

ELETRODOS CARVÃO ATIVADO DE POLIANILINA PARA DESSALINIZAÇÃO POR DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

T. H. C. MANARIN¹, K. M. BARCELOS, R. L. ZORNITTA¹ e L. A. M. RUOTOLO¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: thcmanarin@gmail.com

RESUMO – A deionização capacitiva (DIC) é uma alternativa de baixo custo para o tratamento de água (dessalinização, abrandamento e tratamento de efluentes) que se baseia no conceito da dupla camada elétrica. Para a melhoria do processo é necessário o avanço dos materiais de eletrodos, de forma que se tornem mais baratos e apresentem melhor eficiência. Neste estudo utilizou-se como material o carvão ativado produzido a partir da polianilina dopada com SO_4^{2-} (PAC/S). Diferentes temperaturas de carbonização e de ativação, e proporções de KOH foram usadas para o processo de ativação do carvão. A fim de otimizar a capacidade de eletrossorção, usou-se de uma configuração assimétrica dos eletrodos. Experimentos de dessalinização em batelada foram realizados usando o PAC/S e carvão ativado comercial YP-80F como eletrodos negativo e positivo, respectivamente, para se gerar a assimetria. Os resultados mostram que a temperatura de ativação e a proporção de KOH durante a ativação tem um efeito direto sobre a capacidade de eletrossorção de sal, além de se observar um efeito combinado da temperatura de carbonização e proporção de KOH.

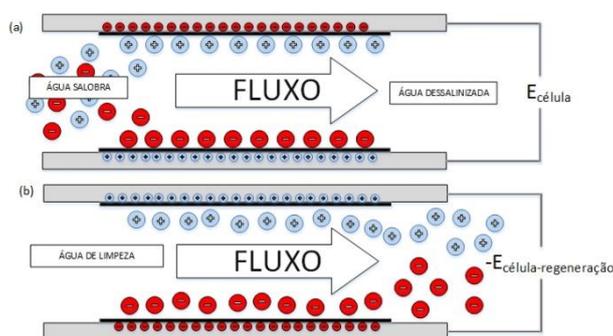
1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial associado às mudanças climáticas reduziram as reservas de água potável do planeta tornando essencial a busca por métodos de obtenção deste recurso. Apesar das grandes reservas de água disponíveis, tais como em oceanos ou águas subterrâneas, a alta concentração de sais a torna imprópria para consumo. Existem diversas tecnologias disponíveis para remoção de sais de soluções aquosas, tais como destilação flash de múltiplos estágios (DFME), eletrodialise reversa (EDR) e osmose reversa (OR). Dentre estas tecnologias, a osmose reversa tem sido a mais difundida por oferecer grande eficiência no processo de dessalinização bem como alta recuperação de água (Lauren *et al.*, 2009). Por outro lado, a OR possui algumas desvantagens, tais como alto custo energético, visto que se trata de um processo que opera em altas pressões, e dificuldade de manutenção devido à utilização de membranas (Anderson *et al.*, 2000).

A deionização capacitiva (DIC) surge como uma alternativa tecnológica de baixo custo que pode ser empregada para dessalinização de águas salobras (concentração de sais menores que 10.000 mg L^{-1}). Suas principais vantagens são: 1) operar a baixas pressões; 2) capacidade de operar em baixas voltagens, podendo assim operar com energia solar e 3) possibilidade de se recuperar parte da energia utilizada durante o ciclo de regeneração.

A DIC é um processo capacitivo baseado na formação da dupla camada elétrica (DCE) que ocorre após a aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos posicionados paralelamente. Na Figura 1(a) está esquematizado o processo de eletrossorção, em que os íons são atraídos para o eletrodo com carga oposta e ficam retidos na DCE formada nos poros do material (Porada *et al.*, 2013). A segunda parte do processo, a dessorção ou regeneração (Figura 1(b)), ocorre quando os eletrodos então saturados são submetidos a uma voltagem oposta ou então deixados em circuito aberto para que os íons retidos sejam liberados para a solução.

Figura 1 – Esquema de do processo de eletrossorção (a) e dessorção (b) que ocorre quando uma voltagem é aplicada a uma célula de DIC (Adaptado de Zornitta *et al.*, 2016).



Contudo, ainda existem alguns obstáculos a serem superados no que concerne a tecnologia de DIC. Dentre elas pode-se citar a necessidade de se encontrar uma forma de aumentar a área superficial dos materiais de baixo custo, para tornar as células mais compactas e eficientes e a impossibilidade do uso de água com salinidade superior a 10.000 mg L^{-1} .

