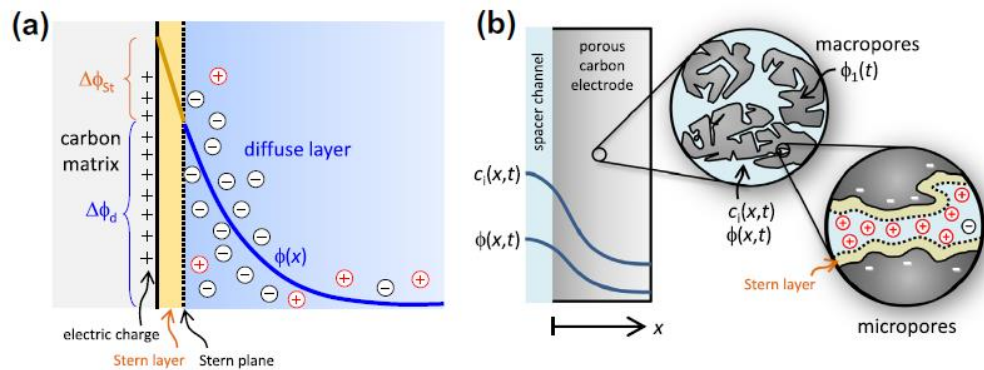


Figura 3-4 – a) Diffuse layer b) carbono observado microscopicamente – macroporos e microporos

3.4. Tensão Neutra vs Tensão invertida

A diferença entre estes dois métodos CDI baseia-se na aplicação (ou não) de polaridade inversa na terceira fase do processo, ou seja, quando é necessário remover o cloreto de sódio dos eletrodos para a nova água (ver Figura 3-1). Quando é aplicada uma tensão com polaridade inversa o processo é designado RVD (*reverse voltage desorption*). Quando é aplicada uma tensão nula, este designa-se de ZVD (*zero voltage desorption*). Primeiro de tudo é necessário perceber que não é possível aplicar RVD quando não é aplicado ao processo as membranas assistidas (MCDI) [14]. Isto acontece porque quando aplicado RVD, os íons que são libertados a partir do eletrodo “A”, outrora atraídos para este devido à tensão aplicada lá aplicada, serão rapidamente absorvidos no outro eletrodo “B”, visto que este é que se encontra agora com tensão aplicada, e, portanto, não é possível trabalhar em RVD em CDI (sem membrana).

Em CDI e MCDI em geral, durante a dessorção *zero-voltage* (ZVD), os contra-íons são expelidos a partir dos elétrodos para o canal espaçador e este esgotamento de contra-íons a partir da região do eletrodo continua até que os microporos não estejam carregados e a concentração de sal nos macroporos está a aproximar-se à do canal espaçador (espaço entre os elétrodos). Agora, em MCDI-RVD, não são apenas removidos os contra-íons para o ponto em que o eletrodo de carga é neutro novamente, mas continua a contra-dessorção, em primeiro lugar, a partir dos EDL's nos microporos, em que agora, os co-íons são atraídos como *countercharge*, e em segundo lugar a partir das interpartículas dos macroporos, em que a concentração de sal diminui drasticamente para atingir valores próximos de zero no final da dessorção. Assim, temos uma “limpeza” maior dos contra-íons da estrutura do eletrodo. Consequentemente, na etapa de adsorção subsequente do ciclo seguinte, a taxa de absorção e capacidade de contra-íon é aumentada em comparação com a operação ZVD.

Nas alíneas anteriores, foi analisado um amplo leque de possibilidades experimentais para o processo de desionização capacitiva. Nas seguintes alíneas, ir-se-á discutir várias abordagens conceituais para descrever o desempenho do CDI. A questão relacionada a este respeito é fundamentalmente:

Como entender o fenómeno em que elétrodos porosos são capazes de absorver o sal sob a aplicação de uma tensão externa?

3.5. Entender o conceito CDI utilizando o conceito de janelas de tensão operacional

Para descrever o comportamento e o desempenho de elétrodos de carbono poroso numa célula CDI, uma abordagem é baseada numa descrição geral dos processos eletroquímicos e destaca a importância de que o potencial de cada eletrodo deve ser posicionado de forma adequada em relação a um potencial de referência, ou dentro de um janela de tensão, necessário para ter a adsorção de íons otimizada e minimizar as reações parasitárias nos elétrodos [15]. Em vez disso, se os potenciais não são escolhidos corretamente, a adsorção de íons não é otimizada.

Uma vez que o potencial ótimo do eletrodo depende do potencial de carga zero (potencial zero charge - PZC), modificando o PZC, por exemplo, por oxidação ou redução dos

materiais de carbono, pode melhorar o desempenho do CDI resultante. Isto pode ser conseguido através da redução do eletrodo positivo de um modo que o seu PZC é deslocado negativamente e da mesma forma o eletrodo negativo pode ser oxidado para se deslocar de forma positiva o PZC. Como resultado, após a aplicação de uma diferença de tensão para um sistema de CDI anteriormente em curto-circuito, os dois eletrodos irão funcionar numa janela de tensão, quando o afastamento de co-íões é limitado, e a adsorção de contra-íões é dominante, devido a mudanças potenciais introduzidas de ambos eletrodos em direções opostas. Escolhas feitas para a realização dos testes, o potencial elétrico de ambos os eletrodos também pode ser otimizado pela utilização de um terceiro eletrodo (eletrodo de referência), que pode levar a uma maior eficiência de custo e capacidade de adsorção de sal[16], método este que não irá ser abordado nesta dissertação.

3.6. Reações ocorrentes no processo de CDI

No processo CDI tem havido um foco nos efeitos capacitivos de armazenamento de íões na dupla camada elétrica (EDL), formada no interior dos microporos de carbono. No entanto, o efeito EDL não é, de longe, o único processo eletroquímico que desempenha um papel no processo CDI. Existem seis possíveis processos eletroquímicos que podem desempenhar um papel no CDI, e a sua importância depende de parâmetros como a tensão aplicada, material do eletrodo, teor de oxigênio da água e pH. Alguns destes processos estão no centro do fenómeno CDI (Armazenamento capacitivo de íões e Cinética de íões), enquanto outros são efeitos que devem ser minimizados, tais como os que conduzem à formação de subprodutos químicos ou flutuações no pH da água produzida. Alguns dos efeitos conduzem a uma redução da eficiência, enquanto que outros podem, mesmo a longo prazo resultar em perda de rendimento do sistema. Portanto, todos os possíveis processos eletroquímicos devem ser entendidos de forma a otimizar a estabilidade do desempenho do eletrodo, a eficiência energética e reduzir as flutuações de pH. Também pode ser possível fazer uso de certos efeitos positivos, tais como os efeitos tratados na alínea 3.6.1.3 ou 3.6.2.1, a fim de melhorar o desempenho do CDI (eficiência de energia) de um modo diferente. Em geral, os seis processos identificados de seguida podem ser divididos em dois grupos: os processos não-faradaicos e as reacções faradaicas. A diferença é que no último grupo, os eletrões participam ou sofrem de reacções eletroquímicas, com reagentes ou

produtos, que podem surgir da relação do carbono/eletrólito (3.6.2.1), ou presente na fase de eletrólito⁴ (3.6.2.2 e 3.6.2.1). Especificando as categorias:

3.6.1. Reações não-faradaicas

Reações não faradaicas estão associadas com o movimento dos iões do eletrólito, reorientação dos dipolos solventes e adsorção/dessorção na interface do eléctrodo.

3.6.1.1. Armazenamento capacitivo de iões

Em primeiro lugar, o armazenamento capacitivo de iões é o fenómeno da formação de uma dupla camada eléctrica (EDL), onde após a aplicação de uma carga, os iões são capturados electrostaticamente e armazenados de forma capacitiva na camada difusa formada junto à interface de carbono. Este é o principal efeito desejado no decorrer das experiências.

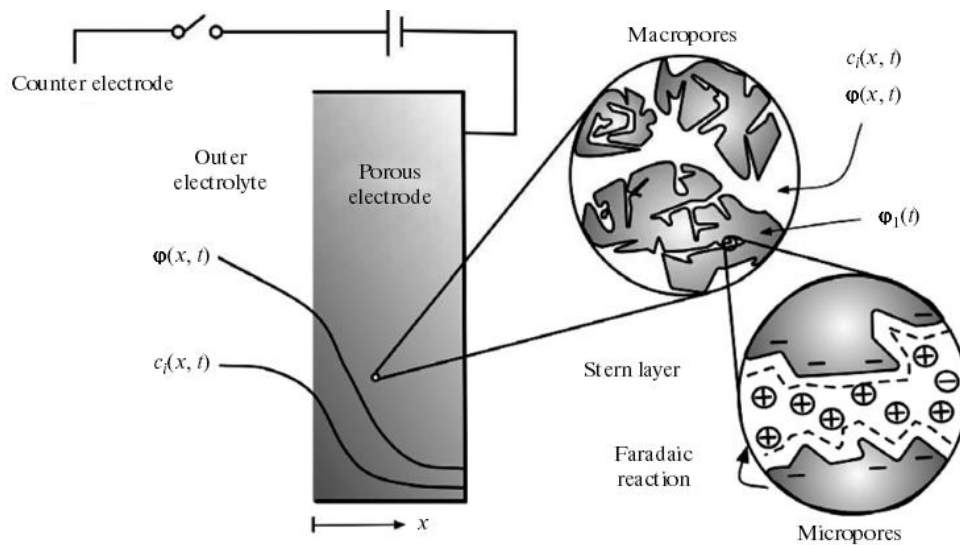


Figura 3-5 – Poros de carbono (Macroporos e Microporos) [17]

3.6.1.2. Cinética de iões

Refere-se a cinética de iões, a influência da diferença de mobilidade dos vários iões na formação EDL. Os iões (iões de sal, prótons, iões hidroxilo) são transportados a partir do canal

⁴ **Eletrólito** é toda a substância que, dissociada ou ionizada, origina iões positivos (catiões) e iões negativos (aniões), pela adição de um solvente ou aquecimento

espaçador via macro e mesoporos nos microporos (ver Figura 3-6a). As elevadas taxas de transporte de iões são essenciais para CDI, mas como indicado, a alta mobilidade dos iões H^+ e OH^- (em relação aos iões de sal) podem desempenhar um papel, levando a uma redução da adsorção de sais nas EDL's e a flutuações de pH, quando a absorção de H^+ é diferente da adsorção de OH^- . Note-se que aqui, sugere-se que as flutuações do pH podem ser simplesmente devido ao efeito de diferenças na mobilidade de iões, como uma alternativa para as explicações baseadas em reações eletroquímicas, tais como a separação da água, a ser discutido abaixo.

3.6.1.3. Cargas de superfície química

Por carga de superfície química descreve-se a presença de grupos carregados na interface carbono, os grupos responsáveis para a taxa natural de carbonos. Tais grupos são tipicamente o carboxílico (para tornar o material carregado negativamente), ou com base em aminas funcionais (para dar ao material uma carga positiva) (ver Figura 3-6b). Quando ambos estes grupos existem no carbono, o material vai ser anfotérico⁵, que implica que depende do pH local próximo da superfície do carbono, que pode ser carregado positivamente ou negativamente, e portanto não é um pH acima do qual o material é carregado negativamente, e abaixo que é positivo, isto é, o carbono tem um pH de carga zero. A carga desses grupos depende da sua valor PK^6 intrínseco e do pH local nos microporos [17], o que depende do potencial elétrico local, e as taxas de transporte de H^+ e OH^- para dentro e para fora dos poros[18]. Portanto, o pH dos microporos pode ser muito diferente em solução e em massa e assim, o estado de carregamento desses grupos pode variar dramaticamente durante um ciclo de CDI. Essas mudanças no estado da carga levam a uma rede de adsorção H/OH e de flutuações de pH no canal de fluxo. Estes fluxos H/OH de adsorção/dessorção também irão influenciar o transporte de iões de sais[17], [19].

⁵ Anfótero ou anfotérico, de acordo com a Teoria ácido-base de Bronsted-Lowry, é a substância que se pode comportar como um ácido ou como uma base (não só os ácidos e bases de Bronsted-Lowry, como os de Lewis - que incluem os de Bronsted-Lowry), dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base; se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido.

⁶ Uma medida da força de um ácido, numa escala logarítmica. O valor de pK é dado por $\log_{10}(1/K_a)$, em que K_a é a constante de dissociação de ácido. Valores de pK são muitas vezes utilizados para comparar os pontos fortes de ácidos diferentes.

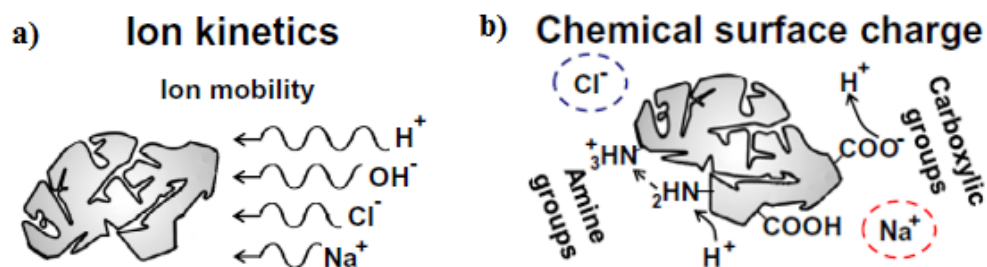


Figura 3-6 – a) Mobilidade dos vários iões no processo CDI e b) Cargas de superfície química

3.6.2. Reações Faradaicas

3.6.2.1. Reações redox no carbono

As reações redox de Carbono é o termo para descrever processos de certos grupos da superfície do carbono que são capazes de mudar seu estado redox sem o desenvolvimento de separação de cargas entre a superfície e solução. O exemplo arquetípico de carbono é a quinona (Q) de hidroquinona (HQ) de conversão, onde dois $=O$ laços no grupo quinona no carbono “reagem” com dois eletrões e dois protões para formar dois grupos OH (HQ). A presença destes grupos no átomo de carbono irá conduzir ao armazenamento de carga elétrica no ciclo de dessalinização/libertação, sem a adsorção de iões de sais (tais como Cl^- ou de Na^+). Em vez disso, por este mecanismo, os protões são quimicamente adsorvidos no cátodo sobre redução de carbono a partir de Q para HQ. Assim, a reação de Q-a-HQ pode levar a flutuações de pH no espaçador canal CDI (ver Figura 3-7a).

3.6.2.2. Reações químicas da água

Neste subcapítulo vai-se descrever os processos eletroquímicos onde os componentes na água reagem na superfície do carbono, com os produtos que não permanecem na superfície, mas dissolvendo-se o eletrólito. Estes componentes são, principalmente, a água e o seu H^+ OH^- portadores de carga, Cl^- e O_2 dissolvido (ver Figura 3-7b). Separação da água (eletrólise da água) é entendido como limitar o processo de CDI para tensões abaixo do limite de 1,23 V para além do qual uma corrente de fuga elétrica significativa pode ser esperada, como gás hidrogénio e gás oxigénio em desenvolvimento. No entanto, a situação não é assim tão rigorosa e a operação bem abaixo 1,23V é possível na prática, talvez porque o processo de CDI não está a

ser executado em concentrações de íons de estado estacionário e local dos elétrodos não estão em valores de soluções livres. Além disso, reverter o processo da divisão de água é possível com o oxigênio dissolvido na água submetido a redução no lado do cátodo, causando um aumento do fluxo de efluentes do pH [20]. A oxidação de íons cloreto no ânodo seguido por um desproporcionamento de gás de cloro em hipoclorito também é relevante [20].

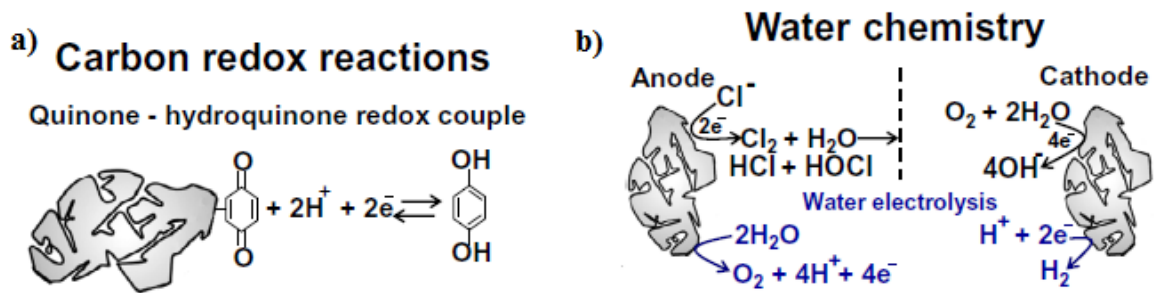


Figura 3-7 – a) Reações redox no carbono e b) Reações químicas ocorrentes na água

3.6.2.1. Oxidação do carbono

Por último, pode ocorrer a oxidação do carbono. A oxidação do carbono descreve a possibilidade de que o carbono em si, não só catalisa reações químicas como as descritas na alínea anterior, mas também participa num processo de conversão, ficando cada vez mais oxidado e, em última instância, convertido electroquimicamente em CO_2 perdendo a sua massa e deste modo acabando com o desempenho e mesmo o processo CDI.

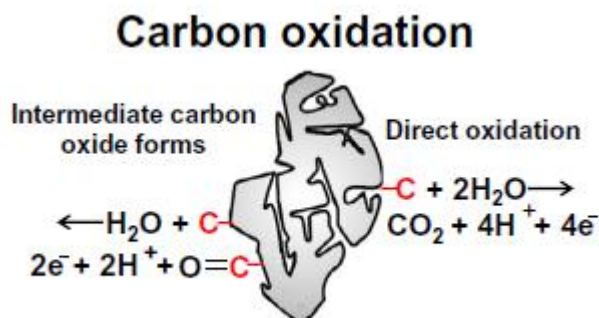


Figura 3-8 – Oxidações existente no carbono

No estudo experimental CDI existem várias abordagens que podem ser seguidas. Qual é o método de estudo para saber a quantidade de sal removida no processo, quais as medidas corretas dos elétrodos (em termos de dimensão), da separação entre estes ou do dispositivo em si para tirar o máximo aproveitamento na célula de dessalinização, ou mesmo qual o método de dessalinização que se adequa a este caso, são algumas das questões abordadas neste capítulo.

3.7. Escolha de material para a composição dos elétrodos

A escolha de material para os elétrodos na realização CDI é muito importante, sendo que esta vai condicionar bastante a eficiência do processo. Primeiro de tudo, o material escolhido não pode reagir, ou seja não pode haver reações químicas quando em contacto com o sal, visto que deste modo ia comprometer completamente o processo de dessalinização e a durabilidade dos elétrodos. Outra característica deste material prende-se com o facto de este poder reter o sal que outrora estava depositado na água, ou seja, este material deverá ser poroso para o efeito desejado. A escolha recaiu então para carbono poroso. Note-se que para além das propriedades do material de carbono, também outras configurações do sistema, como a espessura do eletrodo, geometria do espaço, *design* da célula e as configurações operacionais são fatores importantes que determinam o desempenho do CDI. O desempenho de elétrodos de carbono está relacionado com o volume total de poros, o tamanho ou a conectividade destes, mas também com a condutividade elétrica, a estabilidade eletroquímica e custo. De seguida vai-se realizar um resumo das características para a escolha correta do material de carbono correto[21].

- **Grande área de superfície**

A capacidade eletro-absorção do sal está relacionada com a área da superfície, no entanto, nem toda a área da superfície dos elétrodos pode estar acessível aos iões.

- **Alta estabilidade química sobre o pH utilizado diferentes valores de tensão aplicada**

Tem a ver com o facto de o material não oxidar em qualquer situação. É importante para garantir longevidade do dispositivo e segurança na qualidade da água.

- **Boa mobilidade iônica dentro dos poros de carbono**

Poros bastante pequenos ou demasiado grandes representam limitações difusionais e podem limitar a cinética do dispositivo. Isto não se refere apenas à porosidade dentro dos poros do carbono, mas também a estrutura de poros de todo o eletrodo CDI, considerando, por exemplo, distâncias interarticular e espessura deste.

- **Alta condutividade elétrica**

Desta forma garante-se pouca energia de dissipação e deste modo aquecimento reduzido. Garantimos também maior eficiência do processo.

- **Baixa resistência entre o coletor de corrente e o material poroso**

Desta forma evita-se perdas de energia.

- **Bom comportamento estando o carbono humedecido**

A hidrofilicidade garante que todo o volume de poros está a participar no processo de CDI.

- **Baixo custo e escalabilidade**

Importante se o processo for de grande escala ou se pretenda ter um custo final reduzida (como é o caso desta dissertação).

- **Grande abundancia e baixo impacto ambiental**

Neste caso a grande abundancia implica que o material vai ser mais barato e é encontrado mais facilmente o que implica facilidade em substituição do carbono. Mas este pode implicar um alto custo ambiental a ser explorado. Há que ter em conta aspetos ambientais.



