

UTILIZAÇÃO DA FULIGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR ATIVADO COM CO₂ COMO ELETRODO EM DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA

T. H. C. MANARIN¹, 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 utilização da fuligem do bagaço da cana-de-açúcar (FBCA) como eletrodo para dessalinização por deionização capacitiva (DIC) baseia-se na ideia de sustentabilidade visto que trata-se de um precursor abundante e de baixo custo. Neste estudo, a FBCA foi ativada em diferentes temperaturas e concentrações de CO₂ visando aumentar sua área superficial específica e volume de total de poros a fim de ser utilizada como eletrodo um processo de dessalinização DIC. Através da análise da capacitância de cada material e experimentos de dessalinização em batelada foi possível identificar quais deles eram mais propícios para a aplicação desejada. O eletrodo que apresentou a maior capacitância específica (89,3 F/g), maior capacidade de remoção de íons (7,12 mg/g) e o menor consumo energético (45 J/mg) foi preparado com a FBCA ativada a 850 °C, por 6 h, em atmosfera contendo 15% CO₂ (F15-850-6). Foi observado que a resistividade e a molhabilidade do material afetam seu desempenho final na dessalinização. Finalmente, devido ao seu baixo custo de preparação e boa capacidade de eletrossorção, a utilização de eletrodos provenientes de F15-850-6 pode ser uma boa alternativa para aplicação em processos de dessalinização em DIC

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial associado às mudanças climáticas reduziram as reservas de água potável do planeta (Vörösmarty *et al.*, 2000) 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), eletrodíálise 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 trata-se 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. (Oren *et al.*, 2007).

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 nos poros do material (Porada *et al.*, 2012). 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.

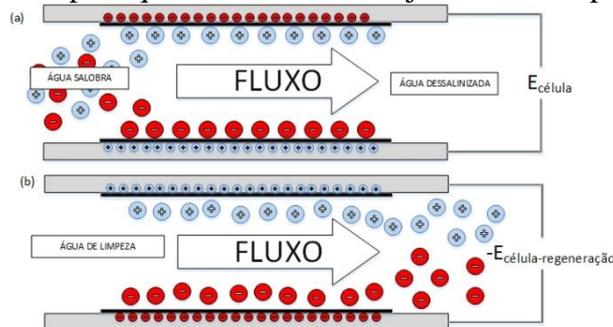


Figura 1 – Esquema de do processo de eletrossorção (a) e dessorção (b) que ocorre quando uma voltagem é aplicada a uma célula de DIC (Adaptado de Zornitta *et al.*, 2016).

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} (Oren *et al.*, 2007).

Neste contexto, neste trabalho estudou-se a possibilidade de se aplicar um eletrodo de fuligem de bagaço de cana de açúcar (FBCA) ativado com CO_2 (FBCA/ CO_2), analisando os efeitos causados variando-se a proporção de CO_2 , do tempo e da temperatura de ativação. O material foi caracterizado quanto à sua área superficial específica. O eletrodo foi avaliado quanto à sua capacitância eletroquímica, molhabilidade e resistividade. Finalmente, os eletrodos foram utilizados em um processo de dessalinização para se determinar a capacidade de eletrossorção e eficiência energética do processo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A FBCA foi fornecida pela Usina Santa Teresinha (SP), obtida como resíduo do processo de obtenção de energia nas caldeiras da indústria. A fuligem foi lavada com água e secada em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h. Fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich) e n-metilpirrolidona (NMP, Synth) foram utilizados no procedimento de preparação dos eletrodos de fuligem.

2.1. Ativação da fuligem

A FBCA foi ativada em um forno tubular em atmosfera composta por diferentes proporções de N_2 e CO_2 . Primeiramente, a amostra foi mantida em temperatura ambiente com fluxo constante (150 mL/L) de N_2 e CO_2 por 20 minutos a fim de eliminar todo o oxigênio da amostra. Posteriormente, iniciou-se o processo de aquecimento com uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até atingir o patamar de temperatura de ativação desejado o qual foi mantido por um

determinado tempo. As proporções de N_2/CO_2 , temperatura de ativação e tempo de ativação estão listados na Tabela 1.

