

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Novas Estratégias para Aprimoramento da Eficiência em Deionização
Capacitiva: Simulação Numérica, Estudo de Célula e Aplicação de Campo
Magnético Externo**

Felipe Staciaki da Luz†

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Pereira

† Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS - SP

2025

da Luz, Felipe Staciaki

Novas estratégias para aprimoramento da eficiência em deionização capacitiva: Simulação numérica, estudo de célula e aplicação de campo magnético externo / Felipe Staciaki da Luz -- 2025.
149f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

Banca Examinadora: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo, Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria, Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi, Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho

Bibliografia

1. Deionização capacitiva. 2. Simulação numérica. 3. Efeito Magnetohidrodinâmico. I. da Luz, Felipe Staciaki. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Felipe Staciaki da Luz, realizada em 25/08/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi (UTFPR)

Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho (UFMT)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Dedico este trabalho a meus pais, Luciane e João Carlos, meu irmão,
Guilherme, e minha namorada, Sofia.*

*A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos,
ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o
horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe,
jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para
isso: para que eu não deixe de caminhar.*

Fernando Birri citado por Eduardo Galeano.

Agradecimentos

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil, pelo apoio concedido (processo nº 2021/11630-1), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio por meio da concessão de bolsas de doutorado (processo nº 140868/2021-6), que possibilitaram a realização deste trabalho. Agradeço também à Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pela disponibilização dos espaços e recursos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ernesto Pereira por todas as valiosas lições passadas nesse período. O meu muito obrigado por me ensinar a fazer ciência disruptiva e de qualidade.

Ao Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho, e por ceder espaço do seu laboratório para realização da pesquisa.

Aos meus pais, simplesmente por tudo. Pelo incentivo ao estudo desde criança que me permitiu chegar aqui até hoje e possibilita ir cada vez mais adiante. Agradeço também ao meu irmão por todo apoio e risadas.

À minha namorada, Sofia, por todo amor, carinho e suporte durante todos esses anos. Sem eles, definitivamente não seria possível chegar até aqui.

Aos meus amigos Alex, Bruno, Eryka, Evaldo, Fernanda, Gabriel, Jeyse, Kelvin, Lauren, Raphaella, Roger, Sirlon, Thales e Wesley, o meu muito obrigado. Vocês contribuíram imensamente para a concretização deste trabalho, seja no aspecto técnico-científico, seja pelo apoio e amizade. Alegrias e conquistas só valem a

pena se puderem ser compartilhadas. Meu muito obrigado a todos vocês, sozinho eu não chegaria até aqui.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas		κ	Permeabilidade do meio
ANOVA	Análise de variância	Λ	Eficiência de carga
DIC	Deionização capacitiva	A	Potencial vetorial magnético
FCA	Feltro de carbono ativado	B	Indução magnética (densidade de fluxo magnético)
GCD	Carga e descarga galvanostática	B_r	Vetor de remanência magnética
MEF	Método dos elementos finitos	D	Deslocamento elétrico
SAC	Capacidade de adsorção de sal	E	Vetor do campo elétrico
WR	Água recuperada	F_L	Força de Lorentz
Símbolos		f_L	Densidade de Força de Lorentz
β	Expoente de Bruggeman	$F_{L,down}$	Vetor da força de Lorentz apontando para o sentido contrário ao fluxo de eletrólito
ΔE	Variação de potencial no eletrodo de trabalho na GCD.	$F_{L,up}$	Vetor da força de Lorentz apontado para o mesmo do fluxo de eletrólito
δ_e	Espessura do eletrodo	H	Intensidade do campo magnético
δ_s	Espessura do espaçador	i_l	Corrente do eletrólito (fase líquida)
\dot{V}	Vazão de eletrólito	i_s	Corrente do eletrodo (fase sólida)
\dot{V}_{conc}	Vazão volumétrica da solução concentrada	J_i	Fluxo iônico da espécie i
\dot{V}_{feed}	Vazão volumétrica da solução de alimentação	J	Densidade de corrente total
\dot{V}_{fresh}	Vazão volumétrica da solução diluída	J_e	Densidade de corrente externa
ϵ	Porosidade		
η	Consumo energético específico		