A escolha do material de eletrodo é um dos principais fatores que afetam o rendimento do processo DIC. Um material adequado deve ter as seguintes propriedades: 1) elevada área superficial específica (ASE) disponível para eletrossorção; 2) tamanho de poros adequado; 3) elevada condutividade elétrica; 4) estabilidade química e eletroquímica em uma ampla faixa de valores de pH e ser tolerante a frequentes mudanças de voltagem; 5) boa molhabilidade; entre outras. Levando em consideração todos esses aspectos, principalmente o primeiro, materiais de carbono vêm sendo utilizados em processos de eletrossorção (Oren, 2008).

Recentemente, Zornitta *et al.* (2018), obtiveram carvões ativados produzidos a partir do polímero condutor polianilina (PAni) dopado com diferentes ânions. Estes materiais demonstraram uma grande capacidade de eletrossorção devido à sua elevada ASE ($1268 - 2652 \text{ m}^2/\text{g}$) e à presença de mesoporos (6 – 58%).

Neste estudo, se preparou polianilina dopada com ânions SO_4^{2-} que foi carbonizada em diferentes temperaturas e o carvão obtido foi ativado em diferentes condições de ativação. O material obtido foi utilizado para a preparação de eletrodos e aplicados para dessalinização. O carvão ativado obtido foi denominado de PAC/S.

Uma estratégia visando a melhoria da capacidade de eletrossorção foi adotada, a criação de assimetria entre eletrodos com valores de potencial de carga zero (E_{PZC}) diferentes, o que poderia levar a uma grande melhoria da capacidade de eletrossorção (Zornitta *et al.* (2018)). Com o propósito de criar a assimetria, foi preparado um eletrodo com um carvão comercial, o



YP-80F, fornecido pela empresa Kuraray. Os eletrodos em configuração assimétrica foram empregados para dessalinização, sendo o PAC/S e o YP-80F polarizados negativa e positivamente, respectivamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A PANi foi preparada usando o monômero anilina (Sigma-Aldrich) destilado, ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) e persulfato de amônia (Sigma-Aldrich). Fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich) e n-metilpirrolidona (NMP, Synth) foram utilizados no procedimento de preparação dos eletrodos de PAC/S. O carvão comercial YP-80F foi fornecido pela empresa Kuraray. NaCl (Synth) foi usado nos experimentos de dessalinização.

2.2. Síntese da polianilina

A síntese seguiu o método descrito por Zornitta *et al.* (2017) com certas adaptações com o intuito de se reduzir o custo do processo. Uma solução contendo 1500mL de água destilada, 24,7 mL de H₂SO₄ e 30 mL de anilina foi mantida sobre agitação constante durante todo o processo de polimerização, que foi iniciado ao se gotejar uma solução contendo 258 mL de água destilada, 4,25 mL de H₂SO₄ e 58,8 g de persulfato de amônia. O sistema foi mantido a temperatura ambiente e o tempo total de reação foi de 24 horas. Após este período a PANi formada foi filtrada e lavada com água destilada e seca em estufa a 60°C por 24 h. Este procedimento foi repetido quatro vezes, obtendo-se 68,4 g de PANi.

2.3. Carbonização e ativação

As condições empregadas para a preparação do carvão ativado seguiram as metodologias descritas por Zornitta *et al.* (2017). Como o intuito de avaliar diferentes condições de carbonização e ativação foi preparado um planejamento fatorial do tipo Box-Behnken (Tabela 1) onde as variáveis foram a temperatura de carbonização (T_c), temperatura de ativação (T_a) e a proporção mássica de KOH:Pani (P).

2.4. Preparação dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados através da mistura de 10% (massa) de PVDF, previamente dissolvido em NMP, e 90% de carvão ativado para formar uma suspensão, que foi depositada sobre substrato de grafite usando um equipamento *doctor-blade*. O eletrodo foi levado em estufa para a evaporação do solvente e formação do filme de carbono.