Figura 3-9- Carbono usado nos elétrodos usados nos testes realizados - 45 poros por polegada

Os elétrodos de carbono utilizados nas experiências realizadas foram fabricados com espuma Duocel® 45 ppi (poros por polegada), com área de 3300m²/m³ (3% densidade) da ERG AEROSPACE CORPORATION, espessura de 5mm e área de 1,3x10³ mm³.

3.8. Composição da água utilizada

Para as experiências realizadas sobre o processo de CDI existiam três opções que podiam ser seguidas em relação á composição da água utilizada nos testes realizados.

A primeira opção seria água do mar, ou seja, água “real”. Seria uma opção mais direcionada com a finalidade, mas sabendo que esta água terá na sua composição diversos tipos de iões monovalentes e covalentes, e também alguns serão anfotéricos⁷ podendo alterar os resultados finais. Esta pode apresentar também material coloidal e ácidos húmicos⁸.

A segunda opção seria água a simular água “real”, ou seja água com todos os compostos encontrados normalmente na água normal, mas neste caso em quantidades controladas. Esta foi uma opção posta de parte visto que além de ser complexo encontrar e simular todos estes componentes, o objetivo desta dissertação centra-se em remover o sal da água devendo ser este o foco da atenção.

⁷ É a substância que se pode comportar como um ácido ou como uma base (não só os ácidos e bases). Dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base; se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido.

⁸ São materiais resultantes da decomposição de resíduos de plantas e animais, e não podem ser classificados em qualquer uma das categorias distintas de compostos. São heterogéneas, encontrados em todos os solos e águas. Embora estes materiais são conhecidos por ser resultado da degradação de tecido biológico, os percursos bioquímicos precisos e químicos a que se encontram formados ainda não foram elucidados. Substâncias húmicas consistem de uma mistura extraordinariamente complexa de compostos orgânicos

Por isso a escolha ficou-se pela terceira opção: Água destilada com NaCl em quantidade controlada. Esta pareceu ser a opção mais viável visto que além de ser a mais fácil de obter, consegue-se evitar erros nas experiências que poderiam advir de outros compostos na água. Assim, podendo controlar a quantidade de sal encontrada na água, podemos encontrar soluções mais eficazes para a solução final. No entanto, devemos ter a noção que devido á complexa composição de água encontrada tanto no mar, como em zonas com relativa salinidade, a performance dos testes pode ser ligeiramente diferente da realidade.

3.9. Dispositivo utilizado nas experiências- Geometria e materiais

O dispositivo de testes foi pensado para a realização de testes em Batch-Mode, por isso não será necessário haver forma de a água estar em movimento. O primeiro passo será escolher o material em que este será construído, pensando sempre que necessita de ser um material não condutor e que não reage com os iões do cloreto de sódio. A escolha recaiu sobre acrílico por ser um material que além dessas características é muito resistente, fácil de trabalhar e moldar e transparente podendo facilitar a realização das experiências. Este foi construído para que seja fácil colocar e retirar os eléctrodos de carbono, para que estes estejam próximos, e não se possam mover durante o processo. Foi também pensado que seja relativamente fácil alterar a água utilizada para as experiências. O dispositivo está pensado para ter capacidade para 4,75 ml de água.

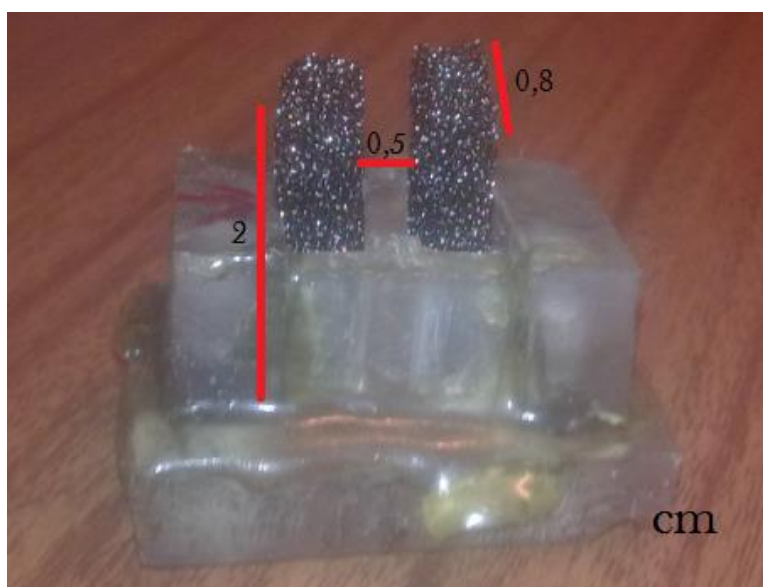


Figura 3-10 - dispositivo usado nos testes (com dimensões incluídas em centímetros)

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos todos os testes experimentais realizados e os resultados obtidos desses respectivos testes. Inicialmente foram efetuados teste de voltametria, para verificar a reversibilidade do processo e a tensão necessária. São também validados inicialmente métodos para medição da salinidade da água. São depois efetuadas experiências de dessalinização por CDI (medindo inicialmente a concentração de sal pela evolução da corrente e posteriormente por evaporação e medição de resíduo a seco). Posteriormente são aplicadas membranas iônicas aos elétrodos e testado o processo MDCl. São apresentadas as diversas abordagens de otimização do método CDI e as medidas de performance/eficiência. Nesta dissertação foram realizados um total de 404 testes.

4.1. Voltametria ciclica

O processo de voltametria faz um estudo entre a tensão, a intensidade de corrente e o tempo durante a eletrolise. Na voltametria cíclica, o potencial do eletrodo (de trabalho) é ajustado no tempo na sequência de um padrão triangular entre o ponto de um conjunto inferior e superior de tensão, e a corrente resultante é traçada num diagrama I-V.

Observando a Figura 4-1 percebe-se que a partir de 700-800mV há uma reação na experiencia o que pode indicar que a partir dai poderá haver remoção de sal, mas não se consegue determinar a quantidade de sal resultante da tensão aplicada ao dispositivo.

A simetria do voltagrama indica também que o processo é reversível, os iões podem ser extraídos e libertados da água.

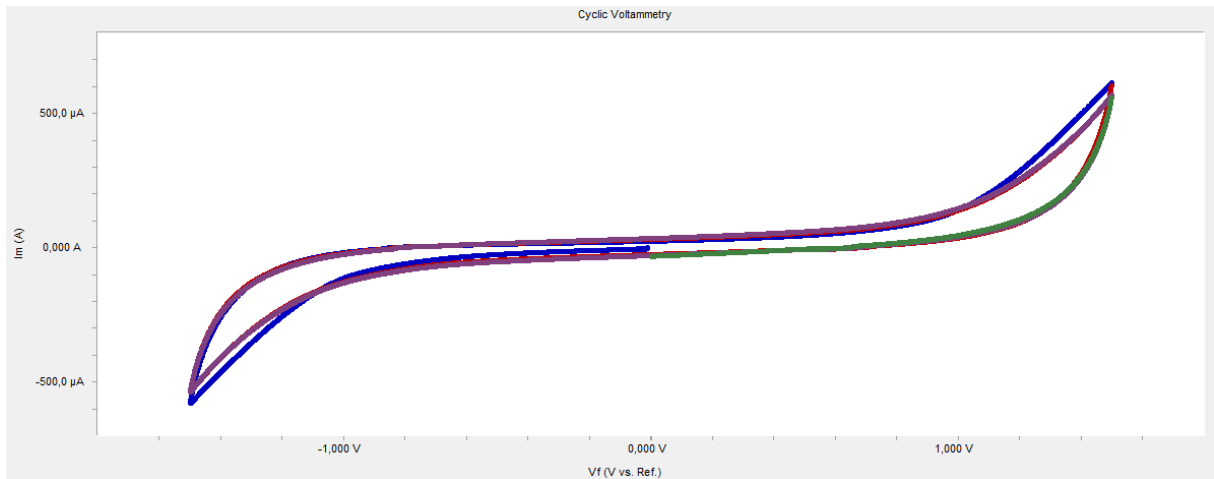


Figura 4-1 - Testes voltametria, 50mV/S, $\pm 1,5$ V intervalo

4.2. Métodos de medição de salinidade

Como já foi descrito nesta dissertação (3.1), pretende-se retirar parte do sal contido na água aplicando um campo elétrico. Mas como determinar a quantidade exata de sal retirado?

4.2.1. Medida de Condutividade durante o processo CDI

Depois de diversas pesquisas em artigos relacionados, verificou-se que normalmente é utilizada a condutividade da água durante o processo de remoção do sal para determinar a quantidade de sal removido[9]–[11], [20], [22]–[24].

Esta formula é dada por:

$$\text{Sal removido}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

C - condutividade final

C_0 - condutividade inicial

Para determinar a condutividade, foi determinada a condutância. A condutância é dada por:

$$\text{Condutância} = I \div U$$

I - Intensidade de corrente

U - Tensão

A condutividade é o inverso da resistividade, ou seja, será dada pela seguinte equação

$$C = \frac{1}{\rho}$$

ρ = Resistividade

Sabendo que a condutância é o inverso da resistência

$$1/C = 1/Conductancia * l/A$$

l = *thickness* (distância entre elétrodos)

A = área aplicada

Ou seja,

$$C = Conductancia \times \frac{l}{A}$$

No entanto, como a tensão (U) e as dimensões dos elétrodos não se alteram durante um teste, a percentagem de sal retirado pode ser obtida diretamente pela corrente (por substituição nas formulas anteriores):

$$\% \text{ sal removido} = \frac{I_0 - I}{I_0} * 100\%$$

Sabendo isto, pode-se afirmar que aplicando uma tensão constante e medindo a corrente, é possível ao longo do teste, determinar a quantidade de sal removido na experiência.

Posto isto, foi decidido aplicar uma tensão constante e medir a corrente durante o processo. Para a realização destes testes, foi usado o *Gamry 600* que nos permite realizar esse procedimento.



Figura 4-2 -Gamry 600, aparelho utilizado para a realização dos testes de condutividade

Os testes realizados diferenciam-se na tensão aplicada e também na quantidade de sal contida na água utilizada.

Foram realizados testes com tensões de:

800 mV, 1000 mV, 1200 mV, 1400 mV e 1600 mV

Foram realizados testes com uma salinidade de:

3g sal/litro, 10g sal/litro e 30g sal/litro

Todos os testes tiveram uma duração de 600 segundos (10 minutos) em que é aplicado a tensão prevista, visto que aos 600 segundos, a corrente que atravessa o dispositivo já se encontra constante, e por isso, supõem-se, de acordo com o que já foi explicado anteriormente, que já não se retira mais sal da água. Na segunda parte do teste, não se aplica tensão. Houve a necessidade de realizar este procedimento para que o sal voltasse para a água novamente (não ficasse retido nos elétrodos), para assim poder realizar o teste seguinte com a certeza que não havia influência de já conter sal nos elétrodos. Apesar disso, e para não restar dúvidas entres testes, os elétrodos eram lavados com água desionizada.

Na figura seguinte pode-se visualizar-se a evolução da corrente em função do tempo de um teste realizado desta forma. A corrente (linha azul) vai baixando durante o tempo até estabilizar, enquanto é aplicada uma tensão constante.

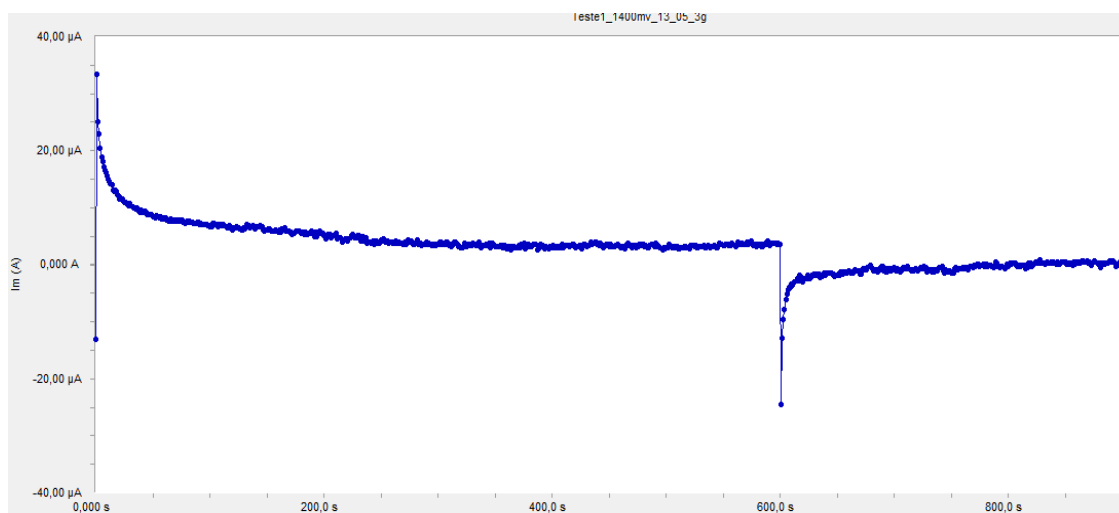


Figura 4-3 - Evolução da corrente durante um teste realizado no Gamry 600 onde é aplicada tensão de 1400mv até aos 600 seg e 0V depois dos 600seg, em água com 3g/l sal

Foram realizados sempre mais de 5 testes para todas as combinações, para verificar a sua repetibilidade.

Após a realização desses testes, a sua informação foi passada para *excel* com o objetivo ser tratada.

Na Tabela 4-1 pode-se observar como esta informação era armazenada e tratada.

Tabela 4-1 - Informação sobre testes de tensão

Tempo	Corrente	Corrente(filt)	Condutancia s/ filt	Condutancia c/ filt	%total sal removido
1,00E+00	1,05E-04	1,05E-04	6,58E-05	6,58E-05	
2,00E+00	8,41E-05	8,79E-05	5,26E-05	5,50E-05	
3,00E+00	7,44E-05	7,58E-05	4,65E-05	4,74E-05	13,8%
4,00E+00	6,89E-05	6,94E-05	4,31E-05	4,34E-05	21,1%
5,00E+00	6,48E-05	6,48E-05	4,05E-05	4,05E-05	26,3%
6,00E+00	6,08E-05	6,13E-05	3,80E-05	3,83E-05	30,3%
7,00E+00	5,82E-05	5,84E-05	3,64E-05	3,65E-05	33,6%
8,00E+00	5,62E-05	5,63E-05	3,51E-05	3,52E-05	36,0%
9,00E+00	5,45E-05	5,46E-05	3,40E-05	3,41E-05	38,0%
1,00E+01	5,30E-05	5,30E-05	3,31E-05	3,31E-05	39,7%
1,10E+01	5,15E-05	5,14E-05	3,22E-05	3,21E-05	41,5%
1,20E+01	4,98E-05	5,03E-05	3,11E-05	3,14E-05	42,8%
1,30E+01	4,95E-05	4,89E-05	3,10E-05	3,06E-05	44,4%
1,40E+01	4,74E-05	4,75E-05	2,96E-05	2,97E-05	45,9%
1,50E+01	4,57E-05	4,58E-05	2,86E-05	2,86E-05	47,9%
1,60E+01	4,43E-05	4,45E-05	2,77E-05	2,78E-05	49,4%
1,70E+01	4,36E-05	4,37E-05	2,72E-05	2,73E-05	50,3%
1,80E+01	4,33E-05	4,31E-05	2,71E-05	2,69E-05	51,0%
1,90E+01	4,25E-05	4,26E-05	2,65E-05	2,66E-05	51,6%
2,00E+01	4,19E-05	4,21E-05	2,62E-05	2,63E-05	52,2%
2,10E+01	4,18E-05	4,16E-05	2,61E-05	2,60E-05	52,7%
2,20E+01	4,10E-05	4,10E-05	2,56E-05	2,56E-05	53,4%
2,30E+01	4,03E-05	4,04E-05	2,52E-05	2,53E-05	54,0%
2,40E+01	4,00E-05	4,00E-05	2,50E-05	2,50E-05	54,5%

Relativamente à terceira coluna, “corrente com filtro”, resolveu-se aplicar um filtro de média móvel aos valores de corrente obtidos. O filtro aplicado é relativamente simples, fazendo a média do valor anterior, do atual e do seguinte, obtendo assim o valor final.

Em relação à condutância esta é obtida dividindo a corrente obtida pela tensão aplicada, como já foi descrito anteriormente.

Como a distância entre elétrodos e a área do dispositivo onde é aplicada a corrente não se altera, pode-se dizer que a condutância irá ser proporcional à condutividade, e, por isso, poder-se-á retirar já a percentagem de sal removido pela aplicação da tensão à água salgada. Esta é obtida pela fórmula anteriormente descrita, ou seja, retirando o valor inicial e final da condutividade, neste caso, da condutância. Nesta coluna a quantidade de sal retirado inicialmente é muito elevada, baixando exponencialmente consoante o tempo do teste até chegar a um momento que estabiliza. Este assunto será desenvolvido em pormenor mais adiante.

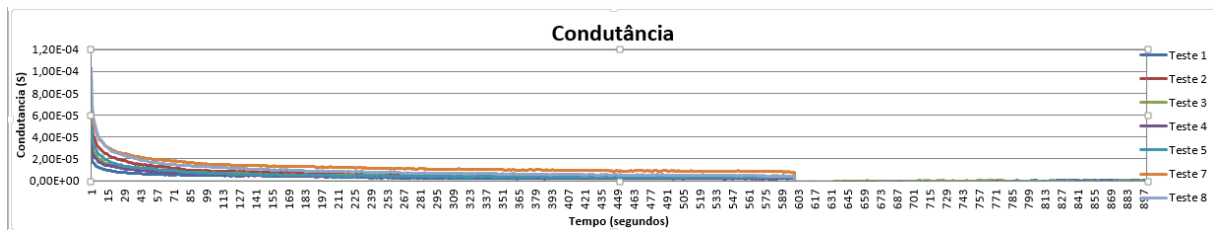


Figura 4-4 – Exemplo de gráfico com todos os testes realizados para uma tensão e quantidade de sal específico

Verificação de conservação de corrente

A corrente diminui ao longo do teste CDI, sendo esta proporcional à condutividade (como assumido anteriormente). Efetuando uma dessalinização, retirando a água e fazendo uma nova dessalinização, a corrente inicial no segundo teste deve ser idêntica à corrente final no primeiro teste, dado que a concentração de sal é a mesma. Após o primeiro teste, os elétrodos foram limpos em água desionizada, é realizado outro teste nas mesmas condições e com a mesma água. O que se espera? Como a quantidade de sal do final do primeiro teste é igual ao início do segundo teste, é esperado que a corrente também o seja. Neste caso, e como se perde alguma água durante o processo (retida nos elétrodos) realizaram-se dois testes iniciais para que a água resultante fosse suficiente para a realização do segundo teste.

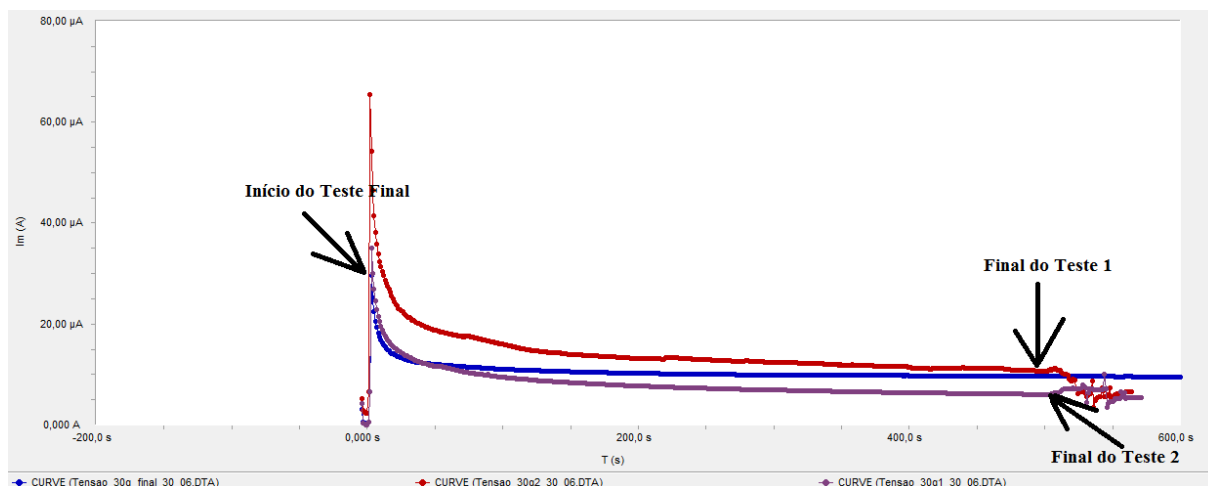


Figura 4-5 – Gráficos sobre a experiência “manutenção de conservação de corrente”

Como são dois testes, o suposto é que a corrente inicial do “Teste final” seja igual à média da corrente final do “Teste1” e do “Teste2”. Como é observado isso não acontece, o método de determinar a concentração através da evolução da corrente poderá não ser fiável e não se pode concluir a quantidade de cloreto de sódio retirado com os processos CDI descritos anteriormente. No entanto, como esta técnica é habitualmente usada na literatura, será também utilizada aqui numa fase inicial.