\mathbf{v}	Vetor de velocidade de carga	c_{conc}	Energia livre da solução concentrada
μ	Viscosidade dinâmica do fluido		
μ_0	Permeabilidade do vácuo	C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
μ_{rec}	Permeabilidade relativa do material magnético	c_{feed}	Concentração de sal da solução de entrada
ν	Coefficiente estequimétrico	c_{fresh}	Concentração de sal da solução diluída
ϕ_l	Potencial do eletrólito (fase líquida)	$D_{eff,i}$	Coefficiente de difusão efetivo da espécie i
ϕ_s	Potencial do eletrodo	E_0	Potencial mínimo necessário para eletrossorção
$\phi_{s,bnd}$	Potencial externo aplicado ao eletrodo	E_{cell}	Potencial aplicado a célula
ρ	Densidade da fase sólida	E_{PZC}	Potencial de carga zero
σ_l	Condutividade do eletrólito	G_{feed}	Energia livre da solução de entrada
σ_s	Condutividade elétrica do eletrodo	G_{fresh}	Energia livre da solução diluída
σ_{eff}	Condutividade efetiva do eletrólito no meio poroso	i	Corrente
τ	Tempo de residência	i_d	Corrente de descarga
$c(t)$	Concentração de sal no tempo t	i_f	Corrente faradaica
c_0	Concentração inicial de NaCl	i_{dl}	Corrente capacitiva
c_i	Concentração da espécie i	i_{tot}	Corrente total do eletrodo
C_s	Capacitância específica	k_m	Coefficiente de transferência de massa
c_{Cl^-}	Concentração de Cl^-	L	Comprimento do eletrodo
c_{Na^+}	Concentração de Na^+		
c_{conc}	Concentração de sal da solução concentrada		

m_E	Massa total de material eletroativo	u	Velocidade de escoamento de eletrólito
m_R	Massa de sal removido	$u_{m,i}$	Mobilidade elétrica da espécie i
n	Número de elétrons envolvidos	W	Largura do eletrodo
p	Pressão	Constantes físicas	
q	Carga elétrica	D_i	Coeficiente de difusão da espécie i
Q_m	Termo fonte de massa	D_{Cl^-}	Coeficiente de difusão de Cl^-
R_c	Resistência do circuito	D_{Na^+}	Coeficiente de difusão de Na^+
R_i	Velocidade de eletrossorção	F	Constante de Faraday
S_i	Termo sumidouro	R	Constante universal dos gases
t_d	Tempo de descarga	T	Temperatura
t_e	Tempo de eletrossorção	z_{Cl}	Carga de Cl^-
t_{cycle}	Tempo de duração do ciclo de eletrossorção e dessorção	z_{Na}	Carga de Na^+

Lista de Tabelas

1	Classificação dos corpos d'água de acordo com a sua salinidade.	9
2	Dimensões da célula simulada.	34
3	Parâmetros físico-químicos utilizados no modelo.	39
4	Variáveis e níveis utilizados no planejamento 2^5 utilizado nas simulações iniciais.	40
5	Definição das variáveis e seus níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^5	41
6	Variáveis e níveis empregados no planejamento Box-Behnken.	43
7	Dimensões da célula de deionização.	43
8	Parâmetros empregados na simulação unidimensional.	47
9	Variáveis e níveis empregados no planejamento 2^2 com triplicata no ponto central.	49
10	Resultados do planejamento 2^5 utilizado no estudo inicial de geometria de célula e condições de operação.	57
11	Resultados do planejamento 2^5 utilizado para avaliar o efeito dos diodos iônicos juntamente com as condições de operação da DIC.	61
12	Resultados do planejamento Box-Behnken.	69
13	Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para o planejamento Box-Behnken.	70
14	Análise de variância realizada para validação da regressão para WR.	76

