

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DEIONIZADOR CAPACITIVO A BASE DE CARBONO SUSTENTÁVEL OBTIDO A PARTIR DO REAPROVEITAMENTO DO LICOR NEGRO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Giovanna Teóphilo da Silva¹

Jorge Tadao Matsushima²

Aluna da FATEC Jacareí; email: giovannateophilodsilva@gmail.com¹

Professor da FATEC Jacareí; email: jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br²

Área do Conhecimento: Química Analítica Ambiental

Palavras-chave: Dessalinização. Deionização capacitiva. Carbono sustentável.

INTRODUÇÃO

A busca por tecnologias alternativas para a remoção de sais em águas que envolvam processos mais efetivos, eficientes, sustentáveis e, principalmente mais simples e baratos seja para a dessalinização de águas salobras, para o abastecimento de água potável, para o uso residencial como também para tratamentos de efluentes industriais tem se tornado cada vez maior, diante de um cenário cada vez mais preocupante relacionado com a escassez de água.

No Brasil, o método que predomina para a remoção de sais em águas é a osmose reversa, porém o processo é considerado de alto custo pelo material utilizado e pelo gasto com energia elétrica. Diante dessas desvantagens, uma alternativa de dessalinização é a deionização capacitiva que se trata de uma tecnologia bastante atrativa em termos de custo e menor gasto de energia, além de se apresentar como um processo simples baseado na remoção de cátions e ânions por eletrossorção configurada pelo carregamento da dupla camada elétrica, ao mesmo tempo sendo possível a recuperação de parte da energia armazenada durante o processo de adsorção através de um ciclo regenerativo pelo descarregamento da dupla camada elétrica (ZORNITTA et al.; 2022).

O material de eletrodo é um dos fatores que influenciam o desempenho de um sistema de deionização capacitiva, pois sua eficiência depende das propriedades de superfície dos eletrodos, tais como área de superfície, microestrutura e distribuição de poros, grupos funcionais químicos e propriedades de adsorção (PEKALA et al., 1998; GABELICH et al., 2002; YANG et al., 2001).

Materiais de carbono têm sido amplamente empregado por apresentar essas características desejáveis e viabilizados como material de eletrodo de um deionizador capacitivo, pois trata-se de um material com uma estrutura porosa única formada por partículas com dimensões nanométricas interconectadas (3-30 nm) e microporos intersticiais (0,1 nm) (PEKALA et al., 1998; TRAN et al., 2003). Além disso, a elevada condutividade elétrica (10-100 S/cm), alta área de superfície específica (400-100 m²) e distribuição de tamanho de poros fazem deles material de eletrodo para capacitores de dupla camada eletroquímicos e processos eletroadsortivo ideal para a configuração de um sistema de deionização capacitativa.

Aliada a questão ambiental, propõe-se o reaproveitamento do licor negro, um resíduo da indústria de papel e celulose e a sua conversão química por processos sustentáveis para a síntese de um material de carbono sustentável (CS) e avaliá-lo como potencial eletrodo para deionização capacitiva.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um sistema de deionização capacitiva para tratamento de água, utilizando um material de CS que será caracterizado quanto ao seu aspecto morfológico e estrutural e ao seu desempenho para remoção de sais em água.

METODOLOGIA

O licor negro empregado na síntese do material de CS foi fornecido pela Suzano Papel&Celulose (Mogi das Cruzes – SP) e utilizou-se toda a infra-estrutura física do Instituto

Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)- Coordenação e Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT) localizado em São José dos Campos, SP para a realização deste trabalho.

O material de CS foi sintetizado conforme o procedimento descrito por Fonseca et al. (2022). O eletrodo de CS foi confeccionado a partir de uma mistura de 15 mg de CS, 50 µL de nafion (5% wt) e 100 µL de etileno glicol. Estas misturas foram homogeneizadas, utilizou-se uma ponteira de ultrassom com uma potência de 30 W, por 40 minutos para a obtenção de uma pasta homogênea. Depositou-se uma porção de 300 µL desta pasta homogênea em cada face sobre uma placa de grafite (2,0 cm x 4,0 cm) e mantida em estufa de aquecimento (Sanyo Scientific modelo MCO 17 AC) a uma temperatura controlada de 50 °C por 24 horas, em cada face.