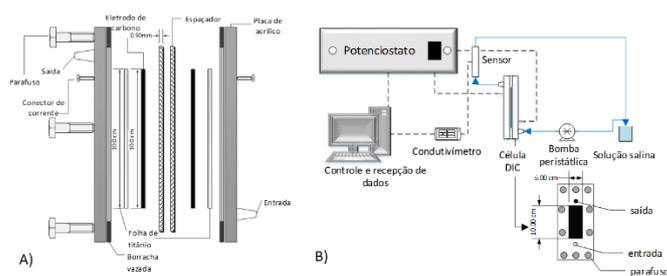
2.5. Processo de dessalinização

Os eletrodos foram avaliados através de um processo de dessalinização em batelada. Em todos os experimentos a assimetria consistiu no uso do PAC/S como eletrodo negativo e o YP como eletrodo positivo. A Figura 2 mostra a célula de DIC utilizada nos processos de dessalinização, que consiste de duas placas de acrílico nas quais dois eletrodos de carbono com

dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm foram posicionados sobre placas de titânio que serviam como coletores de corrente. Um separador de plástico de 0,9 mm de espessura foi utilizado entre os eletrodos de carbono a fim de evitar curto circuito e proporcionar o espaço para o escoamento do eletrólito. Borrachas de silicone foram usadas para vedação.

Durante o experimento de dessalinização (Figura 2(b)), uma solução de 600 mg/L de NaCl(aq) foi alimentada à célula de DIC com uma vazão de 20 mL/min. Na saída da célula, um sensor de condutividade foi utilizado para monitorar a condutividade a cada 10 segundos. A condutividade foi então convertida para concentração através de uma relação linear pré-estabelecida. Uma voltagem de 1,2 V foi aplicada entre os eletrodos através de um potenciostato, até a saturação do eletrodo. Após a saturação, uma voltagem de 0,0 V foi aplicada para a regeneração do eletrodo. Foram realizados vários ciclos de eletrossorção/dessorção até que se atingisse o estado estacionário. A partir das curvas de concentração em função do tempo determinou-se a capacidade de adsorção de sal (CAS) (Equação 1).

Figura 2 – Representação esquemática da célula de DIC (a) e do sistema de dessalinização (b).



$$CAS = \frac{(C_0 - C_t) V}{m_E} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

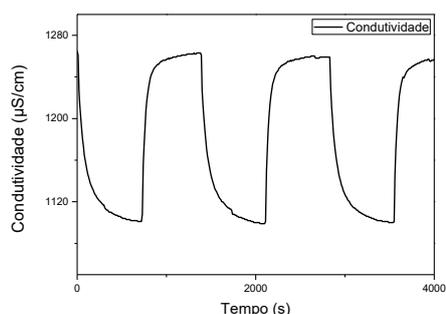
Inicialmente foram realizados testes de dessalinização empregando eletrodos de PAC/S em configuração simétrica, porém, o resultado da capacidade de eletrossorção foi muito baixa (3,8 mg/g) comparada com o valor obtido utilizando o PAC/PTS (14,3 mg/g), apesar de parecida com o valor obtido para o PAC/Cl (5,8 mg/g) (Zornitta *et al.*, 2017), se referindo aos carvões ativados obtidos a partir do uso da polianilina dopada com PTS (ânion p-toluenossulfonato) e cloreto, respectivamente. A escolha pela substituição do dopante PTS pelo sulfato se deu em função do menor custo do reagente utilizado para a preparação do PAC/S (H₂SO₄).

Diante deste resultado resolveu-se utilizar a configuração assimétrica levando-se em consideração os valores de E_{PZC} determinados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Considerando que $E_{PZC, PAC/YP} (0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}) < E_0 < E_{PZC, PAC/S} (0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl})$, a assimetria foi feita utilizando-se o PAC/S e o YP-80F como eletrodos negativo e positivo, respectivamente (Zornitta, 2018), o que levou a um aumento expressivo da capacidade de eletrossorção para 11,2 mg/g (~1,9 vezes). Sendo assim, a configuração assimétrica foi utilizada nos experimentos em que se investigou a influência das condições de preparação do PAC/S.

A Figura 3 mostra o comportamento típico da condutividade durante os ciclos de eletrossorção e dessorção. Observa-se que a aplicação de uma voltagem promove uma

diminuição da condutividade até que a saturação seja atingida e, a partir da qual, se inicia a regeneração curto circuitando-se os eletrodos. Neste momento a condutividade volta ao seu valor inicial, indicando o fim do ciclo.