Lista de Figuras

1	Distribuição hídrica do planeta. Fonte: U.S. Geological Survey ¹⁸ e Agência Nacional de Águas. ¹⁷	5
2	Acesso à água potável ao redor do globo. Fonte: Adaptado de Our World in Data. ^{25,26}	7
3	Esquema representativo do funcionamento da destilação multiestágios. Fonte: Adaptado de Ketav Consultant. ³¹	10
4	Esquema representativo do funcionamento da osmose reversa. Fonte: Adaptado de Petrochem. ³⁶	11
5	Demonstração do funcionamento da deionização capacitiva.	13
6	Arquiteturas de células DIC desenvolvidas até o presente momento.	21
7	Esquema representativo do funcionamento de um diodo iônico.	25
8	Geometria bidimensional empregada nas simulações.	34
9	Demonstração da condição de contorno do diodo iônico	38
10	Célula desenvolvida com comprimento de eletrodo ajustável.	42
11	Geometrias unidimensionais empregadas nas simulações do transporte em 1, 2 e 3 camadas de FCA	46
12	Sistema de posicionamento dos ímãs permanentes. (a) visão lateral. (b) visão superior. (c) Ímã de NdFeB N42 (3784 G).	48
13	Esquema representativo da célula de deionização empregada nos estudos com dupla fonte de energia.	49
14	Representação das configurações entre B e E	51
15	Geometria tridimensional empregada para simular os ímãs permanentes (blocos cinzas) e célula de deionização capacitiva.	52
16	Gráfico de Pareto obtido para o planejamento 2 ⁵ empregado nas simulações das condições de geometria e operação. $A = E_{cell}$, $B = \dot{V}$, $C = c_0$, $D = \delta_e$, $E = L$	58

17	Gráfico de Pareto obtido a partir das simulações do planejamento 2^5 para (a) SAC e (b) η , juntamente com as barras de significância determinadas pelo método de Lenth. Apenas os efeitos estatisticamente significativos são apresentados. (ME: erro marginal, SME: erro marginal simultâneo)	63
18	Concentração de sal e SAC simuladas dos experimentos 7, 23, 15 e 31 do planejamento fatorial 2^5 (Tabela 11).	65
19	Resultados da simulação computacional para a distribuição de concentração de Na^+ e Cl^- ao longo de toda a célula de deionização para os Experimentos 16 e 32. ($\delta_e = 0,4\text{mm}$, $E_{cell} = 1,2\text{V}$, $\dot{V} = 10\text{mL min}^{-1}$, $c_0 = 40\text{mmol L}^{-1}$). (a) Exp. 32: A cor representa a concentração de Na^+ ; as setas indicam os vetores de fluxo total de Na^+ . (b) Exp. 32: A cor representa a concentração de Cl^- ; as setas indicam os vetores de fluxo total de Cl^- . (c) Exp. 16: A cor representa a concentração de Na^+ ; as setas indicam os vetores de fluxo total de Na^+ . (d) Exp. 16: A cor representa a concentração de Cl^- ; as setas indicam os vetores de fluxo total de Cl^-	66
20	Resultados de simulação para a magnitude do fluxo difusional de Na^+ para o (a) exp 32 e (b) exp 16.	67
21	Voltamograma (a) e curva de carga e descarga galvanostática (b) obtidos para o eletrodo de FCA.	68
22	Gráfico de pareto (a) e relação entre os valores preditos e observados para a SAC no planejamento Box-Behnken. $A = L =$ comprimento do eletrodo, $B = \epsilon$ porosidade e $C = u =$ velocidade de escoamento de eletrólito.	70

23	Superfícies de resposta da SAC em função de L (A) e ϵ (B).	71
24	Superfícies de resposta da SAC em função de L (A) e u (C).	73
25	Superfícies de resposta da SAC em função de ϵ (B) e u (C).	75
26	Gráfico de pareto obtido a partir do planejamento Box-Behnken para WR.	76
27	Recuperação de água em função do comprimento do eletrodo (A) e porosidade (B).	77
28	Diagrama de Nyquist obtido para as três configurações de porosidade.	78
29	Diagrama Nyquist da admitância obtido para as três configurações de porosidade	79
30	Diagrama de Bode para 1 camada de FCA.	80
31	Diagrama de Bode para 2 camadas de FCA.	81
32	Diagrama de Bode para 3 camadas de FCA.	82
33	Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 1 camada de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).	83
34	Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 2 camadas de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).	84
35	Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 3 camadas de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).	84
36	Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 1, 2 e 3 camadas de FCA (célula sem eletrólito).	85