O aspecto morfológico do CS sintetizado foi analisado por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização estrutural foi realizada por Espectroscopia de Espalhamento Raman utilizando um laser ($\lambda = 514,6 \text{ nm}$). A porosidade, área de superfície e volume de poro foram analisados por medidas de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K e o método BET (Brunauer-Emmet-Teller) foi usado para calcular a área de superfície específica (SBET) (BRUNAUER et al., 1938) e o método Dubinin-Radushkevich foi utilizado para determinar o volume de microporos (V_{micro}) (DUBININ, 1989). O volume de mesoporos (V_{meso}) foi estimado por V_{0,97} – V_{DTR} e a distribuição de tamanho de poros foi estimada usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (TARAZONA, 1995).

Os processos de interface do eletrodo de CS relacionados a adsorção/dessorção (carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica) foram caracterizados por voltametria cíclica e por análise cronopotenciométrica. Os voltamogramas cílicos foram obtidos em diferentes concentrações de NaCl aplicando uma varredura de potencial de 5 mVs⁻¹ num intervalo de potencial aplicado entre -0,2V a 1,0V e análise cronopotenciométrica foi feita com aplicação de 2 mA de corrente numa faixa de potencial de 0,0V a 1,0V. Com base nos valores de corrente (i), potencial (ΔV) e tempo (t) foi determinada a Capacidade Específica (C_{esp}) para analisar a capacidade de remoção de íons por adsorção, conforme a Equação 1.

$$C_{esp} = \frac{i\Delta t}{\Delta Vm} \quad \text{Equação 1}$$

O desempenho do eletrodo de CS para a remoção de íons foi analisado em função dos parâmetros de análise otimizados e utilizou uma célula de deionização capacitiva construída com base em uma adaptação de um sistema proposto por Zornitta (2015). Os experimentos foram conduzidos mantendo um fluxo contínuo de 35 mL/min da solução de NaCl através da célula de deionização com medidas de condutividade elétrica feitas na saída da célula a cada 60 segundos. A capacidade de remoção total de íons foi calculada conforme a Equação 2, onde C₀ é concentração inicial do sal e C(t) refere-se a concentração do sal após um determinado tempo de análise.

$$R = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad \text{Equação 2}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que o material de CS sintetizado apresenta um aspecto morfológico com a presença de uma grande quantidade de poros distribuídos uniformemente por toda a extensão analisada com dimensões de poros variando de 100 a 300 nm. Como descrito na literatura (referência), material de carbono com essa característica representa potencial condição adsorptiva para remoção de íons.

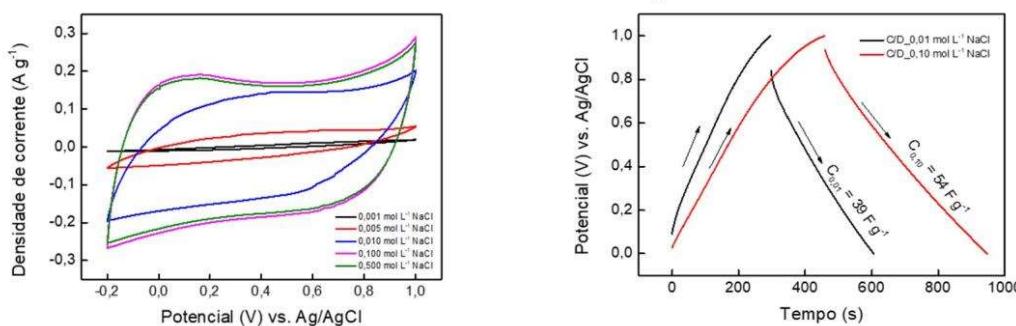
A análise textural por medidas de isotermas de adsorção de N₂ usando o método BET e Dubinin-Radushkevich permitiu avaliar a porosidade, área de superfície e volume de poro.

Os valores de área de superfície BET (S_{BET}), Volume total de poros (V_{total}), Volume micro (V_{micro}) e meso (V_{meso}) de poros correspondentes a 178 m²/g, 0,09 cm³/g, 12% e 88%, respectivamente, revelaram elevada área superficial exposta e volume disponível para adsorção e dessorção de íons, condições que podem contribuir para um melhor desempenho do material para o sistema de deionização capacitativa.