Tabela 1- Condições de ativação das amostras de fuligem.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de ativação (h)	Fração de CO_2 (%)	Código
1	900	4	15	F15-900-4
2	850	6	15	F15-850-6
3	850	4	15	F15-850-4
4	850	3	15	F15-850-3
5	850	2	15	F15-850-2
6	800	12	15	F15-800-12
7	800	7	100	F100-800-7
8	800	10	45	F45-800-10

2.2. Preparação dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados através da mistura de 10% (massa) de PVDF, previamente dissolvido em NMP, e 90% de FBCA/ CO_2 . A pasta obtida foi então acondicionada em um molde retangular contendo um substrato de grafite. O molde foi então levado para uma estufa a 80 °C por 12h para remover todo o solvente e formar o filme de carvão ativado (Zornitta *et al.*, 2016).

A nomenclatura dos materiais seguiu o seguinte padrão: F para indicar fuligem, proporção de CO_2 na corrente gasosa, temperatura de ativação e tempo de ativação. Desta forma, por exemplo, o F15-800-2 é a fuligem ativada com CO_2 em uma proporção de 15%, temperatura de 800°C por 2 h.

2.3. Caracterizações da FBCA e FBCA/ CO_2

A FBCA foi primeiramente caracterizada através de análise termogravimétrica (termobalança gravimétrica, *CI electronics*) a fim de determinar as melhores condições de ativação com CO_2 nas diferentes temperaturas. Área superficial específica (ASE) e distribuição de poros foram investigados através das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C usando um analisador Omnisorp 100cx (Coulter). As amostras foram previamente degaseificadas por no mínimo 8h, a 150°C. O volume de microporos e a ASE foram calculados através das isotermas de N_2 usando o método t-Plot e a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), respectivamente. Os volumes de mesoporos foram determinados através da diferença do volume total de poros obtido a $P/P_0 = 0,95$ e o volume de microporos. A distribuição de poros entre 1-20 nm foi calculada utilizando a teoria da densidade funcional (DFT).

2.4. Caracterizações dos eletrodos

Logo após a preparação de cada eletrodo realizou-se o teste de molhabilidade do material baseando-se em um método adaptado da gota séssil. As medidas foram realizadas em três pontos diferentes em cada eletrodo.

Mediu-se também a resistividade superficial (ρ_s) dos eletrodos através da metodologia descrita por Zornitta *et al.* (2016). O procedimento foi repetido por 3 vezes em diferentes regiões na superfície do eletrodo. A Equação 1 foi usada para determinar ρ_s (Ω/cm^2).

$$\rho_s = \frac{UL}{DI} \quad (1)$$

2.5. Caracterizações eletroquímicas

Experimentos de voltametria cíclica (VC) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em uma solução 0,2 mol/L de NaCl em uma célula convencional de 3 eletrodos, com um eletrodo de trabalho (2,5 cm x 2,5 cm) e contra eletrodo (2,5 cm x 3,0 cm), ambos constituídos do eletrodo de carbono sendo analisado, e um eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl como eletrodo de referência. Um potenciostato (Autolab PGStat 204) foi usado para a realização das medidas.

Os experimentos de VC foram realizados em diferentes velocidades de varredura (v) em uma janela de potencial de -0,2 V e 0,5 V, a qual foi previamente determinada a fim de evitar reações redox. A capacitância específica (C_E) e a capacitância média (C_{CV}) dos eletrodos (F/g) foram calculadas utilizando as Equações 2 e 3.

$$C_E = \frac{I}{vm} \quad (2)$$

$$C_{CV} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} IdV}{vm(E_2 - E_1)} \quad (3)$$