37	Perfis de concentração ao longo da espessura do eletrodo de feltro de carbono ativado (1 camada) em diferentes tempos de simulação. A extremidade direita da coordenada corresponde à interface eletrodo/solução, enquanto a extremidade esquerda representa a região mais interna do eletrodo.	86
38	Evolução temporal simulada da concentração na interface eletrodo/eletrólito (linha contínua) e sua derivada temporal (linha tracejada).	86
39	Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 5 μm . A extremidade direita da coordenada corresponde à interface eletrodo/solução, enquanto a extremidade esquerda representa a região mais interna do eletrodo.	87
40	Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 10 μm	87
41	Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 20 μm	88
42	Evolução temporal simulada da concentração na interface eletrodo/eletrólito (linha contínua) e sua derivada temporal (linha tracejada).	88
43	Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 5 μm	89
44	Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 10 μm	90

45	Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de 20 μm	91
46	Intensidade do campo magnético ao longo da direção axial do ímã.	92
47	Intensidade do campo magnético obtida com sonda Hall transversal na direção (a) vertical e (b) horizontal.	93
48	Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento 2^2 para a SAC. A = configuração do campo magnético. B = Vazão do eletrólito.	94
49	Superfície de resposta obtida para a SAC em função da configuração entre campo magnético e elétrico e vazão de eletrólito.	95
50	Linhas de campo e intensidade do campo magnético (H / G) simulada para o interior do sistema de posicionamento de ímãs permanentes.	96
51	Resultados de simulação dos vetores e intensidade da força de Lorentz no interior da célula para as configurações (a) paralela e (b) antiparalela	96
52	Resultados de simulação dos vetores e intensidade da força de Lorentz no interior da célula para as configurações (a) perpendicular - up e (b) perpendicular - down	97
53	Simulação da força de arraste resultante no interior da célula de DIC nas diferentes condições de vazão testadas.	99
54	Valores de SAC obtidos para todas as configurações de campo magnético e vazão de eletrólito.	100
55	Largura de meia altura observada para o experimento sem campo magnético e com a configuração perpendicular down	101
56	Interior da célula.	123
57	Vista frontal	124
58	Vista lateral.	124

59	Interior da célula.	125
60	1	126
61	2	126

Resumo

NOVAS ESTRATÉGIAS PARA APRIMORAMENTO DA EFICIÊNCIA EM DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA: SIMULAÇÃO NUMÉRICA, ESTUDO DE CÉLULA E APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO. A deionização capacitiva (DIC) tem se destacado como uma tecnologia eletroquímica promissora para dessalinização, devido ao seu baixo consumo energético, design simples e potencial de integração com fontes de energia renovável. No entanto, sua escalabilidade e desempenho ainda são limitados por desafios como a saturação dos eletrodos, repulsão de co-íons e cinética lenta de adsorção. Esta tese apresenta uma abordagem integrada para aprimorar o desempenho da DIC por meio do desenvolvimento de novas configurações de célula, avaliação experimental e simulações multifísicas. Um foco particular foi dado à aplicação de diodos iônicos e campos magnéticos como ferramentas para intensificar a remoção de íons e melhorar a continuidade do processo. Diodos iônicos foram implementados para promover o fluxo iônico direcional e mitigar a saturação dos eletrodos, resultando em aumentos significativos na capacidade de adsorção de sal (SAC) e na eficiência do sistema. O efeito de parâmetros dimensionais e operacionais foi investigado sistematicamente, revelando complexas interações que governam a transferência de massa e a eficiência energética. Além disso, este trabalho explorou a DIC assistida pelo efeito magnetohidrodinâmico, onde a aplicação de um campo magnético em conjunto com o campo elétrico induziu movimentos convectivos por meio da força de Lorentz, intensificando o transporte de íons e acelerando a cinética de adsorção. Resultados experimentais, apoiados por simulações numéricas demonstraram que a aplicação do campo magnético acelera o processo de eletrossorção e aumenta a quantidade de íons removida da água. Os resultados apresentados neste estudo fornecem contribuições importantes para a compreensão dos fenômenos físicos que regem a

DIC e propõem estratégias eficazes para o avanço da tecnologia em direção a sistemas de dessalinização sustentáveis, especialmente para o tratamento de águas salobras.