4.2.2. EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

O primeiro método para perceber a quantidade de sal real que está a ser removida, passará pela realização de testes EIS. Este método mede a impedância e desfasamento através da aplicação de uma série de sinais AC de reduzida amplitude e de várias frequências, e medindo a corrente. Os dados recolhidos através de espectroscopia de impedância eletroquímica são graficamente apresentados em diagramas de Nyquist e diagramas de Bode. Estes testes foram igualmente realizados no aparelho *Gamry 600*, o mesmo que auxiliou os testes de condutividade. Todos os testes foram realizados entre a frequência inicial de 100KHz e final de 1Hz. A tensão aplicada é de 100mV AC, não sendo aplicado qualquer tensão em modo DC. A experiência passará por aplicar este método antes e depois do teste CDI para haver a comparação entre estes e perceber a quantidade de cloreto de sódio removida. É utilizado o mesmo *setup* de elétrodos descrito para o método CDI

Traçando uma semicircunferência determina-se onde está o valor da resistência (real), como é indicado na Figura 4-6.

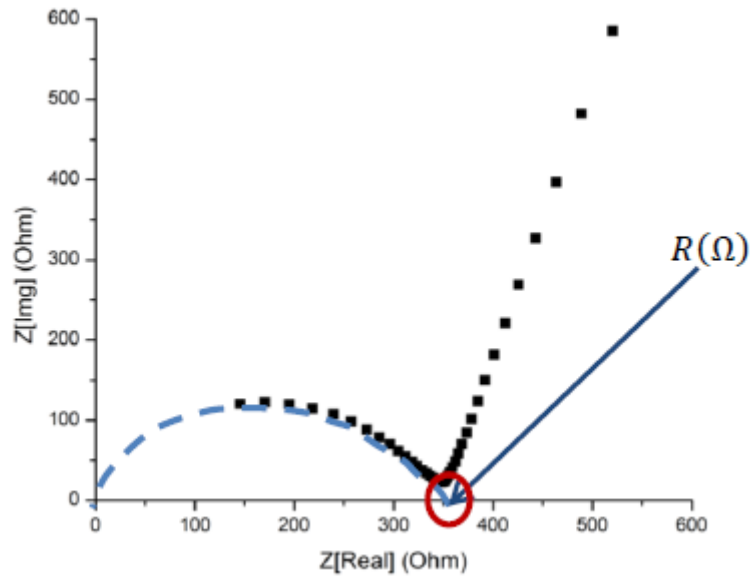


Figura 4-6– Exemplo diagrama de Nyquist

No caso desta dissertação, não será necessário usar o método da circunferência, dando apenas relevância ao ponto em que o Z imaginário tem o valor mais próximo de zero. Como foi verificado em outros artigos que utilizaram o mesmo método, foi perceptível que o “ponto R” será encontrado aplicando o intervalo de frequências descritos anteriormente[25], [26]. De seguida irá ser analisado testes EIS para diferentes quantidades de sal.

- **Água destilada**

O primeiro teste EIS foi realizado à água destilada. Como se sabe, a água destilada não possui qualquer ião de sódio ou cloro, portanto mais difícil haver passagem de corrente de um eletrodo para o outro, pois apenas iões H^+ e OH^- serão responsáveis pela condução. Sendo assim é expectável um EIS com uma impedância muito alta.

Como é possível observar na Figura 4-7, a resistência da água destilada é bastante grande, como esperado. Pode-se verificar também, há uma diferença superior a $1k\Omega$ entre os valores da mesma amostra com resistências entre $7,3k\Omega$ e $8,8k\Omega$, dando um erro de $\pm 10\%$.

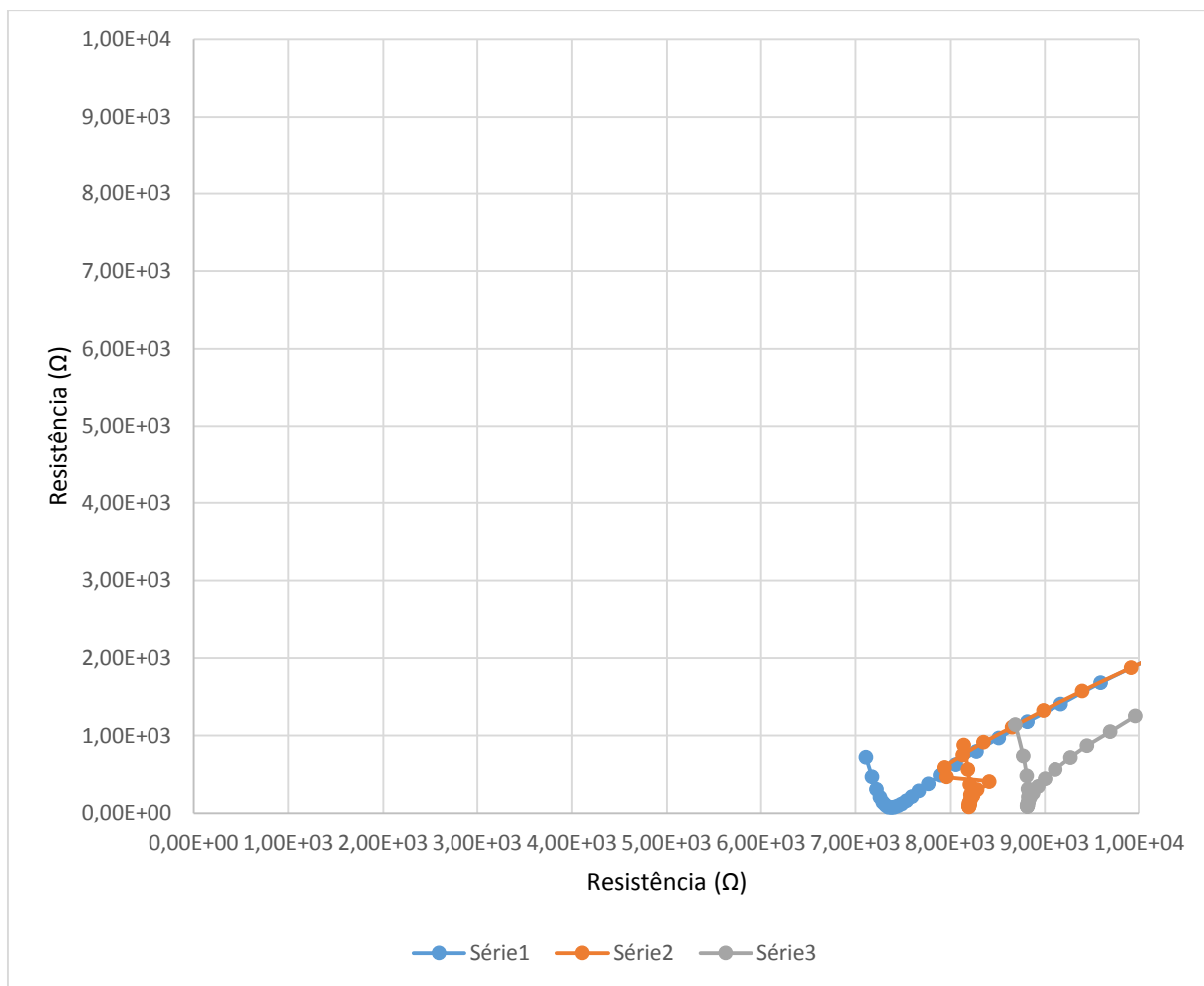


Figura 4-7 - Diagrama de nyquist – água destilada

- **10g/l sal**

Foram realizados sete testes para comprovar a sua resistência (Figura 4-8).

Em relação ao teste de água destilada, percebe-se que a inserção de sal na água fez com que a impedância tivesse um decréscimo acentuado, o que prova que a quantidade do cloreto de sódio tem influencia nos testes EIS. O próximo passo será perceber se as diferentes salinidades são perceptíveis de se diferenciar visualizando os resultados dos testes de diagrama de Nyquist. Observando novamente a Figura 4-8 verifica-se que os testes encontram-se entre 46Ω e 82Ω , correspondendo um erro de $\pm 28\%$, relativamente ao valor central.

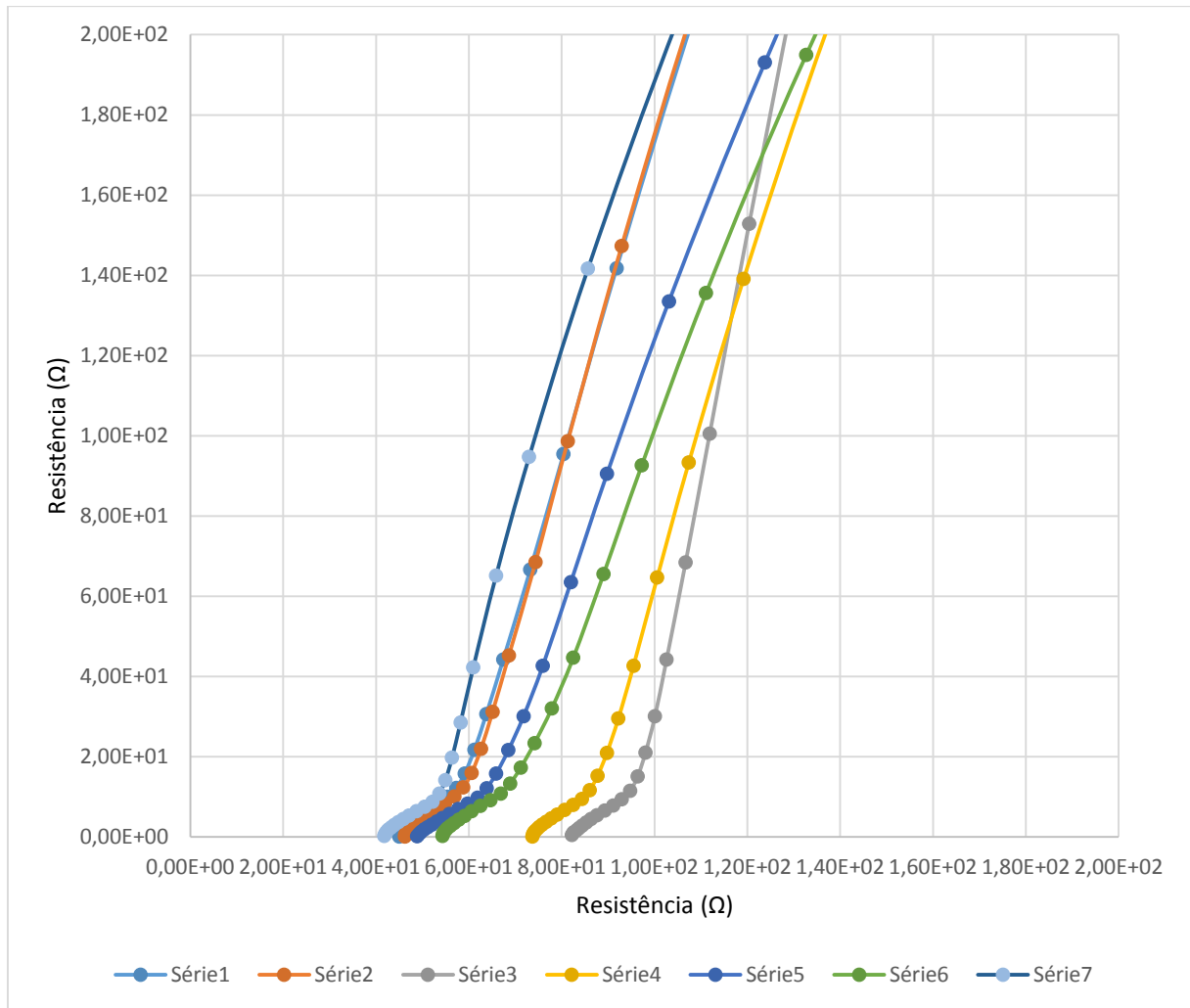


Figura 4-8 - Diagrama Nyquist para salinidade de 10g/l

- **30g/l**

Para uma salinidade de trinta gramas por litro foram realizados seis testes (Figura 4-9).

Observando a figura, percebe-se que os testes realizados têm uma resistência entre 28Ω e 62Ω (correspondente a um erro de $\pm 38\%$ relativamente ao valor central), um intervalo com uma resistência menor que o de 10g/l, sendo já esperado, visto como a água possui uma maior quantidade de sal, há uma maior quantidade de iões, aumentando a condutividade desta. Mas além de ser um pouco disperso, possui valores que entram no campo dos valores encontrados em 10g/l. Assim sendo, pode-se afirmar que não é possível diferenciar com certeza a salinidade de 30g/l e 10g/l, tornando-se o teste EIS inconclusivo.

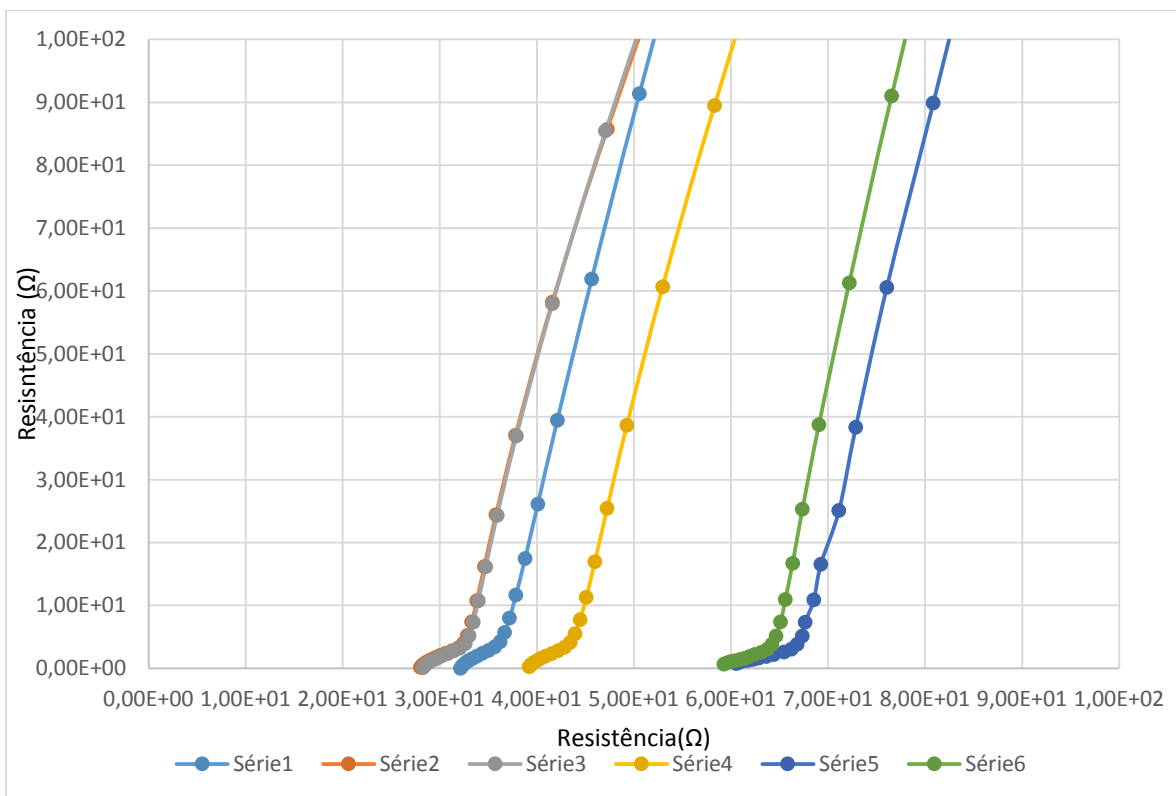


Figura 4-9 – Diagrama de Nyquist de 30g/l salinidade

- 50g/l

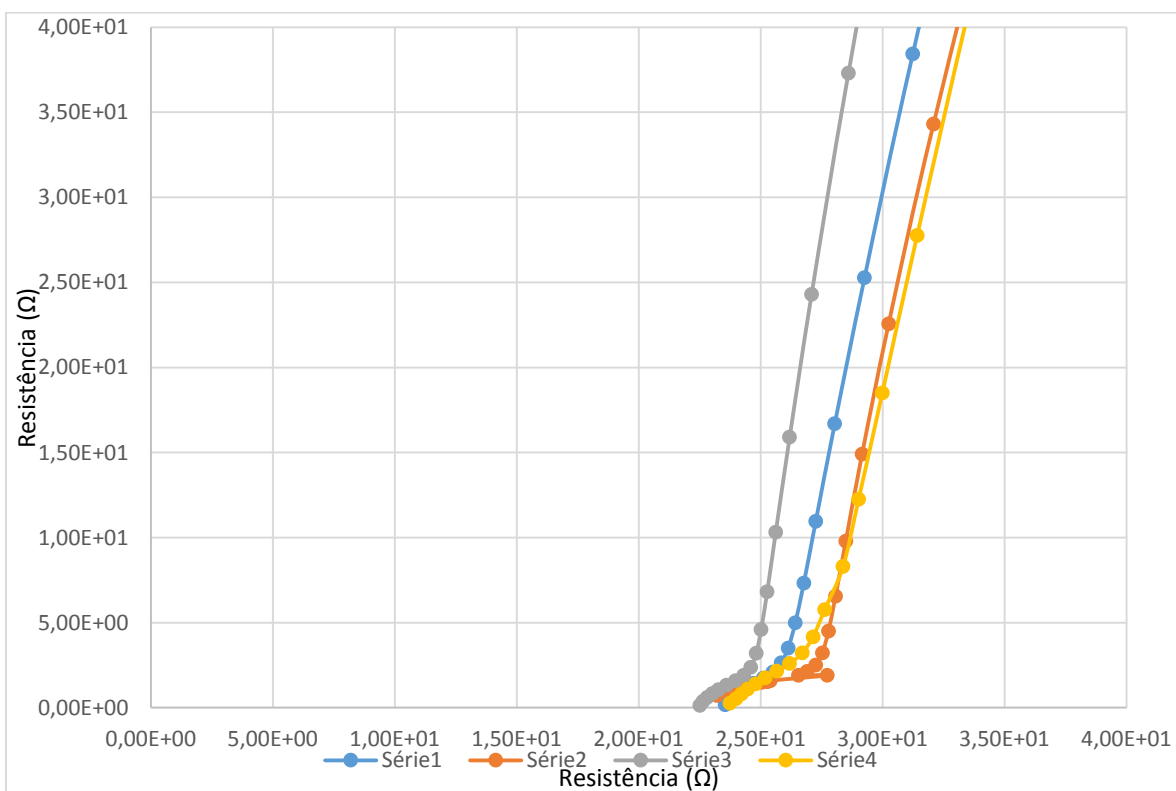


Figura 4-10 – Diagrama de Nyquist para salinidade de 50g/l

Visualizando a Figura 4-10, é observado que em relação às outras salinidades, quando a água contém uma quantidade de 50g/l, a resistência das amostras é muito mais concentrada do que as que foram observadas até este momento, ficando situadas entre 22,4 Ω e 23,7 Ω um resultado que se pode considerar de bastante razoável.

- **100 g/l**

Por fim, irá ser analisado o EIS para quando é aplicado a uma quantidade de água com salinidade de 100g/l.

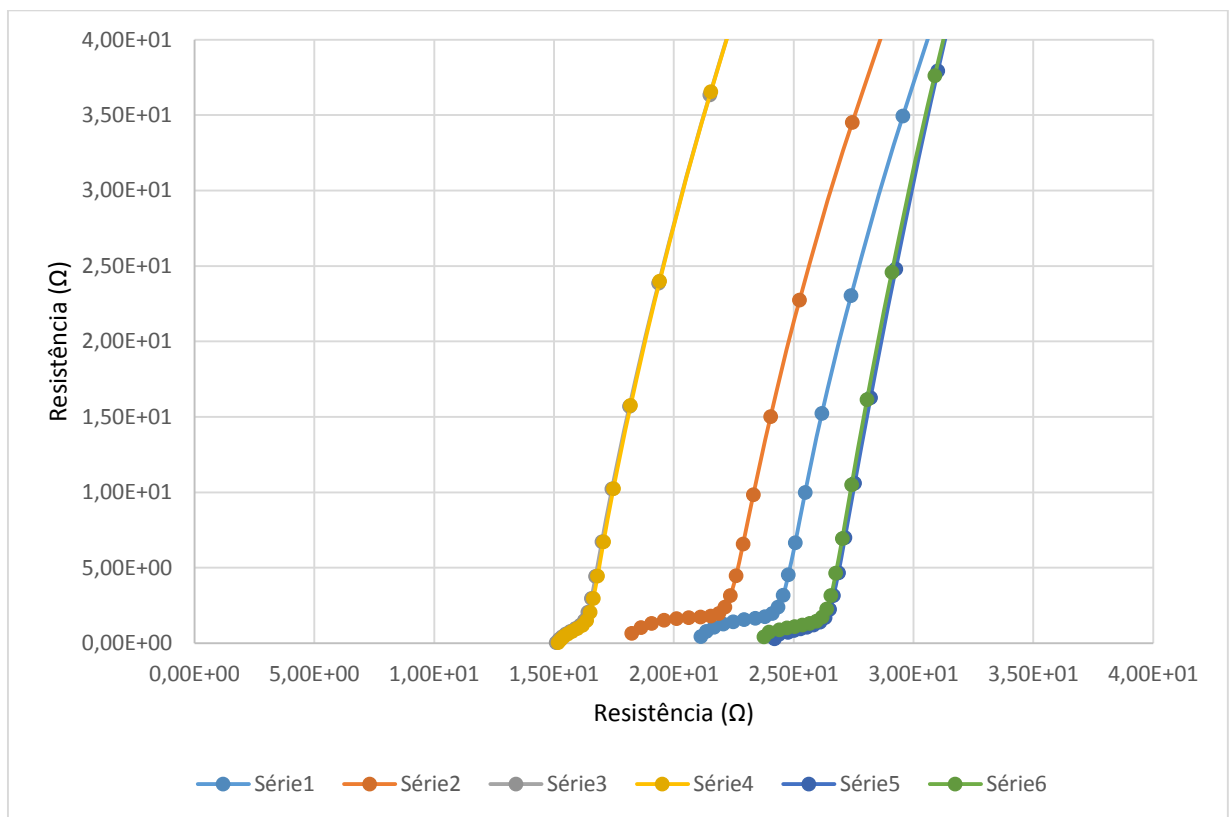


Figura 4-11 - Diagrama de Nyquist para salinidade de 100g/l

Observando a Figura 4-11, visualiza-se que a resistência das amostras retiradas para a salinidade de 100g/l, encontra-se entre 15 Ω e 24 Ω , um intervalo mais disperso comparando com as amostras retiradas da salinidade de 50g/l, mas tendo um resistência global menor. Mesmo assim, o intervalo destas amostras sobrepõem-se, não podendo ser retirado o valor da salinidade a partir do teste EIS.