O potencial de aplicação do material de CS como eletrodo em um sistema de deionização depende da capacidade de adsorção/dessorção de íons na interface eletrodo/eletrolito. Essa capacidade se define pela

dupla camada elétrica que se forma com a perturbação da interface. Por análise de voltametria cíclica permite-se obter essas informações através de medidas de corrente resultante dos processos CDCE e DDCE associados com a adsorção/dessorção de íons na interface. A Figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de NaCl, cujos valores foram estabelecidos dentro da faixa de concentração salina que caracteriza o tipo de água como doce e salina analisada. Um perfil de corrente com formato retangular é o que caracteriza um comportamento capacitivo ideal sem contribuição resistiva do sistema. Para soluções com concentrações abaixo de 0,01 mol/L de NaCl fica evidente o aumento da contribuição resistiva devido a perda desse formato, enquanto para concentrações de NaCl acima de 0,1 mol/L, o formato se assemelha a de um capacitor ideal com limite de corrente capacitativa para concentrações de NaCl acima deste valor. Com esses resultados, a faixa de concentração de NaCl para a análise do desempenho do eletrodo para remoção de íons se limitou entre 0,01 a 0,1 mol/L de NaCl.

Figura 1 – (A) Voltamogramas para o eletrodo de CS em diferentes concentrações de NaCl num intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V a 5 mV/s. (B) Curvas cronopotenciométricas do eletrodo de CS registrada em 0,01 e 0,1 mol/L de NaCl para o eletrodo de CS num intervalo de 0,0 V a 1,0 V com aplicação de corrente de 2 mA.



Por meio das curvas cronopotenciométricas, determinou-se a C_{esp} pela Equação 1 e valores de 50 F/g e 39 F/g foram obtidos para 0,01 mol/L e 0,1 mol/L de NaCl, respectivamente. O valor de 50 F/g é maior do que aqueles já obtidos para outros materiais carbonosos estudados como eletrodo de um sistema de deionização capacitiva (FRANCKOWIAK; BEGUIM, 2001).

O desempenho do eletrodo de CS para a remoção de íons analisado sob influência do potencial aplicado e do tempo.

Com aplicação de 1,5 V por 60 minutos, alcançou-se uma eficiência na remoção de íons de 25% utilizando uma solução com 0,1 mol/L de NaCl, cuja eficiência considera-se satisfatório comparando a outros estudos usando material de carbono (ATOUIFI, et al., 2015).

CONCLUSÕES

Conclui-se que partir o reaproveitamento do licor negro, um resíduo proveniente da indústria de papel e celulose, obteve-se a partir de um processamento simples e de baixo custo um material de CS com propriedades em potencial para a confecção de eletrodos para sistemas de deionização capacitativa, evidenciado pelas características interessantes relacionadas a uma alta área de superfície, dimensão de poros micro/mesoporoso boa capacidade específica e desempenho para remoção de íons muito próximos de materiais de carbono já estudados e descritos na literatura. Os resultados incialmente obtidos são promissores e pretende-se dar continuidade ao trabalho com os estudos de outros fatores de influência (modos operacionais e regeneração do eletrodo) sobre o sistema de deionização capacitativa para se aproximar da tecnologia de mercado.

REFERÊNCIAS

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

ATOUFI, H.D.; HASHEMINEJAD, H.; LAMPERT, D.J. (2020) Performance of activated carbon graphite bipolar electrodes on capacitive deionization method for salinity reduction. *Front. Environ. Sci. Eng.* vol. 14, p.99. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1278-1>.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

DUBININ, M.M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon.* vol. 27, n. 3, p. 457-467, 1989.

FRANCKOWIAK, E.; BEGUIM, F. (2001) Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon.* vol. 39, p. 937-950, 2001.

GABELEICH, C.J., TRAN, T.D., SUFFET, I.H.M. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels. *Environ. Sci. Technol.* vol. 36, p. 3010– 3019, 2002.

PEKALA, R.W. et al. (1998). Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. NonCryst Solids*, vol.225, p. 74–80.

TRAN, T.D.; FARMER, J.C.; PEKALA, R.W. (2003). Carbon aerogels and their applications in supercapacitors and electrosorption processes. Disponível em <http://www.vacets.org/vtic97/tdtran.htmS>. Acesso em 26/05/2021.

XU, P.; DREWES, J. E. (2008). Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water Research*, vol. 42, 2605-2617.

ZORNITTA, R.L. et al. (2022) High-Performance Carbon Electrodes Modified with Polyaniline for Stable and Selective Anion Separation. *Separation and Purification Technology*, vol. 290, 190807.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBITI CPS/CNPq pela bolsa concedida A Giovanna Teóphilo da Silva, ao INPE pela infra-estrutura fornecida e ao José Peloja (setor de manufatura – INPE) por confeccionar a célula de deionização usada neste trabalho.