Palavras chave: dessalinização eletroquímica, método dos elementos finitos, diodos iônicos, efeito magnetohidrodinâmico.

Abstract

NEW STRATEGIES FOR ENHANCING THE EFFICIENCY OF CAPACITIVE DEIONIZATION: NUMERICAL SIMULATION, CELL STUDY, AND APPLICATION OF AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD. Capacitive deionization (CDI) has emerged as a promising electrochemical technology for desalination due to its low energy consumption, simple design, and potential for integration with renewable energy sources. However, its scalability and performance are still limited by challenges such as electrode saturation, co-ion repulsion, and slow adsorption kinetics. This thesis presents an integrated approach to enhance CDI performance through the development of new cell configurations, experimental evaluation, and multiphysics simulations. Particular focus was given to the application of ionic diodes and magnetic fields as tools to intensify ion removal and improve process continuity. Ionic diodes were implemented to promote directional ion flow and mitigate electrode saturation, resulting in significant increases in salt adsorption capacity (SAC) and overall system efficiency. The effect of dimensional and operational parameters was systematically investigated, revealing complex interactions governing mass transfer and energy efficiency. Furthermore, this work explored magnetohydrodynamic-assisted CDI, where the application of a magnetic field in conjunction with the electric field induced convective motion via the Lorentz force, intensifying ion transport and accelerating adsorption kinetics. Experimental results, supported by numerical simulations, demonstrated that the application of a magnetic field accelerates the electrosorption process and increases the amount of ions removed from water. The findings presented in this study provide important contributions to the understanding of the physical phenomena governing CDI and propose effective strategies to advance the technology toward sustainable desalination systems, particularly for brackish water treatment.

Keywords: electrochemical desalination, finite element method, ionic diodes, magnetohydrodynamic effect.

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	4
3	Revisão bibliográfica	5
3.1	Água	5
3.2	Tecnologias de dessalinização	7
3.3	Deionização capacitiva	12
3.3.1	Materiais de eletrodo	15
3.3.2	Arquiteturas de célula	19
3.4	Diodos iônicos	23
3.5	Método dos elementos finitos	26
3.6	Efeito magnetohidrodinâmico	29
4	Metodologia	33
4.1	Modelo multifísico 2D - Simulações iniciais e deionização capaci- tiva combinada com diodos iônicos	33
4.1.1	Geometria	33
4.1.2	Fluidodinâmica	34
4.1.3	Distribuição de corrente	35
4.1.4	Adsorção e transporte iônico	37
4.1.5	Condição de contorno do diodo iônico	38

4.1.6	Parâmetros físico-químicos do modelo	38
4.1.7	Método de simulação	39
4.1.8	Parâmetros de desempenho	41
4.2	Estudo de célula de deionização capacitiva	41
4.3	Caracterizações eletroquímicas	44
4.4	Simulação numérica do transporte nos eletrodos	45
4.5	Deionização capacitiva assistida por campo magnético	47
4.5.1	Aparato e condições experimentais	48
4.5.2	Medição da intensidade de campo	50
4.5.3	Modelo multifísico 3D - Fluidodinâmica e eletromagnetismo	51
4.5.4	Distribuição de corrente	52
4.5.5	Campo magnético	53
4.5.6	Fluidodinâmica	55
5	Resultados e discussões	56
5.1	Simulações iniciais	56
5.2	Deionização capacitiva combinada com diodos iônicos	60
5.3	Estudo de célula de deionização	67
5.3.1	Caracterizações eletroquímicas do eletrodo de FCA	67
5.3.2	Resultados do planejamento estatístico	68
5.3.3	Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica e elétrica	77
5.3.4	Simulação do transporte difusional no eletrodo	85
5.4	Deionização capacitiva assistida por campo magnético	91