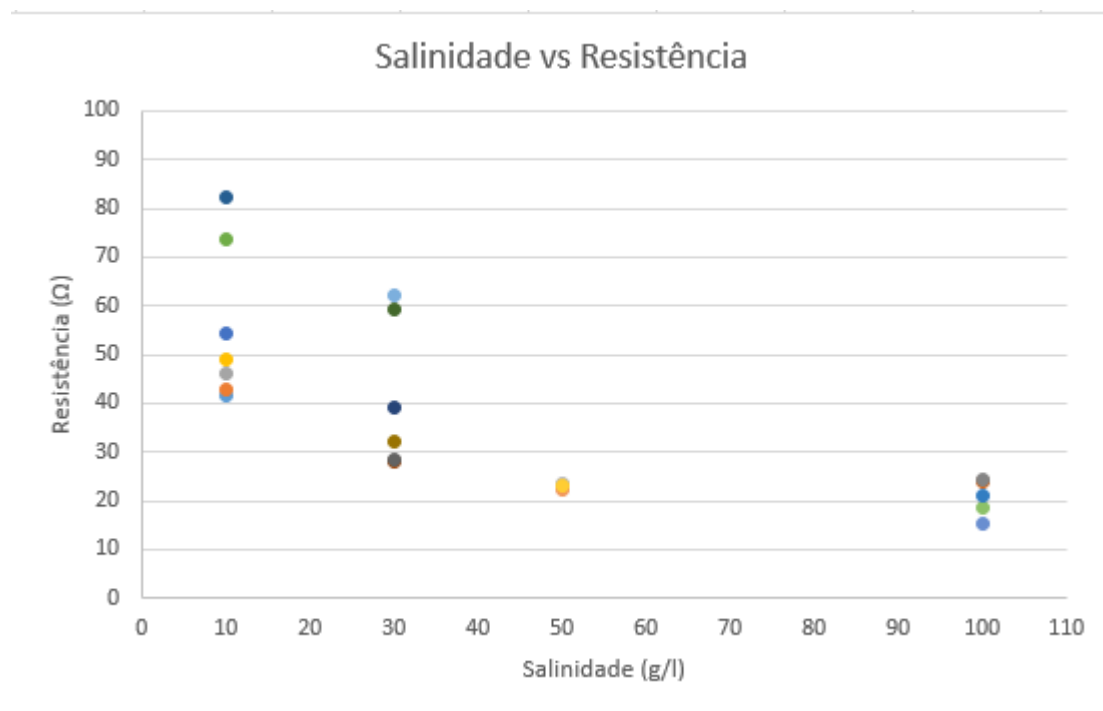


Figura 4-12 – Resistência de cada amostra e a salinidade correspondente

Considerando a área submersa dos elétrodos ($A = 10\text{mm} \times 8\text{mm}$) e o seu espaçamento de $l=5\text{mm}$, calcula-se a condutividade da água:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$$

Tabela 4-2 - Condutividade da água – Testes EIS

Salinidade (g/l - %)	Resistência média (Ω)	Condutividade (μS/cm)
10 - 1%	55	1136
30 - 3%	39	1600
50 - 5%	22	2840
100 - 10%	20	3120

Globalmente, e observando todas as salinidades testadas, apesar de ser notório, como esperado, que a resistência baixa consoante o aumento da salinidade, não é possível afirmar apenas pela resistência da amostra a quantidade de sal que a amostra contém. Tendo em conta esta conclusão, o teste foi considerado inconclusivo (ver Figura 4-12).

4.2.3. Evaporação – Resíduo a seco

A quantidade de sal existente na água pode ser determinada pela evaporação da água e pela pesagem do resíduo a seco resultante.

O primeiro passo foi a validação do procedimento. Inicialmente foi pesado o recipiente da experiência (gobelé). Foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de sal, colocadas no recipiente com volume de 50 mL que foi posteriormente aquecido. Depois de toda a água evaporar, é pesado novamente o recipiente que contém apenas o sal.

Tabela 4-3 – Experiência de evaporação - validação

Nº experiência	Quantidade sal/litro	Água colocada	Sal colocado (g)	Peso gobelé vazio (g)	Peso gobelé com sal (g)	Sal medido (diferença de pesos)	Sal contido	Erro
1	60g	50ml	3	50,525	53,523	2,998	99,93%	0,07%
2	30g	20ml	0,606	103,456	104,048	0,592	97,69%	2,31%
3	10g	50ml	0,5018	103,456	103,958	0,502	100,04%	-0,04%
4	3g	50ml	0,15	103,456	103,601	0,145	96,67%	3,33%

Foram produzidos testes correspondentes a quatro salinidades diferentes (60g/l, 30g/l, 10g/l e 3g/l) em soluções com 50 ml de volume. O erro máximo percentual obtido na medição de sal foi de 3,33%, o que leva a afirmar a viabilidade deste teste.

As experiências CDI com medições por resíduo a seco (evaporação) foram efetuadas do seguinte modo: As experiências CDI são efetuadas com descrito anteriormente, e no final destas, a água que foi obtida do processo, é aquecida até evaporar completamente ficando apenas o sal. Esse sal restante é pesado. Sabendo a quantidade inicial de sal da solução, e medindo a quantidade de sal final, é calculada a percentagem de sal removida.

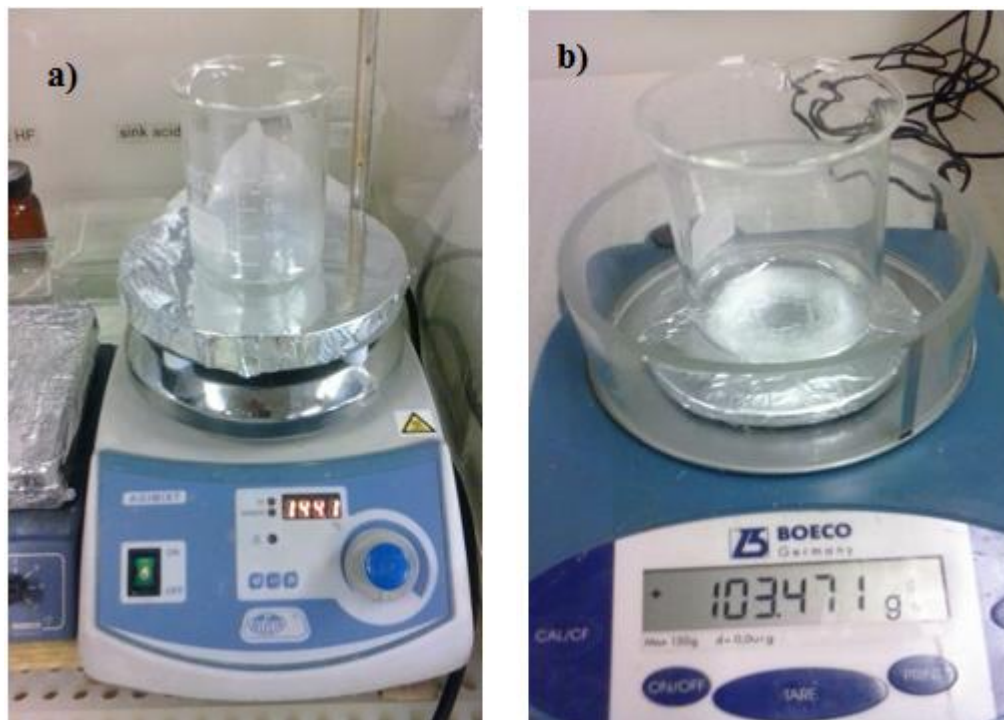


Figura 4-13 – a) Aquecimento do gobelé até acontecer a evaporação total da água e b) Pesagem do gobelé contendo sal

4.3. Testes CDI com validação pela condutividade

Os testes realizados diferenciam-se na tensão aplicada e também na quantidade de sal contida na água utilizada. A medição da salinidade final é efetuada pela condutividade da solução.

Foram realizados testes com tensões de:

800 mV, 1000 mV, 1200 mV, 1400 mV e 1600 mV

Foram realizados testes com uma salinidade de:

3g sal/litro, 10g sal/litro e 30g sal/litro

Todos os testes tiveram uma duração de 600 segundos (10 minutos) em que é aplicado a tensão prevista, visto que aos 600 segundos, a corrente que atravessa o dispositivo já se encontra constante, e por isso, supõem-se, de acordo com o que já foi explicado anteriormente, que já não se retira mais sal da água. Na segunda parte do teste, não se aplica tensão. Houve a necessidade de realizar este procedimento para que o sal voltasse para a água novamente (não

ficasse retido nos elétrodos), para assim poder realizar o teste seguinte com a certeza que não havia influência de já conter sal nos elétrodos. Apesar disso, e para não restar dúvidas entres testes, os elétrodos eram lavados com água desionizada.

Como foi anteriormente mencionado, foram feitos vários testes para todas as combinações entre tensão e sal. Por isso, houve a necessidade de colocar todos os valores obtidos nos testes em gráficos, e em simultâneo para testar a repetibilidade destes (ver Figura 4-3).

Foram também realizados gráficos da percentagem de sal removido para perceber em que fase dos testes o cloreto de sódio é removido da água (ver Figura 4-14).

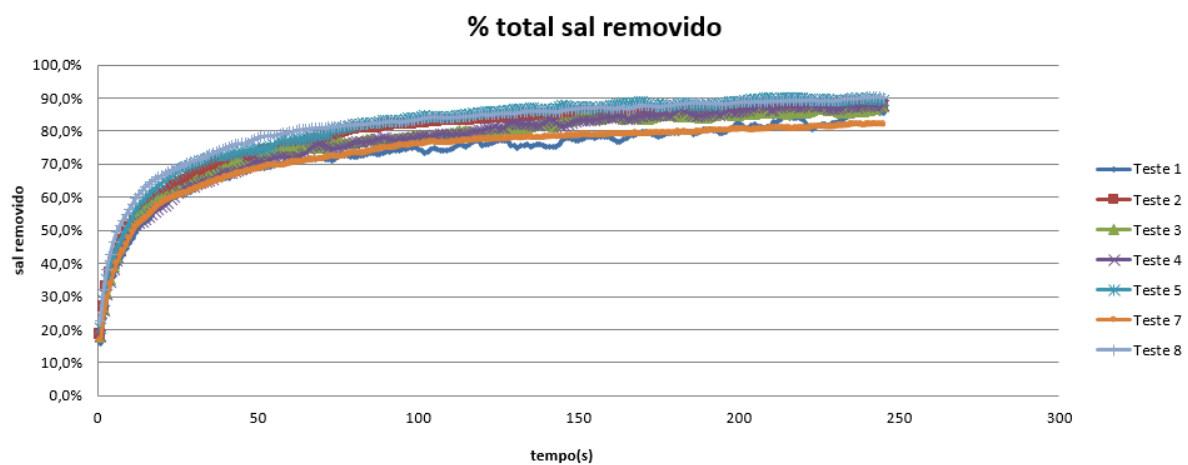


Figura 4-14 – Gráfico tempo- percentagem de sal removido

Este tipo de gráfico pode ser importante para perceber quando e quanto sal é removido durante todo o teste. Assim pode-se verificar que, por exemplo, os testes podem ser mais curtos, ou seja aplicar tensão durante menos tempo visto que a maior parte do sal é removido na parte inicial do teste.

Passando para a análise dos resultados obtidos, ou seja, da quantidade de sal removida. Estes estão divididos pelas três diferentes quantidades de sal testadas, ou seja, por 3g/l, 10g/l, e 30g/l de sal.

- **3g/l sal**

Tabela 4-4 – Média sal removido - Testes CDI – 3g/l

Tensão aplicada	800mV	1000mV	1200mV	1400mV	1600mV
% Sal removido	94,8%	94,1%	92,9%	89,7%	84,4%
Sal restante (g/l)	0,156	0,177	0,213	0,309	0,464

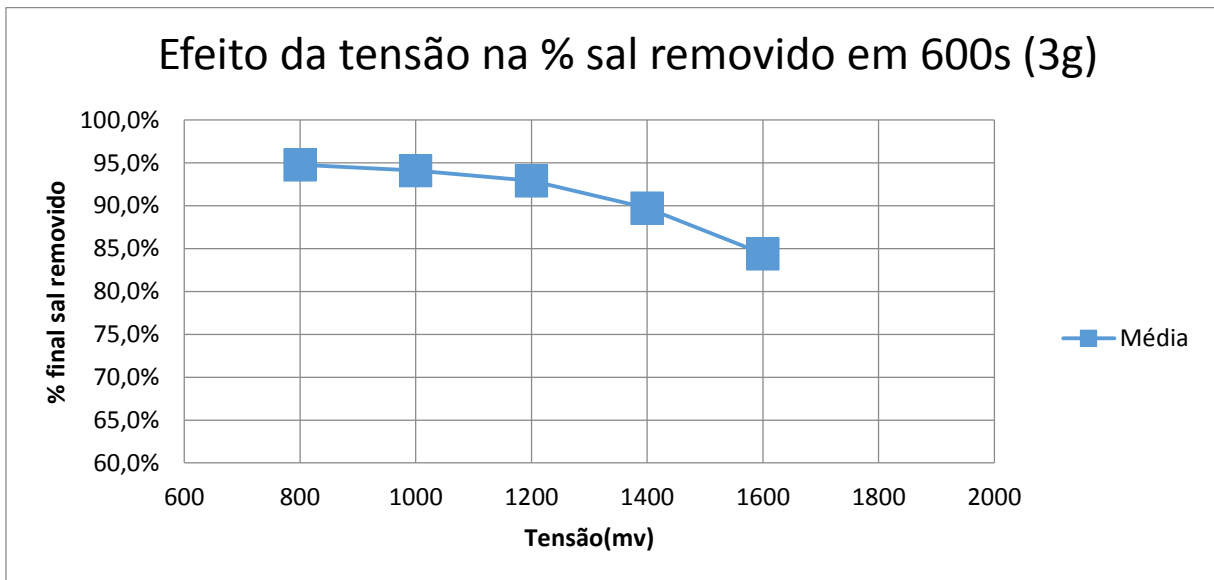


Figura 4-15 – Percentagem média de sal removido – testes com 3g/l sal

O gráfico mostra que para esta quantidade de sal, a tensão que remove maior quantidade de cloreto de sódio é a de 800mV. Não foi testado a aplicação de menor tensão ao dispositivo, visto que a partir deste valor, a corrente que é medida pelo *Gamry*, e começa a ficar bastante instável, podendo existir erros nos valores retirados.

- **10g/l sal**

Tabela 4-5 – Média sal removido -Testes CDI – 10g/l

Tensão aplicada	800mV	1000mV	1200mV	1400mV	1600mV
% Sal removido	81,0%	84,6%	84,2%	83,4%	79,7%
Sal restante (g/l)	1,9	1,54	1,58	1,66	2,03

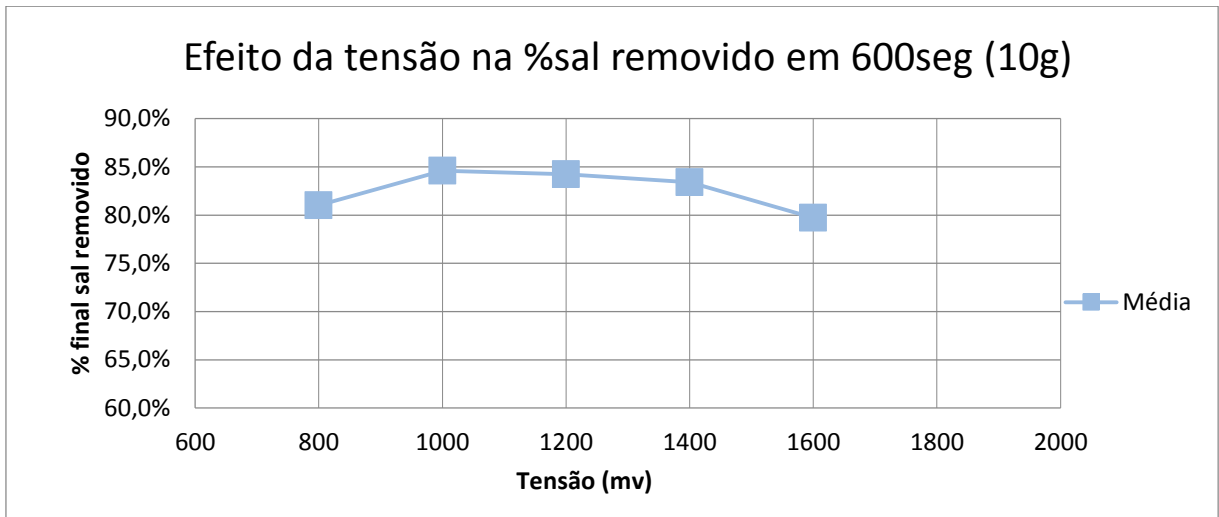


Figura 4-16 - Percentagem média de sal removido – 10g/l sal

Neste caso, foi verificado que entre 1000mV e 1200mV encontra-se a tensão onde se obtém os melhores resultados de remoção do sal da água (ver Figura 4-16).

- **30g/l sal**

Tabela 4-6 – Média sal removido -Testes CDI – 30g/l

Tensão aplicada	800mV	1000mV	1200mV	1400mV	1600mV
% Sal removido	75,7%	83,9%	88,0%	82,9%	-
Sal restante (g)	7,29	4,83	3,6	5,13	-

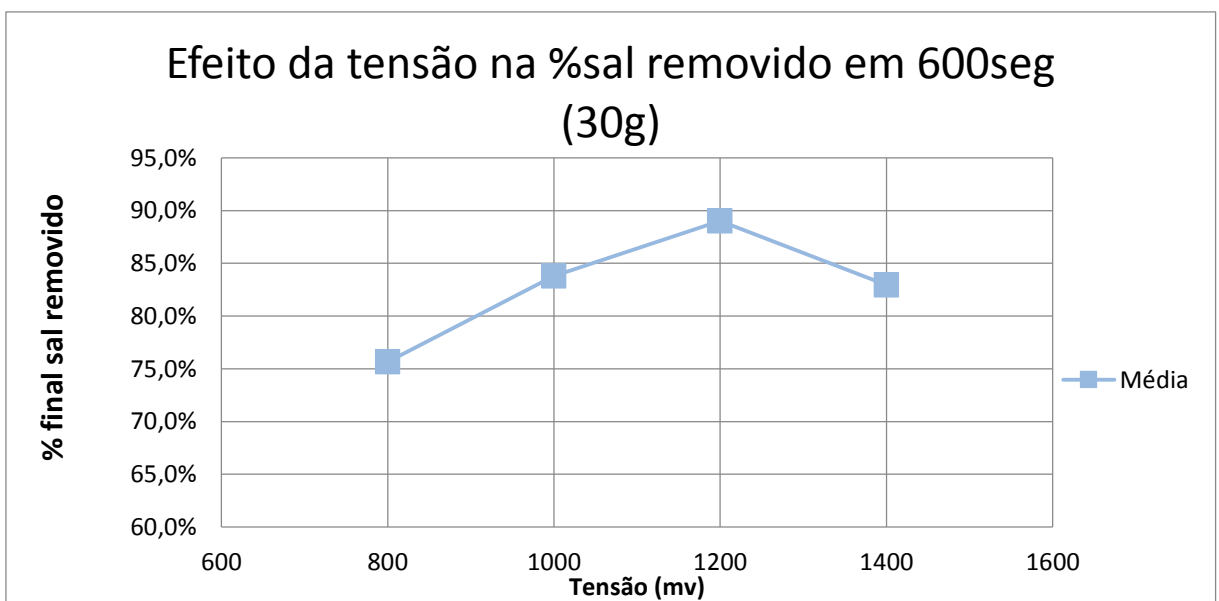


Figura 4-17 - Percentagem média de sal removido – 30g/l sal

Para a quantidade de 30g/l sal a quantidade de tensão aplicada com resultados mais eficazes na remoção de sal será quando é aplicado 1200mV (Tabela 4-6). Não foi realizado o teste para 1600mV pois dado a tendência dos resultados, era previsível que este tivesse uma eficácia inferior.