As medidas de EIE foram realizadas em um intervalo de frequência de 1 mHz até 100 kHz em um potencial de 0,0 V e amplitude AC de 10 mV. A capacitância específica (C_{EIE}) foi calculada através da Equação 4, na qual ω é a frequência angular e Z'' a parte imaginária do espectro.

$$C_{EIS} = \frac{1}{m|\omega Z''|} \quad (4)$$

2.6. Processo de dessalinização

Os eletrodos foram avaliados através de um processo de dessalinização em batelada. 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 10 cm x 5 cm foram posicionados sobre placas de titânio que serviram 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 fornecer espaço para o escoamento da solução aquosa. A célula foi selada através da utilização de borracha e, posteriormente, parafusada.

Durante o experimento de dessalinização (Figura 2(b)), uma solução de 600 mg/L de NaCl_(aq) foi alimentada na célula de DIC com uma vazão de 20 mL min⁻¹ fornecida por uma bomba peristáltica (Masterflex L/S Cole-Parmer). Na saída da célula, um sensor de condutividade foi utilizado para monitorar a condutividade a cada 30 segundos. A condutividade foi então convertida para concentração através de um relação linear pré-estabelecida. Uma voltagem de 1,2 V foi então aplicada entre o par de eletrodos de carbono através de um potenciostato (AUTOLAB, modelo PGSTAT30). A voltagem foi mantida até a saturação do eletrodo. Neste momento a voltagem foi invertida para 0 V para iniciar o processo de regeneração do eletrodo. Quando a condutividade voltou ao seu valor inicial, invertia-se novamente a voltagem (1,2 V) e iniciava-se então um novo ciclo de adsorção. Para cada par de eletrodos foram feitos pelo menos 5 ciclos de dessalinização. A partir destes

resultados determinou-se a capacidade de adsorção de sal (CAS) (Equação 5), eficiência de carga (Q_E) (Equação 6) e o consumo energético (η) (Equação 7) dos eletrodos.

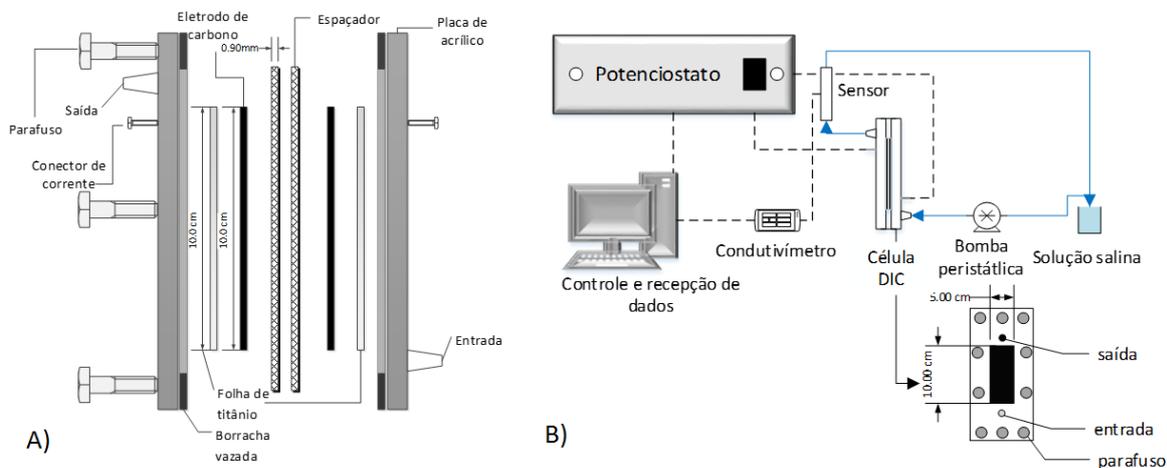


Figura 2 – Representação esquemática da célula de DIC (a) e do processo de dessalinização (b).