Figura 3 – Condutividade em função do tempo (experimento 12)

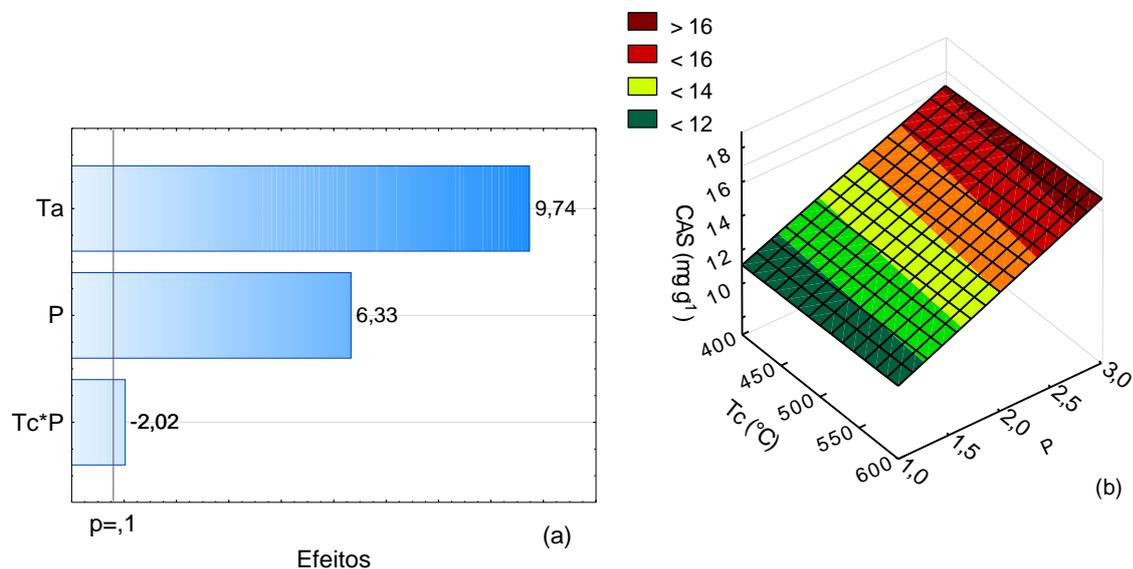


Os resultados de dessalinização são mostrados na Tabela 1, em que se verifica que houve um grande efeito das variáveis estudadas sobre os valores de CAS. Os resultados foram analisados estatisticamente (Figura 4a), revelando que as variáveis temperatura de ativação e proporção de KOH têm efeitos significativos sobre o processo. Quanto maior a temperatura de ativação e a proporção de KOH, melhor será a performance do material para eletrossorção. Observou-se também um efeito de interação entre a temperatura de carbonização e a proporção de KOH, mostrado na superfície de resposta da Figura 4b. Para valores de P elevados, o aumento de T_c causa um aumento do CAS, porém essa melhoria é tão pequena que não justifica o uso de temperaturas de carbonização maiores que 400°C. Considerando-se os efeitos positivos de T_a e P , pretende-se estender o estudo destas variáveis buscando melhorar ainda mais a capacidade do material

Tabela 1- Condições experimentais de preparação dos carvões ativados de polianilina e capacidades de adsorção de sal respectivas

Exp.	T_c (°C)	T_a (°C)	P	CAS($mg\ g^{-1}$)
1	400	650	2:1	4,1
2	600	650	2:1	7,9
3	400	850	2:1	13,3
4	600	850	2:1	14,4
5	400	750	1:1	6,9
6	600	750	1:1	8,9
7	400	750	3:1	13,4
8	600	750	3:1	10,7
9	500	650	1:1	3,6
10	500	650	1:1	10,6
11	500	850	3:1	8,7
12	500	850	3:1	18,0
13	500	750	2:1	8,9
14	500	750	2:1	8,9
15	500	750	2:1	8,9

Figura 4 – (a) Diagrama de Pareto dos efeitos significativos (a) e superfície de resposta de CAS em função de T_c e P (b).



4. REFERÊNCIAS

- OREN Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review). *Desalination* 228, 10-29, 2008.
- PORADA, S.; ZHAO, R.; VAN DER WAL, A.; PRESSER, V.; BIESHEUVEL, PM. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science* 58, 1338-1442, 2013.
- ZORNITTA, R. L.; LADO, J. J.; ANDERSON, M. A.; RUOTOLO, L. A. M. Effect of electrode properties and operational parameters on capacitive deionization using low-cost commercial carbons. *Separation and Purification Technology* 15, 39-52, 2016.
- ZORNITTA, R. L.; MATEOS, F. J.G.; LADO, J. J.; MIRASOL, J. R.; CORDERO, T.; HAMMER, P.; RUOTOLO, L. A. M.; High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization. *Carbon* 123, 318-333, 2017.
- ZORNITTA, R. L.; RUOTOLO, L. A. M.; Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations. *Chemical Engineering Journal* 332, 33-41, 2018.