Observando os resultados, retiramos algumas conclusões:

- Os resultados são extremamente satisfatórios - com percentagem de remoção de sal que pode chegar aos 95%. O método, aplicado e medido segundo os artigos revistos, é bastante eficaz.
- Percebe-se que quanto menos sal contiver a água, maior irá ser a percentagem de remoção de sal, o que era estimável. Isto acontece visto que, com uma menor quantidade de sal, os elétrodos não necessitam de “segurar” tanta quantidade e, por isso, maior percentagem de cloreto de sódio é removida da água.
- A tensão que proporciona maior remoção de sal não é a mesma para todos os casos. Cada percentagem de sal tem uma tensão diferente que permite remover uma maior percentagem de sal. Com o aumento da salinidade, a tensão que proporciona maior remoção aumenta também

4.3.1. Energia despendida no decorrer dos testes

Já foi determinado a percentagem de remoção de sal para diferentes quantidades deste e também para diversas tensões aplicadas. O próximo passo será perceber quanta energia é gasta no processo CDI.

Para determinar a energia gasta durante o processo, é usado o seguinte cálculo:

$$E = U * I * \Delta t$$

Onde:

E= Energia (J)

U= Tensão aplicada (V)

I= Intensidade de corrente (A)

Δt = intervalo de tempo (seg)

Neste caso e referente à Tabela 4-7, a tabela designada “energia” é calculada com a corrente da tabela “corrente (filt)” (filtro já explicado anteriormente), e multiplicando pela tensão aplicada. Todos estes valores vão-se somando com o valor anterior, ou seja multiplica-se a corrente e a tensão e soma-se sempre esse resultado, de modo a perceber a energia gasta continuamente, em Joules, já que a taxa de amostragem é de 1 segundo.

Tabela 4-7 - Tabela onde é mostrado o cálculo da energia

corrente	corrente(filt)	energia	condutancia	%sal removido	%sal removido/energia gasta
6,89E-05	6,89E-05	8,27E-05	5,75E-05		
4,89E-05	5,32E-05	1,47E-04	4,43E-05		
4,17E-05	4,27E-05	1,98E-04	3,56E-05	19,8%	1001,02
3,74E-05	3,78E-05	2,43E-04	3,15E-05	20,7%	851,05
3,44E-05	3,48E-05	2,85E-04	2,90E-05	25,1%	881,24
3,25E-05	3,25E-05	3,24E-04	2,71E-05	28,5%	880,43
3,06E-05	3,08E-05	3,61E-04	2,57E-05	31,5%	873,85
2,93E-05	2,93E-05	3,96E-04	2,44E-05	34,6%	874,24
2,80E-05	2,78E-05	4,29E-04	2,32E-05	36,7%	854,78
2,60E-05	2,63E-05	4,61E-04	2,19E-05	38,1%	827,35
2,50E-05	2,50E-05	4,91E-04	2,09E-05	38,7%	788,72
2,41E-05	2,40E-05	5,20E-04	2,00E-05	36,9%	709,11
2,29E-05	2,31E-05	5,48E-04	1,93E-05	37,9%	692,10
2,23E-05	2,27E-05	5,75E-04	1,89E-05	39,3%	684,51
2,28E-05	2,21E-05	6,01E-04	1,84E-05	43,2%	717,90
2,12E-05	2,16E-05	6,27E-04	1,80E-05	44,0%	701,09
2,08E-05	2,08E-05	6,52E-04	1,73E-05	45,0%	689,56
2,05E-05	2,05E-05	6,77E-04	1,71E-05	46,0%	679,43
2,01E-05	2,01E-05	7,01E-04	1,68E-05	46,8%	668,36
1,98E-05	2,00E-05	7,25E-04	1,66E-05	47,0%	648,60
2,00E-05	1,98E-05	7,49E-04	1,65E-05	47,3%	631,68
1,97E-05	1,98E-05	7,72E-04	1,65E-05	47,8%	618,45
1,98E-05	1,97E-05	7,96E-04	1,64E-05	49,0%	615,23
1,96E-05	1,97E-05	8,20E-04	1,64E-05	49,9%	608,37
1,97E-05	1,96E-05	8,43E-04	1,64E-05	51,0%	604,28
1,97E-05	1,97E-05	8,67E-04	1,64E-05	51,6%	595,23

Relativamente à tabela “Energia gasta/sal removido”, esta foi criada para existir uma forma de contrapor a energia gasta com o sal removido.

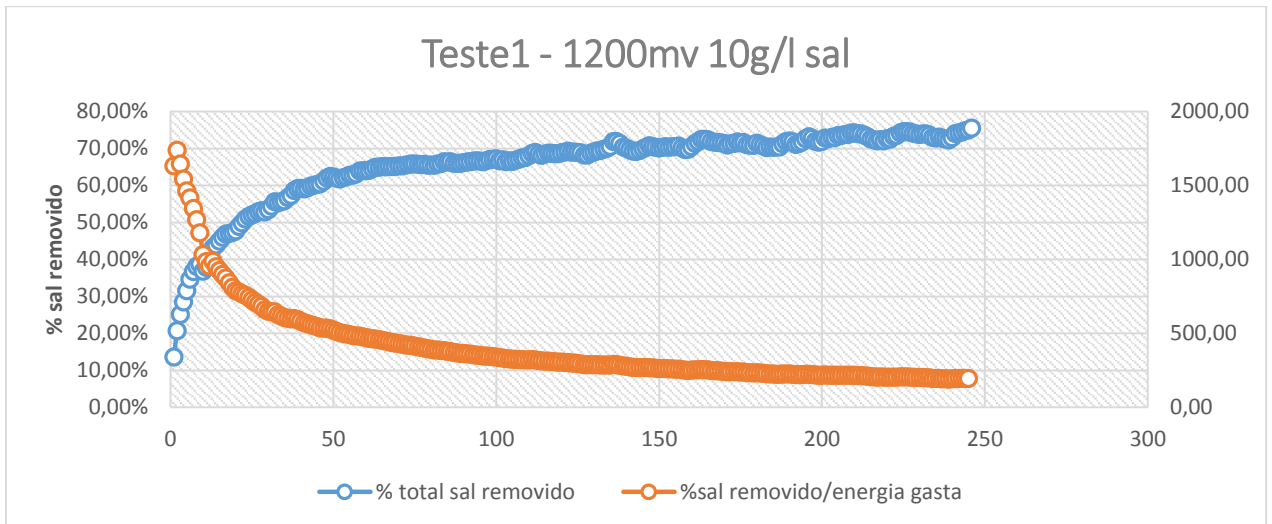


Figura 4-18 – exemplo de teste que contém % sal removido e a divisão entre sal removido e energia gasta

Foram criados gráficos iguais à Figura 4-18 para poder ter uma noção de quando é compensatório retirar o sal em relação à energia que é gasta, em termos de tempo do teste. Em todos os casos foi notado que a relação sal removido/energia gasta é muito maior na fase inicial dos teste, o que indica que, poderá ser mais eficaz acabar o teste mais cedo que os 600 segundos.

Agora apresenta-se cada salinidade em pormenor, em relação à energia gasta.

- 3g/l sal

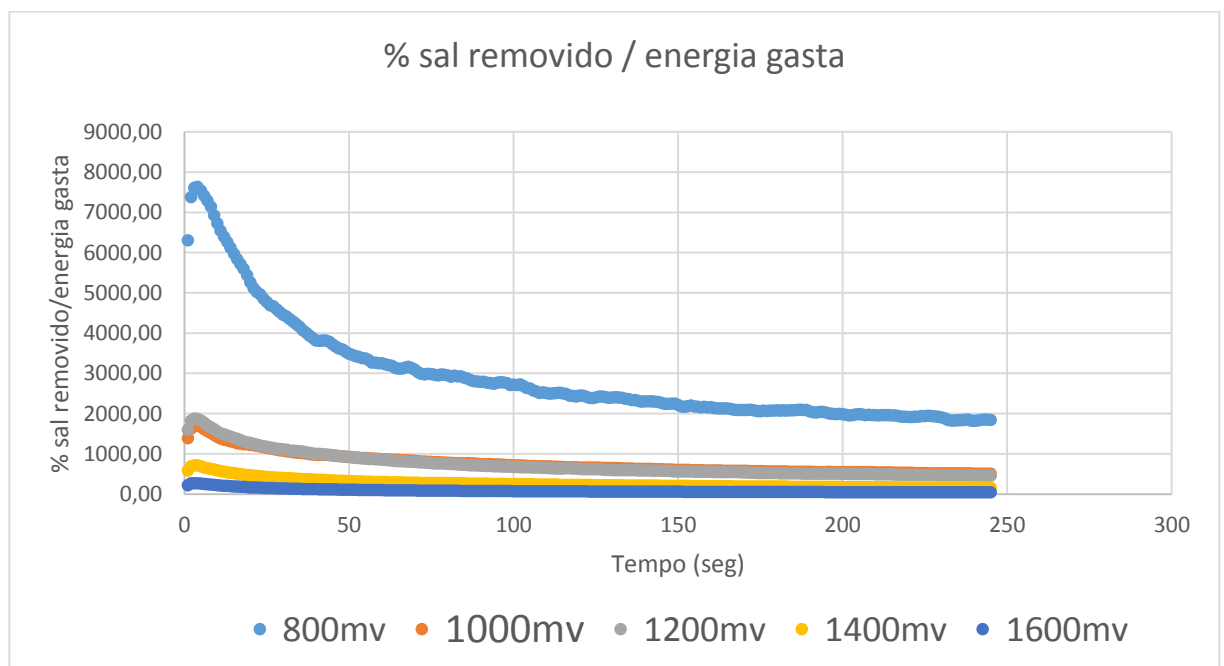


Figura 4-19 – Percentagem de sal removido/energia gasta aplicando todas as tensões - 3g/l sal

Como é observado na Figura 4-19, é perceptível que se tiver em conta a energia despendida, a tensão mais eficaz nesta concentração de sal (3g/l de sal) será quando se aplicada a tensão de 800mV.

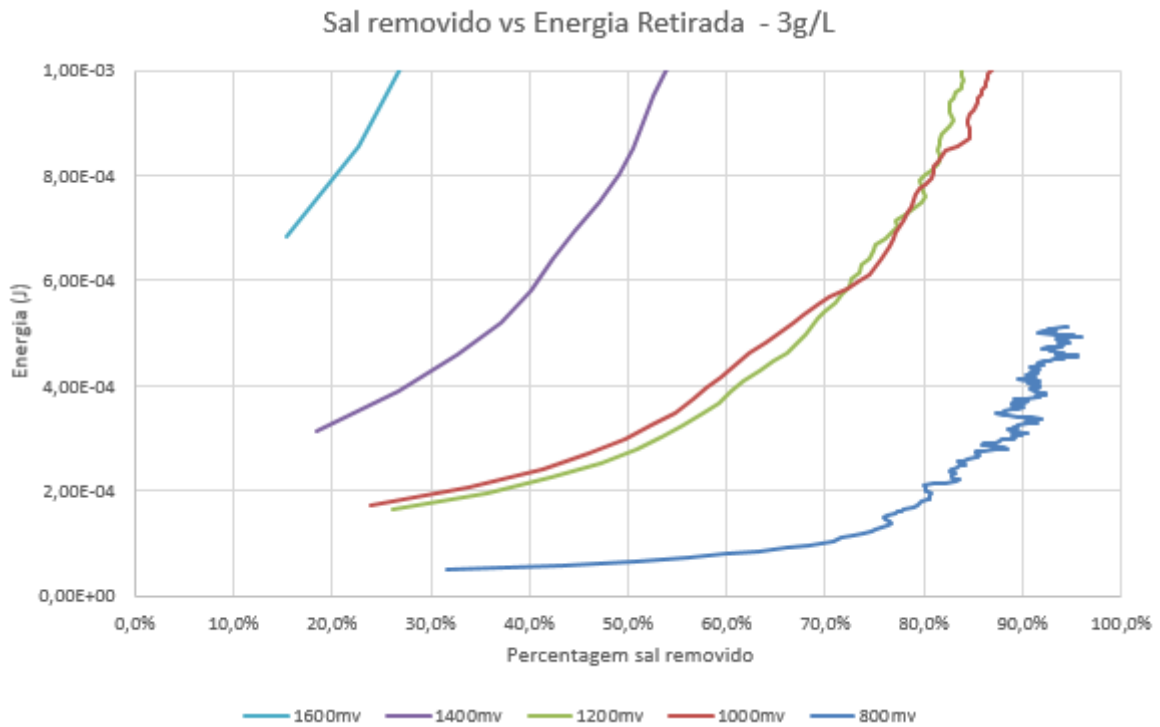


Figura 4-20 – Gráfico de comparação entre % sal removido e energia gasta

Foi criado o gráfico da Figura 4-20 para haver uma comparação entre a percentagem de sal removido com a energia gasta. Neste gráfico é perceptível claramente que a tensão de 800mV, que além de ter uma percentagem de remoção muito semelhante, gasta muito menos energia.

- 10g/l

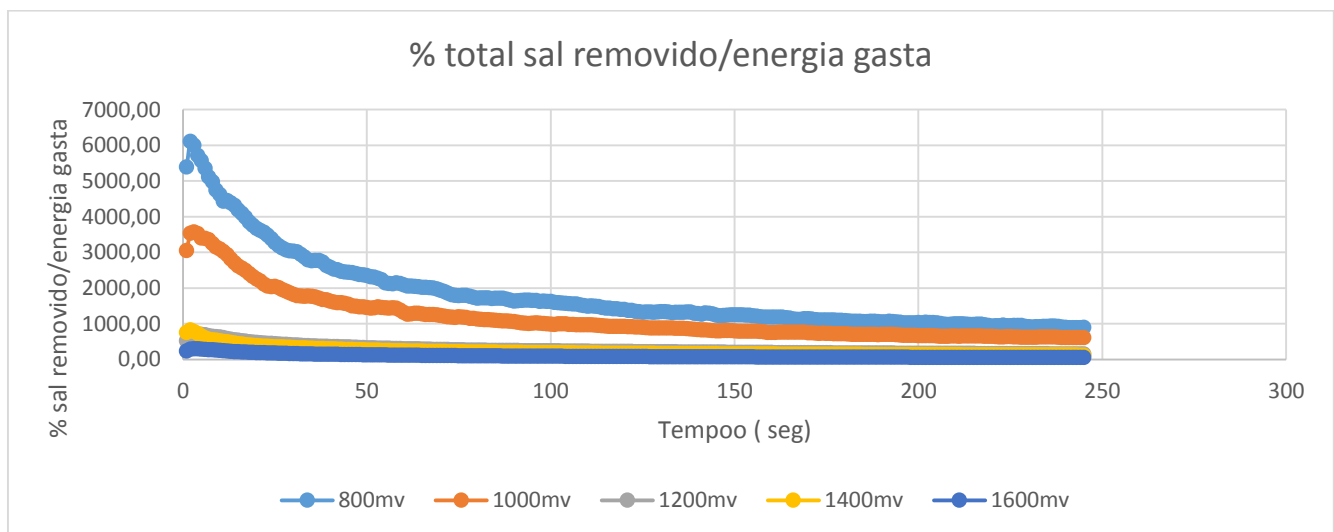


Figura 4-21 - Percentagem de sal removido/energia gasta aplicando todas as tensões – 10 g/l sal

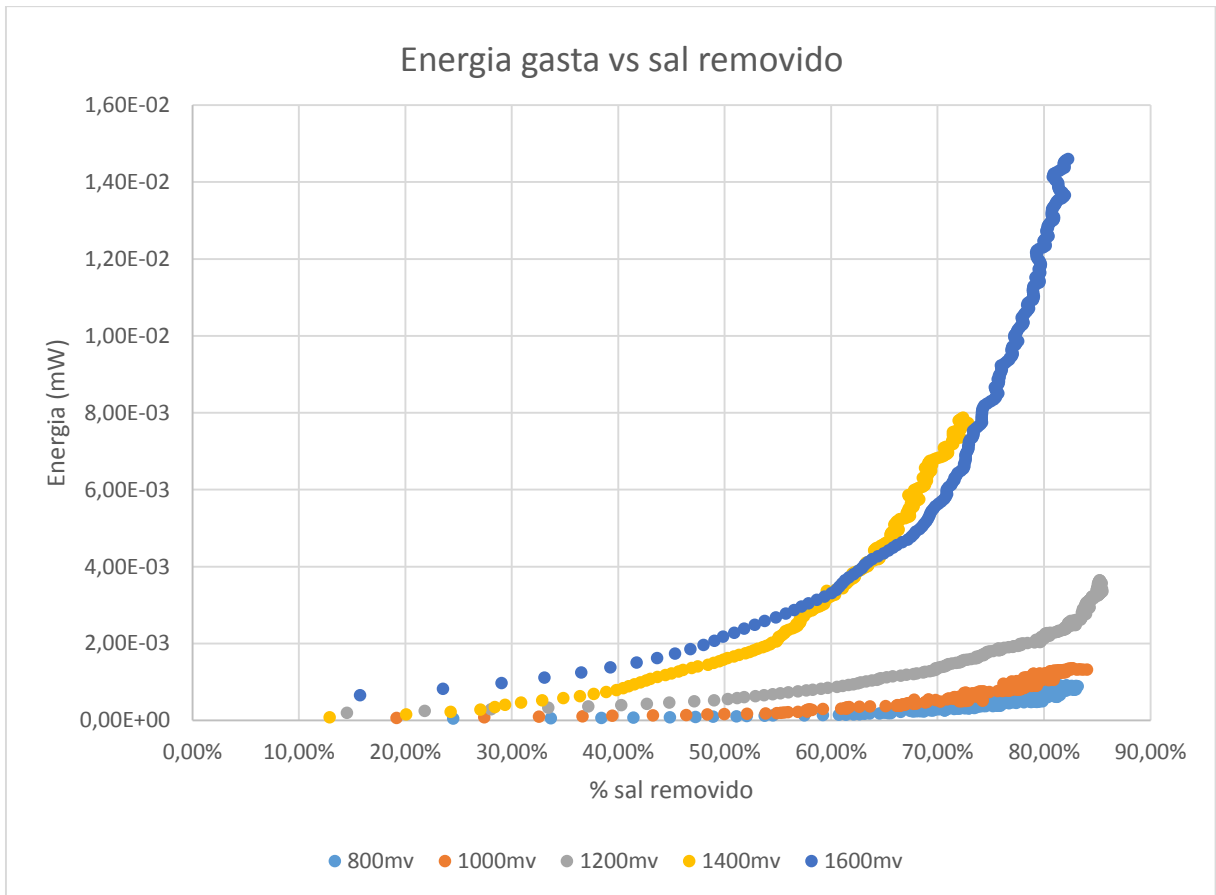


Figura 4-22 - Gráfico de comparação entre % sal removido e energia gasta, 10g/l

Tal como no caso anterior, em que a água contém 3g/l, foi entendido que a tensão de 800mV é mais vantajosa na relação sal removido/energia gasta, percebe-se que acontece o mesmo para a quantidade de 10g/l sal (Figura 4-22), e, além disso também como no caso anterior em relação à energia gasta, é preferível acabar o teste mais cedo (Figura 4-21). Mais uma vez, é de salientar que a tensão de 800mV é o mínimo que se pode aplicar, visto para valores inferiores, a corrente obtida pelo aparelho *Gamry 600* é muito inconstante não garantindo fidelidade.