$$CAS = \frac{(C_0 - C_t) V}{m_E} \quad (5)$$

$$Q_E = 100 \times \frac{zFV\Delta C}{\int I_e dt} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{E_{cel} \int I dt}{m_{rem}} \quad (7)$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução (mg/L), C_t é a concentração no tempo t (mg/L), V é o volume tratado, m_E é a massa de material ativo no par de eletrodos, z é a carga iônica, F é a constante de Faraday (96 485 C/mol), I_e é a corrente efetivamente utilizada na eletrossorção (excluindo-se a corrente parasita), E_{cel} é o potencial de célula, I a corrente total fornecida a célula e m_{rem} a massa total de sais removida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterizações da FBCA e FBCA/CO₂

A ASE de cada material foi determinada e os resultados se encontram na Tabela 2. Poder-se-ia esperar que quanto maior a área superficial do material maior seria sua capacidade de remover íons.

Conforme pode ser observado na Figura 3, o aumento do valor de *burn-off* (quantidade de material que foi eliminada durante a ativação) ocasionado por um maior tempo de ativação com CO₂ aumentou a quantidade de mesoporos quando a temperatura foi mantida. Quando aumentou-se a temperatura de 850 °C para 900 °C, o aumento do *burn-off* não gerou um aumento tão significativo na quantidade de mesoporos, contudo a ASE aumentou de forma expressiva, indicando que o aumento da temperatura teve um efeito fundamental no aumento na quantidade de microporos, provavelmente devido ao aumento da difusividade do gás no material.

Tabela 2- ASE, ângulo de contato e resistividade dos eletrodos

	ASE (m ² /g)	Ângulo de contato	ρ_s (Ω/cm^2)	% V _{mesoporos}	Burn-off (%)
F15-800-12	971	47,5°	25	33	-
F45-800-10	1129	73,0°	78	43	-
F100-800-7	1060	73,2°	111	63	-
F15-850-2	818	65,0°	40	28	36
F15-850-3	840	72,1°	28	31	38
F15-850-4	913	80,1°	23	35	42
F15-850-6	1005	68,4°	35	45	50
F15-900-4	1223	65,5°	25	47	57

3.2. Caracterizações dos eletrodos

Os resultados de molhabilidade e resistividade superficial são apresentados na Tabela 2. Quanto maior o ângulo de contato entre a gota e a superfície do eletrodo mais hidrofóbico é o material. O efeito dessa hidrofobia se reflete na dificuldade da água acessar os poros do material, fazendo então com que parte da ASE não seja utilizada. Apesar de não haver uma tendência clara entre os valores de ângulo de contato, pode-se observar que o material que foi ativado com menor temperatura e menor proporção de CO₂ (F15-800-12) apresentou maior molhabilidade. Já os outros materiais apresentam valores próximos e mais altos que o F15-800-12. Este comportamento pode estar associado a eliminação de grupos superficiais polares que ocorre durante a ativação com CO₂ em altas temperaturas e altas concentrações de CO₂ (Aslan *et al.*, 2016). Grupos polares tornam o material mais hidrofílico o que resulta em uma melhora na molhabilidade do eletrodo.

A partir do teste de resistividade descrito na seção 2.2, pôde-se observar que o F100-800-7 apresentou a maior resistividade dentre os eletrodos estudados. Devido à alta resistividade há uma dificuldade de polarização, o que ocasiona um gasto energético maior. Além disso, uma maior resistividade também pode levar a perdas térmicas ocasionadas pelo efeito Joule, o que também reduz a eficiência energética do eletrodo.

3.3. Caracterizações eletroquímicas

Na Tabela 3 são apresentados os valores de capacitância obtidos a partir dos voltamogramas e dos espectros de impedância. Observa-se que o aumento da velocidade de varredura na VC causou uma redução da capacitância dos eletrodos. Isto já era esperado, visto que em velocidades mais baixas o tempo para que os íons se difundam pelos poros do eletrodo seja maior.

Os eletrodos F15-900-4, F15-850-4, F15-850-2 e F45-800-10 não apresentaram comportamento capacitivo durante a análises voltamétricas e de impedância e, portanto, não foram utilizados nos experimentos de dessalinização, com exceção do F15-900-4, o qual foi usado para comparação. Por outro lado, os resultados para os eletrodos F15-850-6, F15-850-3, F15-800-12 e F100-800-7 demonstram que estes materiais tem um comportamento capacitivo, assim apresentando potencial para aplicação em processos de DIC.

Na Figura 3, pode-se observar que com o aumento da velocidade de varredura a capacitância diminui em função de restrições de transferência de massa que faz com que a

difusão seja dificultada, diminuindo a quantidade de íons armazenados na dupla camada elétrica.

Tabela 3- Valores de capacitância determinados por VC ($v = 1,0$ mV/s) e EIS.

Amostra	C_{VC} (F/g)	C_{EIS} (F/g)
F15-850-6	63,3	89,3
F15-850-3	85,6	186,3
F15-800-12	77,2	86,1
F100-800-7	54,5	82,7

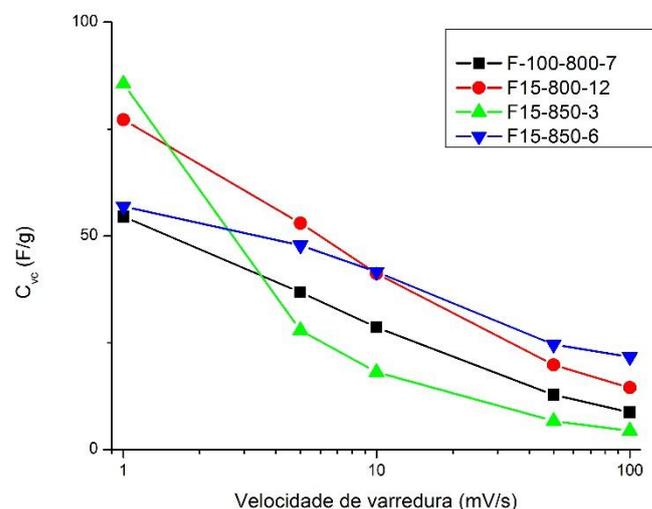


Figura 3 - Capacitância vs. velocidade de varredura dos eletrodos.

3.4. Processo de dessalinização

As Figuras 4(a) e (b) exemplificam o comportamento típico da condutividade e da corrente durante os ciclos de eletrossorção e dessorção. Como observado na Figura 4(a), após a aplicação do potencial elétrico, a condutividade começa a diminuir de forma exponencial, seguindo o mesmo comportamento da queda da corrente mostrado na Figura 4(b). O eletrodo encontra-se saturado quando a condutividade e a corrente param de variar. Neste momento, inicia-se o processo de dessorção, ou regeneração, que é realizado através do curto-circuito da célula. Neste momento, a condutividade volta a subir, retornando ao seu valor inicial, indicando o fim de um ciclo de eletrossorção/dessorção, e pode-se iniciar um novo ciclo.

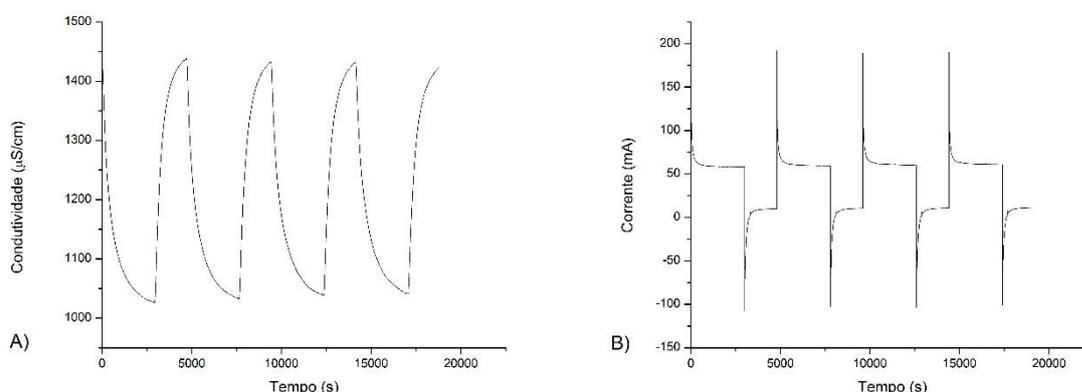


Figura 4 - Condutividade vs. tempo (a) e corrente vs. tempo (b) para o F15-850-6.