- **30g/l**

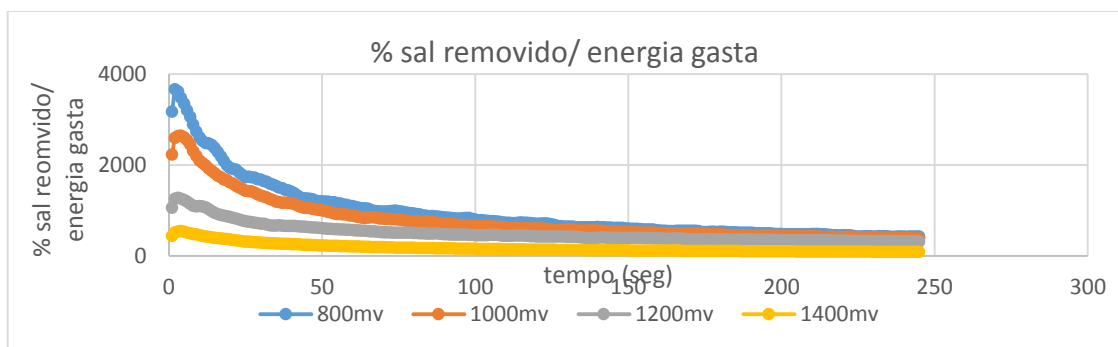


Figura 4-23- Percentagem de sal removido/energia gasta aplicando todas as tensões – 30 g/l sal

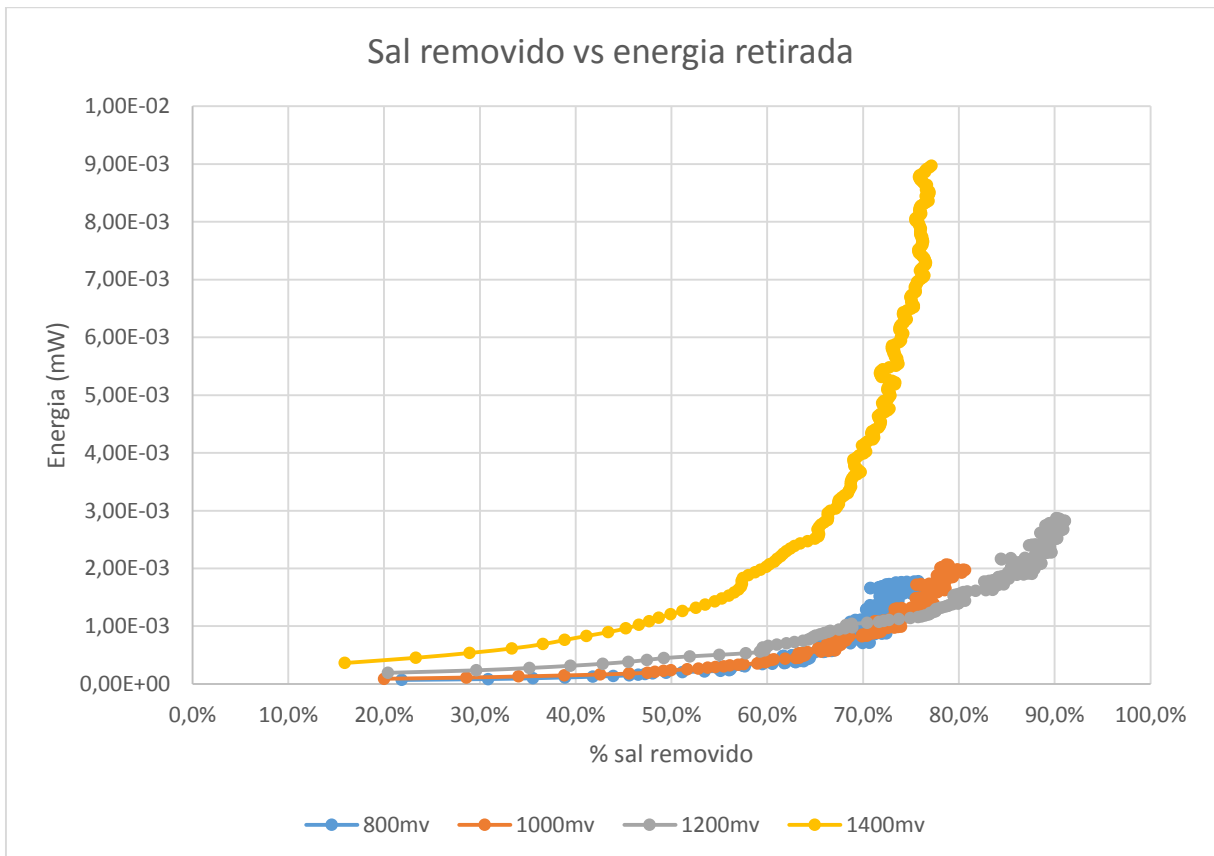


Figura 4-24 - Gráfico de comparação entre % sal removido e energia gasta

Em relação à quantidade de 30g/l retiramos a mesma conclusão que nas duas percentagens de sal/l anteriores: o teste deve acabar mais cedo, em relação ao sal removido/energia que gasta (Figura 4-23). Já em relação à tensão aplicada (Figura 4-24), onde esta relação é mais vantajosa já haverá um pouco mais de dúvidas entre 800mV, 1000mV e 1200mV. Se é verdade que quando é aplicado 1200mV, é gasto mais 1/3 de energia que na de 800mV, é também verdade que retira sensivelmente mais 15% de sal, o que pode ser importante. Neste caso a opção recaia pelos 1200mV de tensão aplicados.

Pela análise dos gráficos anteriores, rendimento é maior no início dos testes, foi otimizada uma experiência para retirar o máximo proveito desse facto. Sabendo que a quantidade de sal existente no oceano atlântico contém de 30g/l a 35g/l e que se considera que a água está própria para consumir abaixo dos 600mg/l, é possível retirar o sal da água do mar

(30g/l) até água potável (0,6g/l), com três experiências consecutivas, conforme o seguinte gráfico

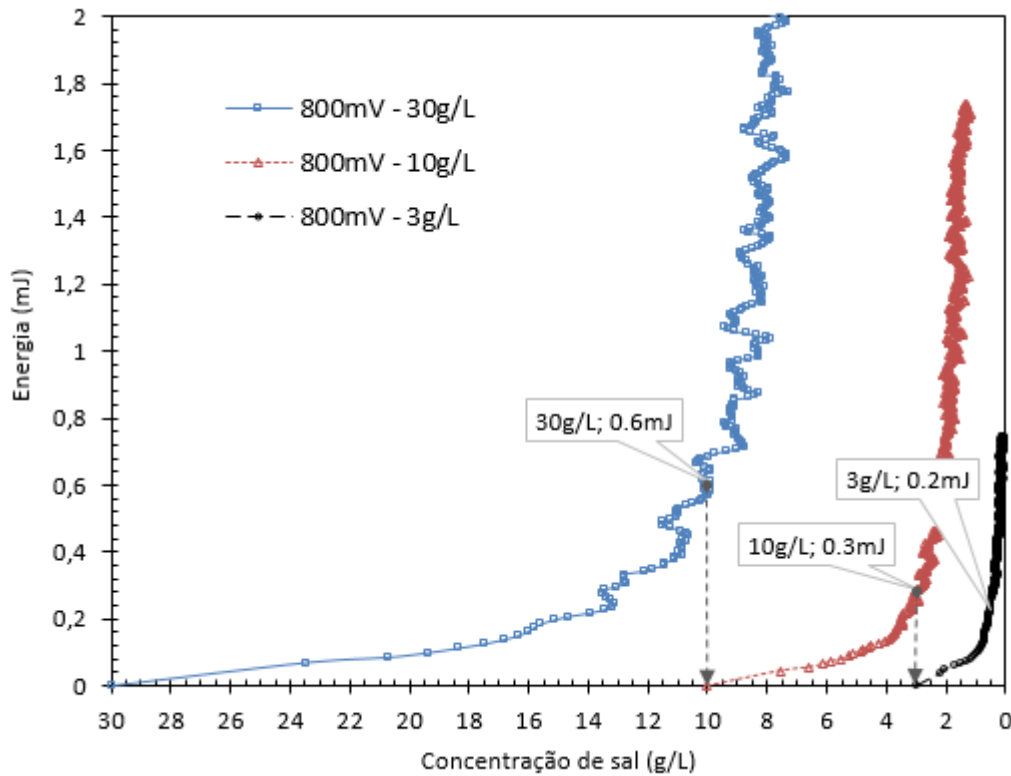


Figura 4-25 – Experiência com três salinidades diferentes

No primeiro teste, corresponde-te a 30g/l de sal, é retirado desde os iniciais 30g/l até 10g/l de sal. Nesta operação foi calculado que a energia consumida é de 0,6mJ. Na segunda etapa, com ajuda da experiência de 10g/l, recomeça-se com a salinidade que foi finalizada na experiência anterior e termina-se com a salinidade de água correspondente a 3g/l, gastando na operação 0,3mJ de energia. Por fim, já e, relação ao gráfico de 3g/l, inicia-se na salinidade deixada anteriormente, e termina-se apenas a 0,315g/l, suficiente para a água se considerar própria para consumo. Nesta operação final é gasto 0,2mJ. No total desta experiência foram gastos portanto 1,1mJ de energia. Atenção, foram usados os valores retirados quando é aplicada a tensão de 800mV ao dispositivo, visto, como foi explicado em cima, ser o mais vantajoso energeticamente para todos os casos.

Tabela 4-8 – Valores retirados Figura 4-25 (tabela auxiliar)

g/l inicial	%sal removido	g/l final	Gasto energético (mJ)
30	65%	10	0,6
10	70%	3	0,3
3	90%	0,315	0,2

Como já foi referido em cima, nesta operação é gasto no total 1,1mJ. Sabendo que o nosso dispositivo tem capacidade para 4,75mL, podemos afirmar que é gasto aproximadamente 0,23J/L. Sabendo que:

$$1L = 0,001m^3$$

Pode-se afirmar que foi gasto 230J/m³. Calculando o gasto energético em KWh

$$1J = 2,7778 * 10^{-7}KWh$$

Dando um total de energia despendida de 6,39E⁻⁵ KWh/m³.

Ora, este número é muito abaixo do apresentado na literatura (0.6 a 3 kWh/m³). Por isso foi verificado a quantidade enérgica despendida em outras experiências semelhantes. Como foi possível verificar na Tabela 4-9 (retirado de [27]) que contém valores energéticos obtidos noutras experiências, o teste onde o gasto energético obteve o valor mais inferior (0,6 KWh) é 383400 vezes mais que o caso obtido na experiência realizada nesta dissertação. Olhando para estes números e confirmando-se os cálculos, provavelmente há um erro no processo de medição de remoção de sal retirado, apesar de muitos artigos o utilizarem, pois não é possível retirar as quantidades de sal descritas anteriormente e gastar uma quantidade infima de energia.

Tabela 4-9 - tabela contendo informação energética de outras experiências – retirado de [27]

Table 4
Examples of configurations of reverse osmosis plants. Feed water concentrations presented with † are converted from ppm, and with ‡ are converted from conductivity measurement ($\mu\text{S}/\text{cm}$). In this conversion, 1 ppm is assumed to be equal to 1 mg/L, and 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ is assumed to be equal to 0.5 mg/L, according to Refs. [36,37]. "n/a" denotes "not available".

Location	Feed water concentration (g/L)	Capacity (m ³ /d)	Energy consumption (kWh/m ³)	Water cost (US\$/m ³)	Year of data access	Water recovery	Reference
Elhamrawien, Egypt	3.5†	53	0.89	11.6	1986	n/a	[38]
White Cliffs, Australia	3.5†	0.5	2	9	2003	n/a	[38]
Solar flow, Australia	5†	0.4	1.86	10–12	1982	n/a	[38]
Concepcion del Oro, Mexico	3†	0.71	6.9	n/a	1982	n/a	[38]
Mesquite, Nevada	3.5†	1.5	1.38	3.6	2003	n/a	[38]
Denver, ITN, USA	1.6†	1.5	1.4	6.5	2003	n/a	[39]
Hassi-Khebi, DZA	3.5†	0.85	2.1	10	1987	n/a	[39]
Pine Hill, AUS	5.3†	1.1	1.5	3.7	2008	n/a	[39]
Ksar Ghilene, TUN	3.5†	7	2.1	6.5	2005	n/a	[39]
Heelat Ar Rakah, OMN	1.01†	5	2.3	6.5	1999	n/a	[39]
Univ. of Almeria, ESP	3.36†	8.09	2.5	2.5	1988	n/a	[39]
Coite-Pedreiras, BRA	1.2†	6	3	12.8	2000	n/a	[39]
Seriwa, Perth, Aus	5.7†	0.55	4.9	9.6	1982	n/a	[39]
Lampedusa, ITA	8†	40	5.5	10.6	1990	n/a	[39]
VARI-RO, USA	7†	3.6	2.4	9	1999	n/a	[39]
Baja California Sur, MEX	4†	11.5	2.6	9.8	2005	n/a	[39]
Lipari, ITA	8†	13.7	6.5	10.6	1991	n/a	[39]
Univ. of Athens, GRC	0.4†	1000	7.7	2.8	2000	n/a	[39]
Cadarache, FRA	2†	15	0.7	n/a	1978	n/a	[40]
El Hamrawein, EGY	3†	216	1	n/a	1981	n/a	[41]
Maagan Michael, ISR	4†	6.8	5	3	1997	n/a	[42]
Caple, Spain	6†	4000	1.72	0.29	2002	n/a	[43]
Vall D'Uixo, Spain	1.125†	7500	0.6	0.14	1997	n/a	[43]
Nules, Spain	1.529†	6000	0.83	0.17	2002	n/a	[43]
Cuevas de Almanzora, Spain	6.75†	25000	1.2	0.246	2003	n/a	[43]
Drenajes, Spain	6.25†	6000	1.2	0.3	1997	n/a	[43]
Tercario Alacanti Norte, Spain	1.75†	5000	1.55	0.36	2010	n/a	[43]
Citrico del Andevalo, Spain	0.6†	1200	0.86	0.14	2007	90%	[43]
Sidmed, Spain	0.4†	750	1.2	0.22	1995	n/a	[47]
Xeresa Golf, Spain	1.7†	5000	0.85	0.29	2003	n/a	[43]
Alicante University, Spain	3.2†	450	1.1	0.22	1996	n/a	[43]
AENA, Spain	0.9†	200	1	0.18	1999	n/a	[43]
San Vicente del Raspeig, Spain	4.25†	100	1	0.25	1998	n/a	[43]
Gaza Strip area	1.625	60	1.35	n/a	1993	75%	[44]
Ceara, Brazil	1.2†	6	3.03	n/a	2000	27%	[45]
Gran Canaria, Spain	3.36†	0.8	2.48	n/a	1988	26-64%	[45]
Algeria	3†	22.4-26.4	2.075	n/a	1988	24-40.7%	[45]
Egypt	4.4†	0.24	0.89	n/a	1986	51%	[46]

Por isso, o próximo passo será tentar encontrar outro método que indique a quantidade de sal retirada.

4.4. Testes CDI com validação por resíduo a seco

Os testes CDI anteriores serão novamente efetuados, mas a medição de salinidade após o teste será efetuada por resíduo a seco.

Segundo vários autores ([9]–[11], [20], [22]–[24]), o teste de condutividade é realizado, para perceber a quantidade de sal retirada. No entanto, nos teste realizados, a quantidade de energia gasta é muito pequena, invalidando o teste. Uma hipótese pode ser o fato de o sal é efetivamente retirado (i.e. este liga-se aos elétrodos), mas quando se retira a água da experiência, o sal retido nos elétrodos vem “arrastado” com a água. Outra hipótese formulada consiste em os elétrodos saturarem, ou seja, não conseguir ligar-se a toda a quantidade de sal encontrada na água.

. Relativamente ao primeiro problema, a opção mais óbvia será aumentar a tensão aplicada ao dispositivo. Já para obter uma maior área de contacto eletrodo-água, estes foram

alterados. Os elétrodos iniciais tinham 45ppi (poros por polegada), e foram alterados para uns de 100ppi. Estes, sendo mais esponjosos, têm a capacidade de se ligar uma maior quantidade de cloreto de sódio, havendo assim garantia que será mais difícil haver saturação dos elétrodos

Assim, foram feitos testes CDI com validação por evaporação para três salinidades diferentes (3g/l, 10g/l e 30g/l) e para 3 tensões distintas (1V, 2V e 3V). Não houve uma contínua realização de experiências com tensão superior a 3V, porque houve a percepção, após testes realizados, que para estes casos testes os elétrodos danificavam-se. Os testes estão diferenciados como “testes novos” e “testes antigos”. A diferença tem a ver com os elétrodos utilizados. Os elétrodos usados nos “testes antigos”, foram os primeiros a ser usados, e devido ao seu uso com tensões superiores a 3V sofreram de um desgaste maior, tendo por isso, por vezes rendimentos menores. Já os elétrodos nos “testes novos” nunca foram utilizados com tensões elevadas, obtendo por isso rendimentos mais elevados na remoção do sal da água.

O procedimento utilizado neste conjunto de experiências é o seguinte:

- Limpeza dos elétrodos em água desionizada
- Aplicação de tensão no setup de CDI com elétrodos de carbono durante 600 seg – este processo foi repetido 2 a 3 vezes, por forma a ter uma quantidade de água considerável.
- Medição da água retirada do conjunto dos testes (com auxílio de uma pipeta)
- Colocação da água num recipiente previamente pesado.
- Aquecimento da água, até esta evaporar completamente (Figura 4-13a).
- Medição do peso do recipiente agora com sal para comparação com o peso do recipiente quando estava vazio (Figura 4-13b)

Assim sendo foi obtido este conjunto de resultados:

- **3g/l salinidade**

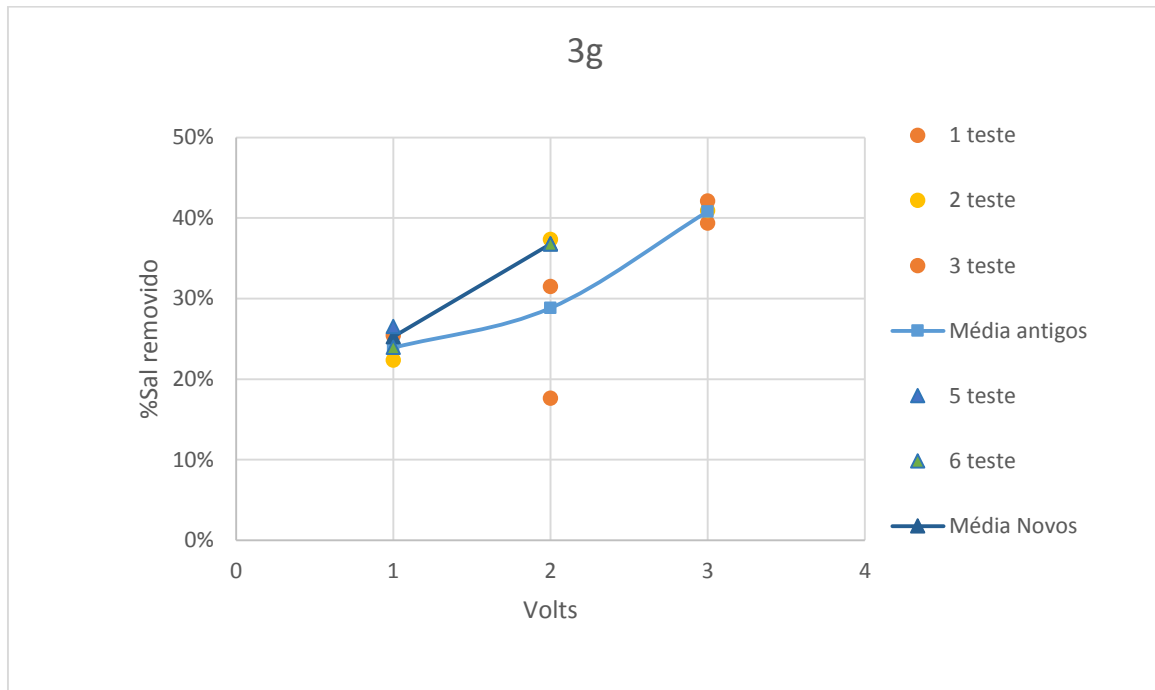


Figura 4-26 – Resultados de amostras dos testes evaporação de 3g/l de salinidade

Na Figura 4-26 estão apresentados os resultados de remoção de sal em todas as experiências relativamente à salinidade inicial de 3g/l. Relativamente às três primeiras experiências, estas foram realizadas pelos elétrodos antigos, enquanto os testes 5 e 6 correspondem a experiências realizadas com os novos elétrodos. Nota-se, como já foi referido anteriormente, há uma tendência para se obter melhores resultados com os elétrodos mais recentes (Mais informações sobre os testes no Anexo 1). Relativamente aos resultados obtidos, deve-se salientar a falta de repetibilidade existente para a tensão aplicada de 2V, em que há uma maior discrepância de resultados. Nota-se que para esta salinidade da água, a tensão em que se consegue melhores resultados (maior percentagem de remoção de sal) é quando se aplica 3V de tensão ao dispositivo, resultando mais de 40% de sal removido, e para tensão de 1V obtém-se o menor remoção de sal (25%) (ver Figura 4-27).