O eletrodo F15-900-4 foi o que apresentou os piores resultados de eletrossorção tanto em termos de capacidade quanto termos cinéticos como pode ser observado na Tabela 4 e Figura 5. Este resultado condiz com os resultados das caracterizações, visto que o F15-900-4 não apresentou comportamento capacitivo. Em contrapartida a amostra F15-850-6 teve o melhor desempenho, estando de acordo com os resultados de capacitância e resistividade mostrados anteriormente.

Os eletrodos F15-850-3 e F15-800-12 apresentaram valores de CAS relativamente próximas, porém o F15-850-3 teve uma eficiência energética mais baixa (Tabela 4), o que ocorreu devido a presença de uma alta corrente parasita que mesmo após a saturação do eletrodo continua a existir. Esta corrente parasita pode estar associada a reações redox que ocorrem tanto no material de eletrodo quanto no eletrólito. Já o eletrodo F15-800-12 apresentou um dos melhores resultados dentre os eletrodos analisados, o que pode ser explicado pela sua boa molhabilidade e sua baixa resistividade, comparado com os outros materiais. Contudo, o contrário foi observado para o eletrodo F100-800-7, o qual apresentou umas das piores performances dentre todos os eletrodos. Este péssimo comportamento pode ser explicado por sua alta resistividade e baixa molhabilidade.

Tabela 4- Capacidade de remoção de NaCl e eficiência energética

Amostra	CAS (mg/g)	η (J/mg sal removido)
F15-900-4	0,093	2987
F15-850-6	7,12	45
F15-850-3	2,24	370
F15-800-12	3,84	85
F100-800-7	0,95	120

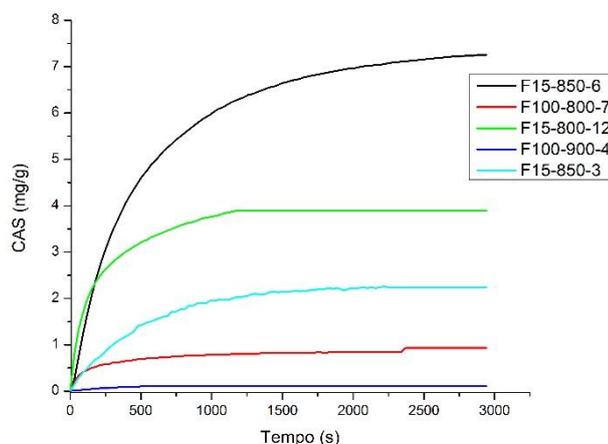


Figura 5 - CAS em função do tempo para os diferentes carvões ativados.

4. REFERÊNCIAS

- ANDERSON, M. A.; CUDERO, A. L.; PALMA, J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: will it compete? *Electrochim Acta* 2010.
- ASLAN, M.; ZEIGER, M.; JACKEL, N.; GROBELSEK, I.; WEINGARTH, D.; PRESSER, V.; Improved capacitive deionization performance of mixed hydrophobic/hydrophilic activated carbon electrodes, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 114003.
- GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenge May 2009
- OREN, Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future, August 2007.
- PORADA, S.; ZHAO, R.; VAN DER WAL, A.; PRESSER, V.; BIESHEUVEL, PM. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, December 2012
- VÖRÖSMARTY, C. J.; GREEN, P.; SALISBURY, J.; LAMMERS, R. B. Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth, American Association for the Advancement of Science, May 2000
- 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. January 2016