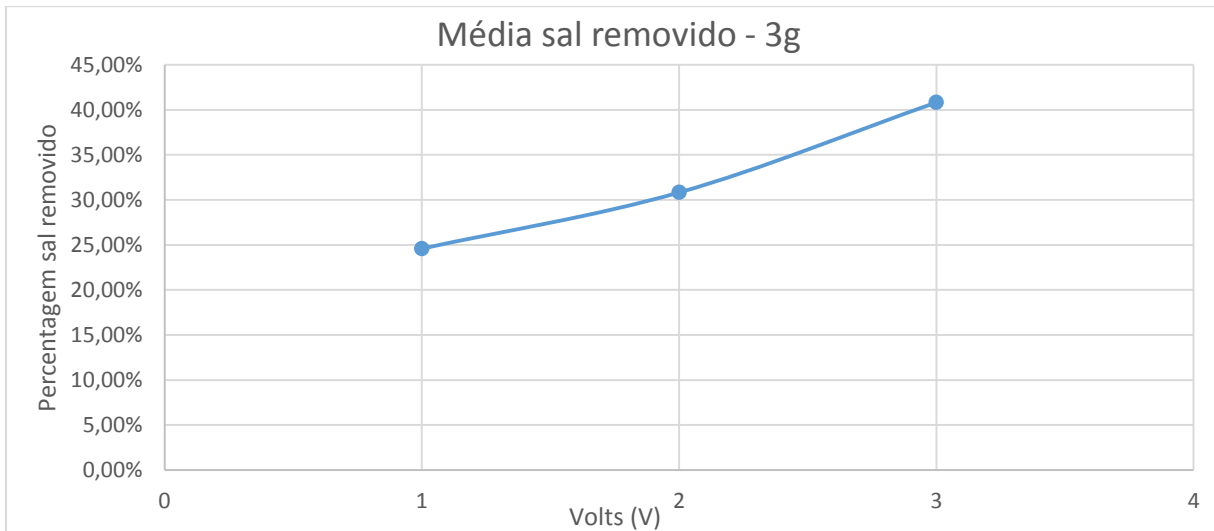


Figura 4-27 – Sal removido (média de todas as experiências) para concentração inicial de 3g/l para tensões nos elétrodos entre 1V e 3V – elétrodos de 100 ppi

Como observa pela Figura 4-27, com as alterações que foram feitas, já é retirado sal da água aplicando o método CDI. Neste caso, para tensões entre 1V e 3V, o rendimento varia entre 25,6% e 40,8%.

- **10g/l salinidade**

A segunda concentração de sal utilizada nos testes foi de 10g/l. Aqui mais uma vez percebe-se que os testes realizados com os elétrodos denominados “antigos” são os que possuem menor eficácia na remoção de sal (Figura 4-28). Foi verificada baixa repetibilidade com estes elétrodos. Percebe-se que para os elétrodos antigos, a tensão onde se obtém uma maior eficácia é de 2V, mas para os novos elétrodos, esse valor passa para 3V (Mais informações sobre as experiências realizadas em Anexo 2). Os elétrodos novos apresentam maior repetibilidade nos resultados obtidos.

Em relação aos resultados globais, estes mostram que a tensão onde se obtém uma maior remoção de sal (eficácia) será a de 3V (Figura 4-29), onde se obtém uma remoção de sal de 40,5%, 15% acima da segunda melhor eficácia de remoção (obtida com 2V) e, por isso, pode-se considerar perante estes resultados, que 3V será definitivamente a tensão onde há maior eficácia de remoção.

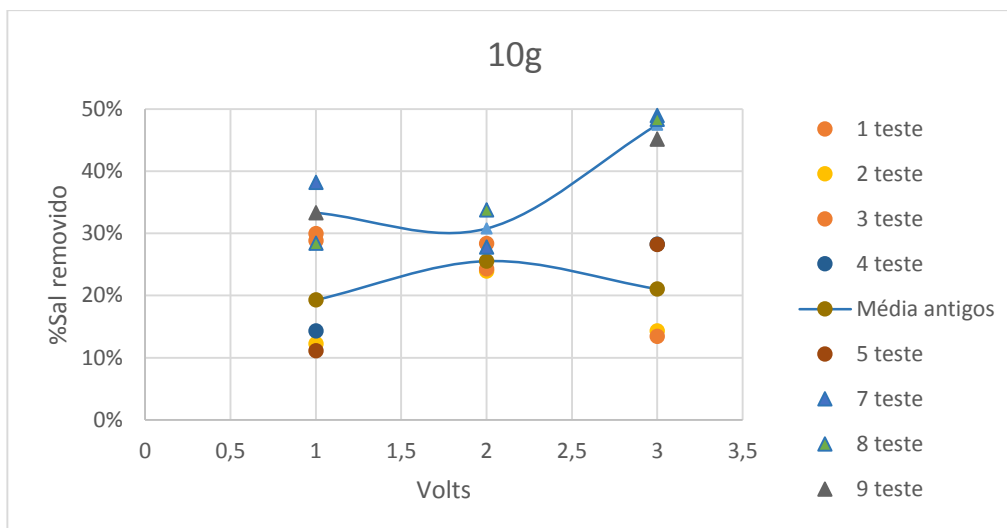


Figura 4-28 - Resultados de amostras dos testes CDI com validação por evaporação, concentração inicial de 10g/l de sal

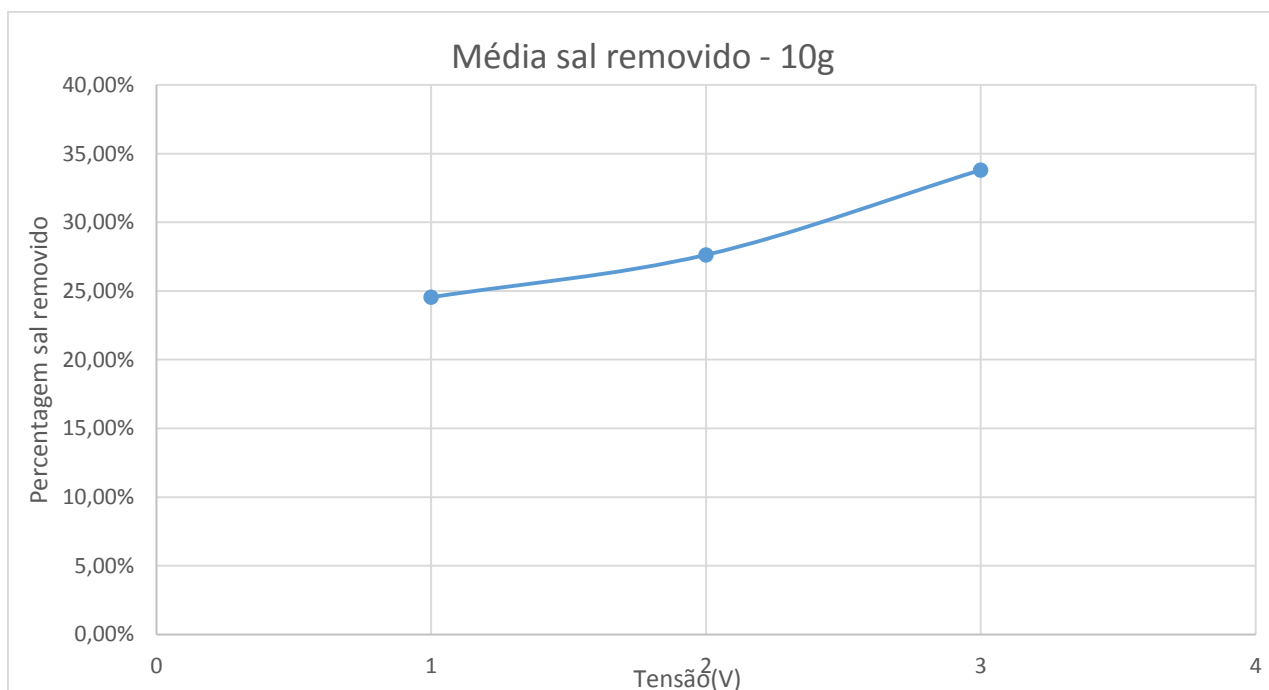


Figura 4-29 – Média de todas as amostras – 10g/l salinidade

- **30g/l salinidade**

Para uma salinidade de 30/l na água nota-se, tal como nos outros casos, que existe alguma repetibilidade, embora abaixo do desejado, e também, tal como para as outras salinidades, os elétrodos com menor utilização (designados “novos”) conseguem uma maior eficácia de remoção (ver Figura 4-30).

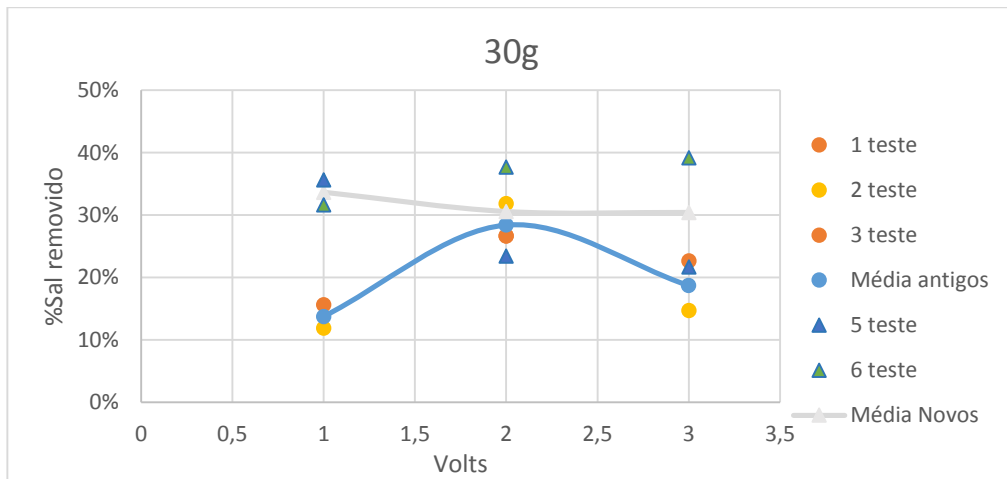


Figura 4-30 - Resultados de amostras dos testes evaporação de 30g/l de salinidade

Para este caso, ao contrário do que acontece para as outras salinidades não é a tensão de 3V que tem uma maior eficácia de remoção, mas sim a tensão de 2V (29,3% em média de sal removido) (ver Figura 4-31). Nota-se também que percentagem de remoção global baixou consideravelmente em relação às outras salinidades, que é normal, visto os elétrodos terem de reter uma maior quantidade de sal (Mais informações sobre as experiências em Anexo 3).

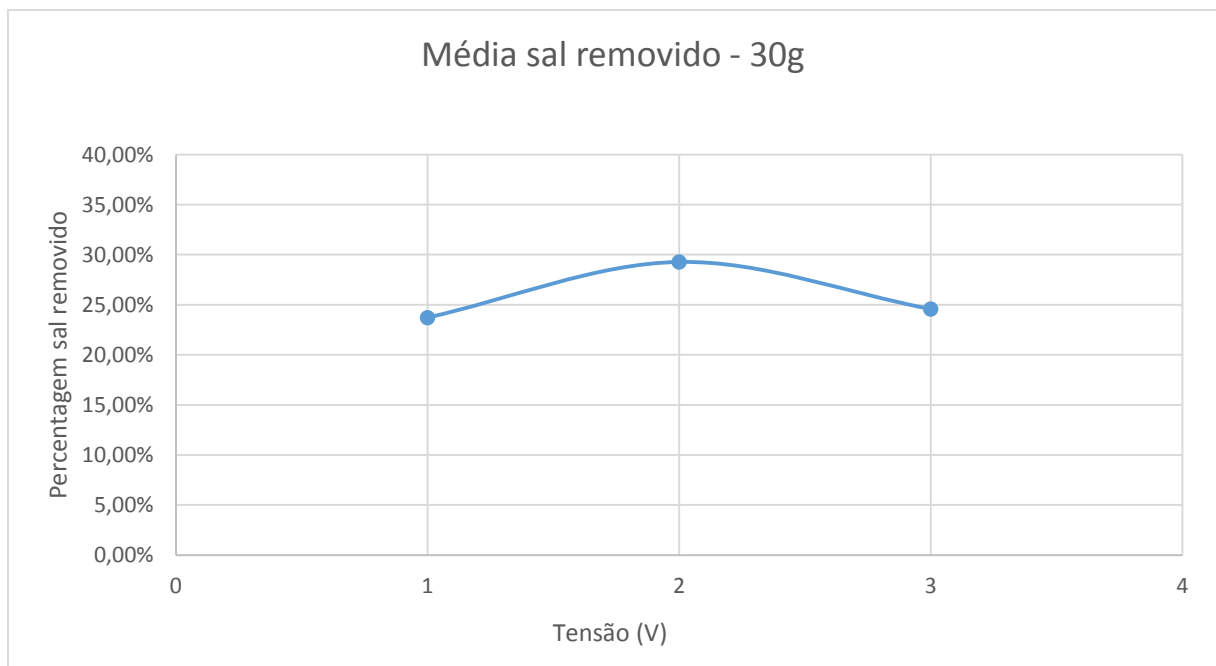


Figura 4-31 - Média de sal removido em 30g/l para todas as tensões – 100ppi

A Tabela 4-10 apresenta todos os resultados obtidos de forma agrupada.

Assim, e perante os resultados dos testes de evaporação pode-se afirmar que foi retirado sal da água aplicando o método CDI. Apesar de não se ter obtido os resultados de remoção de

sal tão elevados como se previa com os testes iniciais de condutividade, são resultados considerados satisfatórios.

Tabela 4-10- resultados do teste CDI – Testes de evaporação

Sal removido	1V	2V	3V
3g/l	24,6%	30,8%	40,8%
10g/l	24,6%	27,6%	40,5%
30g/l	23,7%	29,3%	25,7%

4.4.1. Energia despendida

Em seguida é apresentada a energia gasta na dessalinização apresentada, utilizando o método CDI e quantificando a percentagem de remoção por resíduo a seco (evaporação). Como já foi apresentado em 4.3.1, a energia vai ser calculada da seguinte forma:

$$E = U * I * \Delta t$$

Onde:

E = Energia (J)

U= Tensão aplicada (V)

I = Intensidade de Corrente (A)

Δt = Intervalo de Tempo (seg)

Assim e calculando a energia para os testes da tabela anterior, foram obtidos os seguintes valores:

Tabela 4-11 – Energia (KWh) para dessalinizar 1m³ de água

Energia (KWh)	Tensão aplicada		
Concentração inicial	1V	2V	3V
3g/l	0,303	0,757	1,416
10g/l	0,065	0,567	2,411
30g/l	0,079	0,244	3,760

Estes valores foram retirados dos testes onde existe mais repetibilidade. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos apresentados na literatura (ver Tabela 4-9) [27], ao

contrário dos calculados no subcapítulo 4.3.1, que levaram a duvidar do método de cálculo da remoção da salinidade da água. Observando os resultados, percebe-se a energia despendida aumenta com a tensão aplicada.

Realizando uma divisão entre as duas grandezas (% sal removido/Energia despendida) foram obtidos os seguintes resultados, que pode ser considerado uma medida de eficiência do processo:

Tabela 4-12 – %sal removido/Energia despendida (%/KWh) para dessalinizar 1m³ água

Sal removido/Energia gasta (%sal removido/kWh)	1V	2V	3V
3g/l	81	40	28
10g/l	377	48	16
30g/l	301	120	6

Apesar de retirar menos quantidade de sal, a tensão mais atrativa em termos da relação percentagem sal removido/energia gasta é quando é aplicado 1V ao dispositivo.

Os resultados anteriores apresentam sempre a percentagem de sal removido, relativamente à concentração inicial. No entanto, é interessante analisar estes resultados em termos de quantidade absoluta de sal removido (g/l) e energia consumida. A Tabela 4-13 apresenta a quantidade de sal removida (g/l) nas várias experiências realizadas. Esta tabela resulta da multiplicação da percentagem de sal removido (Tabela 4-10) pela concentração inicial.

Tabela 4-13 Quantidade de sal removido (g/l) nas diversas experiências para 1m³ água.

Sal removido (g/l)	1V	2V	3V
3g/l	0,738	1,146	1,446
10g/l	2,455	2,763	4,470
30g/l	7,116	8,784	7,07

De uma forma geral, quanto maior a concentração inicial e quanto maior a tensão, maior a quantidade de sal removido. No entanto, seria expectável uma remoção maior no teste a 3V, 30g/l.

É também interessante analisar a relação entre a quantidade de sal removido em relação à energia gasta. A quantidade de sal removido está apresentada na Tabela 4-13 nas unidades g/l. No entanto, a energia consumida é apresentada na Tabela 4-11 nas unidades kWh/m³. Para haver coerência de unidades, a quantidade de sal removido da tabela Tabela 4-13 foi reduzido a Kg/m³, (1 g/l = 1 kg/m³) e a tabela seguinte elaborada, que representa a quantidade de quilogramas de sal removido por cada kWh de energia utilizada, para os vários testes efetuados (Tabela 4-14):

Tabela 4-14 Quantidade de sal removido (Kg) por cada kWh de energia

Sal removido (Kg/kWh)	Tensão aplicada		
	1V	2V	3V
Concentração inicial			
3g/l	2,43	1,51	1,0
10g/l	37,71	4,8713	1,8
30g/l	90,30	36,05	1,88

O sistema é mais eficiente com concentrações elevadas e com tensões reduzidas. A tensão de 1V continua a ser a mais eficiente na relação sal removido/energia gasta. Observando o processo CDI por esta nova perspetiva, o resultado da tensão com uma maior eficiência energética continua a ser o mesmo, o 1V de tensão aplicada.

4.5. Aplicação de Membranas ao dispositivo

Para os últimos testes realizados para proceder à remoção de sal, ir-se-á introduzir no dispositivo membranas de troca iónica, aplicadas à frente de cada eléctrodo (conforme apresentado em 3.3). Cada eléctrodo terá uma membrana diferente colocada à sua frente: O eléctrodo que recebe carga positiva irá ter a sua frente uma membrana de troca de aniões, e o eléctrodo carregado negativamente possuirá uma membrana de troca de catiões. O eléctrodo carregado positivamente irá atrair aniões (preferencialmente Cl-) e por isso, a membrana de troca iónica deve ter a capacidade de segurar aniões e não ao contrário. O mesmo princípio funciona para o eléctrodo que receber carga negativa (neste caso bloqueia Na+). Este irá atrair

catiões e, por isso, irá ter colocado na sua frente uma membrana de troca de catiões (ver Figura 3-3).

As membranas utilizadas são as “CMI-7000 Cation Exchange Membranes” e “AMI-7001 Anion Exchange Membranes”. (Para mais informações, consultar [28], [29]). O fabricante recomenda colocar as membranas em água com 5% de salinidade (5g de sal por 100ml) durante 24 horas a uma temperatura de 40°C para a sua ativação, ou seja, para que estas funcionem corretamente. Não há informações de como armazenar as membranas depois da ativação, se não forem utilizadas logo de seguida. Devido a esse fato, foram realizadas experiências para três casos: As membranas mantidas em 5% de salinidade, mantidas em água destilada e também em seco. O processo será o mesmo usado no subcapítulo 4.4, utilizando a evaporação para quantificar a quantidade de sal removido, no entanto os elétrodos possuem agora membranas. Nesta fase foram feitos os testes para 30g/l de salinidade na água e aplicação de 3V de tensão no dispositivo.

Tabela 4-15 – Percentagem de sal removido – testes com membrana armazenada de 3 formas distintas

% Sal removido	5% Salinidade	Água destilada	Seco
30g/l – 3V	12,6%	8,9%	11,1%

Verificando os resultados dos testes, é observado que a eficácia de remoção de sal baixou bastante relativamente aos testes CDI sem aplicação da membrana, visto que a percentagem de remoção de sal média nos testes anteriores situava-se em 25,7% (verificar Tabela 4-10).

Foi verificado então que o problema poderia estar relacionado com a fraca condução entre o elétrodo e a membrana. Aplicando 3V no elétrodo, nas mesmas condições dos testes realizados anteriormente, verificava-se uma tensão na membrana de apenas 0,3V. Foram colocados elétrodos de maior dimensão, aumentando assim o contato membrana/elétrodo, aumentando assim a condução entre o elétrodo e a membrana. Foram reduzidas as folgas e os elétrodos pressionados contra a membrana.

Reparou-se também que a membrana tende a ficar rígida e não se expande se ficar em armazenada a seco, contrariamente ao que acontece depois da ativação e se continuar em meio líquido. Foi então excluído o teste em que a membrana ficava guardada em ambiente seco. Os testes designados de “5% salinidade” foram realizados logo depois de ativação da membrana,

não ficando qualquer tempo em repouso. Nos testes “água destilada” a membrana foi guardada em água destilada.

Tabela 4-16 Percentagem de sal removido – testes com membranas logo após ativação e com membranas guardadas em água destilada

% Sal removido	5% Salinidade	Água destilada
30g/l – 3V – 1º teste	54,2%	26,7%
30g/l – 3V – 2º teste	53,9%	-

Os resultados são extremamente satisfatórios, principalmente aqueles em que a membrana é ativada (5% salinidade) e utilizada de imediato. Foram realizados dois testes para testar a repetibilidade, obtendo-se percentagens de remoção de (54,2% e 53,9%), correspondendo a uma remoção média de sal de 54%.

Nos testes CDI nas mesmas condições (30g/l de salinidade inicial, e 3V de tensão aplicada) e sem membrana, a remoção média de sal situava-se em 25,7% (ver Tabela 4-10). Com membrana, a percentagem de remoção aumentou para 54%. Obteve-se assim, com a utilização das membranas, um aumento de 110% na remoção de sal ao utilizar o método MDCI em vez do método CDI, sendo possível afirmar que as membranas aumentam significativamente a remoção de sal no processo de desionização capacitiva.

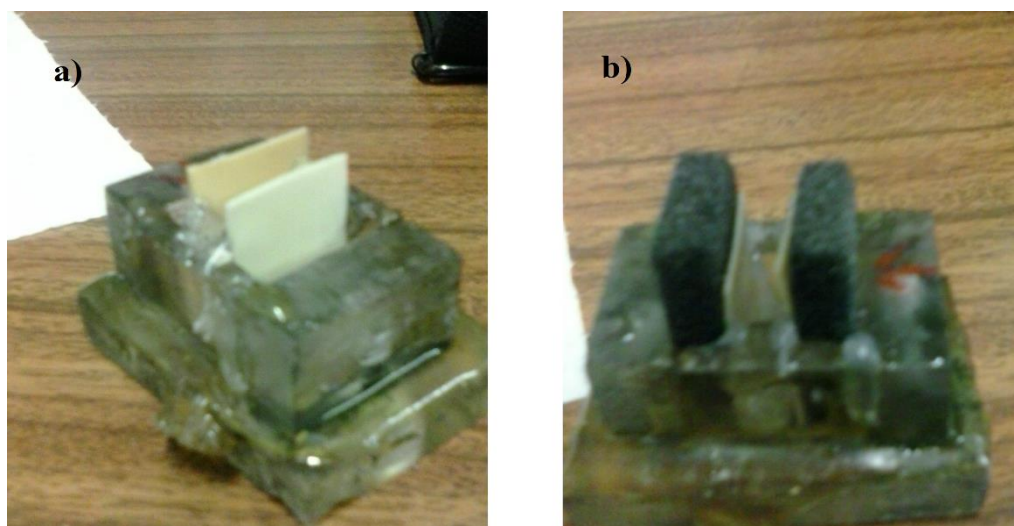


Figura 4-32 a) Aplicação das membranas ao dispositivo b) Dispositivo com elétrodos e membranas

4.5.1. Energia despendida no processo MCDI

A energia despendida no processo MCDI calcula-se da mesma forma que no processo CDI, ou seja:

$$E = U * I * \Delta t$$

Onde:

E = Energia (J)

U= Tensão aplicada (V)

I = Intensidade de Corrente (A)

Δt = Intervalo de Tempo (seg)

A energia consumida nos dois testes MDCI com salinidade inicial de 30g/l e tensão de 3V, durante 600seg, utilizando membranas ativadas em água com 5% de sal (os dois testes efetuados anteriormente para testar a repetibilidade do processo) é apresentada na tabela seguinte:

Tabela 4-17 – Energia despendida no processo MCDI

Energia consumida (KWh)	Experiência 1	Experiência 2
30g/l, 3V	3,109	3,054

A energia média despendida é de 3,08 KWh, comparativamente com 3.76kWh no processo CDI. No entanto, a percentagem de remoção de sal no processo MDCI foi de 54%, comparativamente aos 25.7% no processo CDI. O MDCI, além de ter uma maior eficácia de remoção, ainda tem um gasto energético menor de o CDI.

Pode-se afirmar então que a aplicação das membranas ao processo CDI, proporcionou um aumento significativo na remoção de cloreto de sódio e uma ligeira diminuição da energia despendida, tornando o método MCDI melhor em ambos os critérios.

4.5.2. Método MCDI para dessalinização total da água

Como foi descrito em 4.5, o método MCDI, com a aplicação de 3V de tensão nos elétrodos, tem eficácia média da remoção do cloreto de sódio média de 54%. Como já foi experienciado anteriormente, a eficácia na remoção é maior para concentrações de sal iniciais menores (para obter a mesma percentagem de remoção, a quantidade de sal que os

elétrodos necessitam de “segurar” é inferior, se a concentração inicial for inferior). Sendo assim, podemos tomar como hipótese que abaixo dos 30/l de salinidade na água, a eficácia de remoção do método MCDI tem tendência a aumentar. Assumindo que a remoção de sal em termos percentuais é sempre de 54%, pretende-se aqui calcular o número de vezes que será necessário a água passar pelo processo de dessalinização para ser considerada doce e passível de ser utilizada para consumo (relembra-se que a água para ser considerada própria para consumo deve possuir menos de 0,6 gramas por litro de sal).

Partindo da concentração de 30 gramas por litro (valor próximo da água encontrada em alguns oceanos) e diminuindo sempre 54% da quantidade de sal obtida anteriormente:

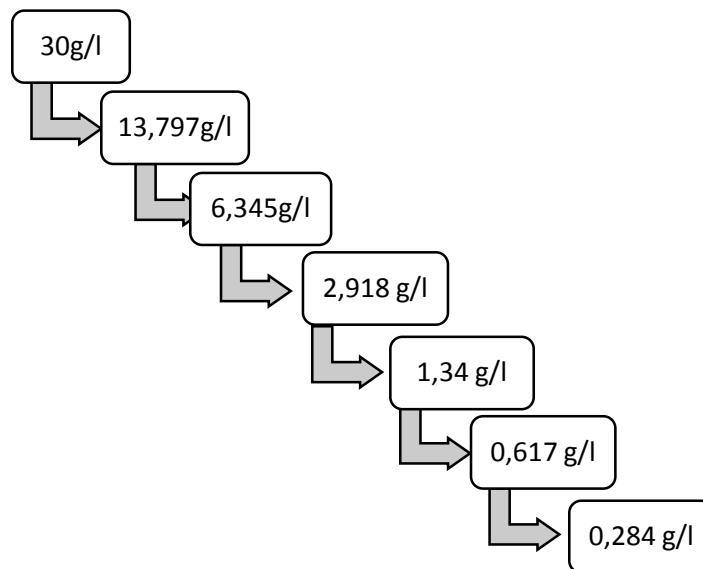


Figura 4-33 – Quantidade de vezes que são necessárias aplicar MCDI para água ficar própria para consumo

A quantidade de sal existente pode também ser descrita pela equação:

$$C_f = C_i(1 - 0.54)^n$$

Em que C_f e C_i representam respetivamente as concentrações finais e iniciais e n o número de iterações no MDCI.

Aplicando o método MCDI seis vezes consecutivas na mesma água em que a salinidade inicial é de 30g/l, é possível própria para consumo. O número de iterações será provavelmente menor, dado a tendência de aumentar a eficácia de remoção com a redução da salinidade inicial no MDCI. Nestas iterações, o consumo será inferior a $6 \times 3.08 = 18.5\text{kWh}$.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

5.1. Conclusões

O objetivo principal desta dissertação residiu no estudo, caracterização, experimentação e recolha de resultados do método CDI, para utilização futura no desenvolvimento de um dispositivo portátil capaz de remover sal de água do mar. Observando os resultados, pode-se concluir que o objetivo principal da dissertação foi concluído com sucesso, visto ser possível retirar uma quantidade substancial de sal da água.

Inicialmente fez-se uma comparação entre os métodos de medição de eficácia de remoção do processo, nomeadamente a medida de salinidade da água. Apesar de grande parte do trabalho encontrado na literatura fazer a medição da salinidade através da evolução da corrente durante o processo de desionização, este método não apresentou resultados coerentes neste trabalho, por razões não encontradas, pelo que foi abandonado. O método evaporação e pesagem do resíduo a seco apresentou-se como a forma mais fiável de medição de salinidade, com maior repetibilidade de resultados.

Para o método CDI é possível a remoção de sal, atingindo-se eficácias de remoção até 40,8%, apesar de a tensão aplicada ser maior que a inicialmente prevista. Em relação à energia despendida para aplicação deste método de remoção de sal, foi verificado experimentalmente que a situação mais eficiente (na relação quantidade de sal removido / energia) será a aplicação de uma tensão de 1V. Com 1 kWh é possível remover 90,3 Kg de sal de 1 m³ de água salgada (30g/l), resultando uma concentração de 22,9 g/l, ou seja uma eficácia de remoção de 23,7%.

Com a aplicação de membranas de troca iónica ao dispositivo (MCDI), verificou-se um aumento significativo na remoção de sal, chegando a 54% de sal removido (30g/l), mas também na redução da energia despendida, comprovando assim, que as membranas de troca iónica realmente melhoram significativamente o desempenho do processo.

Um sistema global de dessalinização foi projetado com o método MCDI, em que é possível obter água com salinidade adequada para consumo (<0.6g/l) a partir de água típica do mar (30g/l) com um consumo energético inferior a 18kWh/m³.

5.2. Trabalho futuro

Neste trabalho, a dessalinização por CDI foi estudada, e a influência dos vários parâmetros do processo (em particular tensão nos elétrodos e salinidade inicial) na eficácia (percentagem de remoção) e eficiência (energia consumida). No entanto, este mesmo estudo não foi efetuado no processo MCDI, já que apenas foram feitos testes com 3V. Seria também importante determinar qual o efeito da tensão no processo MCDI, de forma a poder dimensionar mais detalhadamente um futuro dispositivo com vários andares de dessalinização, otimizado para um menor consumo de energia. Mais ainda, a influência da distância entre os elétrodos deveria ser estudada.

A utilização de nano-tubos de carbono (CNT) nos elétrodos é também uma abordagem futura nestes dispositivos. O elevado aumento de área de contacto com a utilização de CNTs irá provavelmente aumentar de forma significativa a eficácia de remoção e a eficiência energética.

O fabrico de um dispositivo menos artesanal, que esteja preparado para testes com membranas e com uma maior capacidade de armazenamento e tratamento de água seria o primeiro passo. Apesar de a capacidade de água reduzida tenha sido um fator pensado, para diminuir o tempo das experiências, numa próxima fase, faria mais sentido aumentar a quantidade de água tratada de uma vez só, pois a caracterização por resíduo a seco torna-se mais precisa com maior quantidade de água.

O próximo passo, depois de toda a caracterização das membranas, seria alterar o dispositivo para que pudesse ser alimentado a pilhas, bateria ou mesmo energia solar. Como se pretende a utilização do dispositivo em locais onde há escassez de água, habitualmente com elevada exposição solar, a utilização de energia solar será provavelmente uma mais-valia viável.

O dispositivo apresentado necessita de um processo de bombagem para efetuar os vários ciclos propostos (encher o recipiente, absorver sal, retirar água, encher novamente, libertar sal, retirar água salgada). Para trabalho futuro há ainda uma proposta de um dispositivo que não requer a utilização de bombas. Trata-se de um novo dispositivo que aplica tensão não a todos os elétrodos de uma vez, mas sim coordenado com o necessário para remover o sal. A Figura 5-1 apresenta este dispositivo. A entrada de água salgada é efetuada no local A. Em B situa-se a saída de água dessalinizada. Os números apresentados na figura serão conjuntos de elétrodos, em que pode ser aplicada tensão a cada um deles isoladamente. A água será introduzida, e a tensão ao conjunto 1 será aplicada. A tensão é aplicada sucessivamente aos elétrodos (de 1 a 5), proporcionando o deslocamento dos íons sucessivamente através dos elétrodos. Por

exemplo, ao ligar o eletrodo 2, desligando o eletrodo 1, os íons deslocam-se de 1 para 2. Este princípio funciona até ao final do dispositivo. No final quando os íons se encontram no conjunto de eletrodos número 5 e estes eletrodos são desligados, libertando os íons para a água, estes já não se misturam com o fluxo de água dessalinizada que se desloca para B. Este processo poderá funcionar com se as dimensões dos eletrodos forem reduzidas, para que os íons se desloquem facilmente no sentido vertical descendente, ao invés de voltarem ao fluxo central de água, quando um eletrodo é desligado.

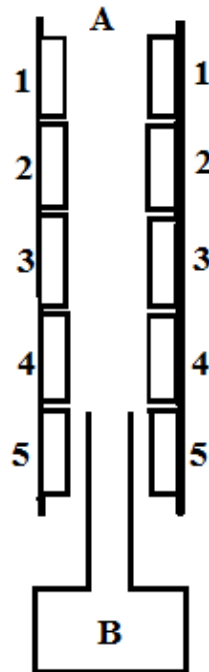


Figura 5-1- Protótipo do novo dispositivo em fluxo contínuo

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. G. Blair JW, "Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area," 1960, pp. 206 – 23.
- [2] M. G. Arnold BB, "Studies on electrochemistry of carbon and chemically modified carbon surfaces.," *J Phys Chem*, pp. 65:135–8, 1961.
- [3] H. W. Evans S, "The mechanism of demineralization at carbon electrodes," *J Electrochem Soc*, vol. 113, no. 1314–9, 1966.
- [4] A. M. Evans S, "Electrochemically controlled ion exchange," *J Electrochem Soc*, vol. 116, pp. 307–9, 1969.
- [5] S. A. Reid GW, Townsend FM, "Filed operation of a 20 gallons per day pilot plant unit for electrochemical desalination of brackish water," *Washingt. U.S. Dept. Inter.*, 1968.
- [6] et al Johnson AM, Venolia AW, Wilbourne RG, Newman J, Wong CM, Gilliam WS, "The electrosorb process for desalting water," *Washingt. U.S. Dept. Inter.*, 1970.
- [7] P. J. Farmer JC, Fix DV, Mack GV, Pekala RW, "Aerogel, Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon Electrodes," *J Electrochem Soc*, no. 143, pp. 159–69, 1996.
- [8] M. Pasta, C. D. Wessells, Y. Cui, and F. La Mantia, "A desalination battery.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 839–43, Feb. 2012.
- [9] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes.," *Water Res.*, vol. 42, no. 20, pp. 4923–8, Dec. 2008.
- [10] H. Li and L. Zou, "Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination," *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp. 62–66, Jul. 2011.
- [11] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution," *Desalination*, vol. 183, no. 1–3, pp. 327–340, Nov. 2005.
- [12] J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, and C.-W. Lee, "Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization," *Desalination*, vol. 196, no. 1–3, pp. 125–134, Sep. 2006.
- [13] P. M. Biesheuvel and a. van der Wal, "Membrane capacitive deionization," *J. Memb. Sci.*, vol. 346, no. 2, pp. 256–262, Jan. 2010.

- [14] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and a van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 239–48, Aug. 2011.
- [15] Y. Bouhadana, E. Avraham, M. Noked, M. Ben-Tzion, A. Soffer, and D. Aurbach, "Capacitive Deionization of NaCl Solutions at Non-Steady-State Conditions: Inversion Functionality of the Carbon Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 33, pp. 16567–16573, Aug. 2011.
- [16] I. Cohen, E. Avraham, M. Noked, A. Soffer, and D. Aurbach, "Enhanced Charge Efficiency in Capacitive Deionization Achieved by Surface-Treated Electrodes and by Means of a Third Electrode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19856–19863, Oct. 2011.
- [17] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, and M. Z. Bazant, "Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 48, no. 6, pp. 580–592, Jun. 2012.
- [18] S. Porada, M. Bryjak, A. Van Der Wal, and P. M. Biesheuvel, "Electrochimica Acta Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization," vol. 75, pp. 148–156, 2012.
- [19] K. Kamran, M. Van Soestbergen, H. P. Huinink, and L. Pel, "Electrochimica Acta Inhibition of electrokinetic ion transport in porous materials due to potential drops induced by electrolysis," *Electrochim. Acta*, vol. 78, pp. 229–235, 2012.
- [20] J.-H. Lee, W.-S. Bae, and J.-H. Choi, "Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process," *Desalination*, vol. 258, no. 1–3, pp. 159–163, Aug. 2010.
- [21] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, Aug. 2008.
- [22] J. Yang, L. Zou, H. Song, and Z. Hao, "Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology," *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 199–206, Aug. 2011.
- [23] Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, no. 1, pp. 70–75, Jan. 2010.
- [24] H. Li, L. Pan, Y. Zhang, L. Zou, C. Sun, Y. Zhan, and Z. Sun, "Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 485, no. 1–3, pp. 161–166, Jan. 2010.
- [25] Z. Peng, D. Zhang, L. Shi, and T. Yan, "High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 14, p. 6603, 2012.
- [26] Z. Peng, D. Zhang, L. Shi, T. Yan, S. Yuan, H. Li, and R. Gao, "Comparative Electroadsorption Study of Mesoporous Carbon Electrodes with Various Pore Structures," pp. 17068–17076, 2011.

- [27] R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, and a. van der Wal, “Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis,” *Desalination*, vol. 330, pp. 35–41, Dec. 2013.
- [28] M. Internacional, “CMI-7000 Cation Exchange Membranes.” [Online]. Available: <http://www.membranesinternational.com/tech-cmi.htm>.
- [29] M. Internacional, “MI-7001 Anion Exchange Membranes,” 1AD. [Online]. Available: <http://www.membranesinternational.com/tech-ami.htm>.

ANEXOS**Anexo 1 - Apresentação dos resultados experiência evaporação de 3g/l – elétrodos 100 ppi**

Tensão aplicada (V)	Água colocada	Sal colocado (g)	Peso gobelé vazio (g)	Peso gobelé com sal (g)	Diferença (g)	Sal contido	Sal removido
1	7,6	0,0228	103,456	103,473	0,017	74,56%	25,44%
1	7,3	0,0219	103,456	103,473	0,017	77,63%	22,37%
1	5,9	0,0177	103,456	103,469	0,013	73,45%	26,55%
1	5,7	0,0171	103,456	103,469	0,013	76,02%	23,98%
2	7,3	0,0219	103,456	103,471	0,015	68,49%	31,51%
2	6,9	0,0207	103,456	103,469	0,013	62,80%	37,20%
2	8,5	0,0255	103,456	103,477	0,021	82,35%	17,65%
2	5,8	0,0174	103,456	103,467	0,011	63,22%	36,78%
3	7,7	0,0231	103,456	103,470	0,014	60,61%	39,39%
3	7,9	0,0237	103,456	103,470	0,014	59,07%	40,93%
3	7,2	0,0216	103,456	103,4685	0,0125	57,87%	42,13%

Anexo 2 - Apresentação dos resultados experiência evaporação de 10g/l – elétrodos 100 ppi

Tensão aplicada (V)	Água colocada	Sal colocado (g)	Peso gobelé vazio (g)	Peso gobelé com sal (g)	Diferença (g)	Sal contido	Sal removido
1	5,2	0,052	103,456	103,493	0,037	71,15%	28,85%
1	9,8	0,098	103,456	103,542	0,086	87,76%	12,24%
1	9,2	0,092	103,456	103,521	0,065	70,65%	29,35%
1	5,6	0,056	103,456	103,504	0,048	85,71%	14,29%
1	7,1	0,071	103,456	103,51	0,054	76,06%	23,94%
1	5,5	0,055	103,456	103,49	0,034	61,82%	38,18%
1	5,45	0,0545	103,456	103,495	0,039	71,56%	28,44%

1	5,7	0,054	103,456	103,492	0,036	66,67%	33,33%
2	7,4	0,074	103,456	103,509	0,053	71,62%	28,38%
2	7,1	0,071	103,456	103,51	0,054	76,06%	23,94%
2	7	0,07	103,456	103,509	0,053	75,71%	24,29%
2	5,4	0,054	103,456	103,495	0,039	72,22%	27,78%
2	7,4	0,074	103,456	103,505	0,049	66,22%	33,78%
3	9,2	0,092	103,456	103,522	0,066	71,74%	28,26%
3	7,8	0,078	103,456	103,512	0,056	71,79%	28,21%
3	4,9	0,049	103,456	103,481	0,025	51,02%	48,98%
3	6	0,06	103,456	103,487	0,031	51,67%	48,33%
3	6,2	0,062	103,456	103,49	0,034	54,84%	45,16%
3	5,7	0,057	103,456	103,488	0,032	56,14%	43,86%

Anexo 3 - Apresentação dos resultados experiência evaporação de 30g/l – eletrodos 100 ppi

Tensão aplicada (V)	Água colocada (ml)	Sal colocado (g)	Peso gobelé vazio (g)	Peso gobelé com sal (g)	Diferença (g)	Sal contido	Sal removido
1	4,9	0,147	103,456	103,58	0,124	84,35%	15,65%
1	5,6	0,168	103,456	103,604	0,148	88,10%	11,90%
1	5,6	0,171	103,456	103,566	0,11	64,33%	35,67%
1	6	0,18	103,456	103,579	0,123	68,33%	31,67%
2	4,5	0,135	103,456	103,555	0,0990	73,33%	26,67%
2	4,6	0,138	103,456	103,55	0,094	68,12%	31,88%
2	5	0,15	103,456	103,566	0,11	73,33%	26,67%
2	5,4	0,162	103,456	103,58	0,124	76,54%	23,46%
2	7,4	0,074	103,456	103,505	0,049	66,22%	33,78%
3	4,7	0,141	103,456	103,565	0,109	77,30%	22,70%
3	4,3	0,129	103,456	103,566	0,11	85,27%	14,73%
3	6,3	0,189	103,456	103,604	0,148	78,31%	21,69%
3	5,7	0,171	103,456	103,56	0,104	60,82%	39,18%
3	6,4	0,189	103,456	103,588	0,132	69,84%	30,16%