5.4.1	Caracterização do sistema de posicionamento de ímãs	91
5.4.2	Performance de deionização e análise de forças	92
6	Conclusões	101
	Referências	104
A	Apêndice	122
A.1	Célula de deionização com comprimento ajustável	122
A.2	Célula de deionização utilizada nos ensaios com campo magnético .	123
A.3	Célula Swagelok - Caracterizações eletroquímicas	124

1 Introdução

A água é um recurso essencial para a vida, e apesar de cerca de 70% do planeta ser coberto por esse recurso vital, efetivamente apenas 0,03% de toda água do mundo está disponível para o consumo. A escassez de fontes naturais e acessíveis de água potável somada à crescente demanda global por esse recurso tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para a dessalinização.¹ Tecnologias como osmose reversa e destilação multiestágios já são amplamente aplicadas para este fim, mas ainda sofrem com um alto custo de operação e consumo energético, e num cenário de transição energética é necessário que essas tecnologias operem com alta eficiência energética a fim de serem alimentadas por fontes renováveis como energia solar e eólica.²⁻⁴ Neste contexto, a deionização capacitiva (DIC) surge como uma promissora alternativa para a dessalinização, principalmente tratando-se de águas salobras com salinidade de até 10000 mg L⁻¹.^{5,6} A DIC se destaca pelo seu baixo consumo energético, design simples e operação a baixa pressão.^{1,7} Além disso, a DIC apresenta relevância socioeconômica devido ao seu menor custo operacional e à possibilidade de integração com fontes renováveis. Dessa forma, essa tecnologia pode ser implementada em regiões remotas e com escassez hídrica, ampliando o acesso a água potável para comunidades em situação de vulnerabilidade. O processo funciona pela adsorção eletrostática dos íons em solução na dupla camada elétrica de eletrodos porosos sob a ação de um campo elétrico, funcionando de forma análoga a um supercapacitor eletroquímico.^{1,8}

Contudo, a DIC sofre com alguns desafios que limitam a sua aplicação industrial em larga escala e a dessalinização de águas com maior salinidade. Essa tecnologia possui eficiência reduzida em soluções salinas muito concentradas (como a água do mar), e a saturação dos eletrodos durante a eletrossorção faz com que seja necessário interromper o processo de dessalinização para regenerar a

superfície dos eletrodos.⁴ Além disso, esse sistema sofre também com a perda de eficiência decorrente da repulsão de co-íons. Esses fatores tornam o desempenho da DIC fortemente dependente da configuração de célula, materiais empregados e condições operacionais, o que dificulta a sua escalabilidade.^{1,9,10}

Convencionalmente, utilizam-se eletrodos à base de materiais de carbono na DIC, mas estes não apresentam uma capacidade de adsorção de sal (SAC) suficiente, em muitos casos, para viabilizar sua aplicação comercial. Na última década, muitos materiais foram desenvolvidos para tentar controlar esse problema, e já foram reportados diversos eletrodos com SAC elevada (> 20 mg/g). No entanto, muitos desses materiais apresentam baixa estabilidade ou uma cinética de eletrosorção e/ou dessorção muito lenta, o que inviabiliza a sua aplicação em sistemas reais.^{4,11,12} Além dos materiais empregados, o design de célula possui papel crucial no processo de deionização e é responsável por grande parte da eficiência energética e de remoção iônica da DIC.^{13,14} Além disso, estratégias que utilizam dupla fonte de energia como, por exemplo, a aplicação de campo magnético em conjunto com campo elétrico também podem aprimorar a dessalinização significativamente e viabilizar a sua aplicação em larga escala e em águas com maior teor salino.^{15,16}

Diante disso, nesta tese foi realizado um estudo integrado que combina simulação numérica, estudo da geometria da célula e a aplicação. Também foram avaliados como parâmetros dimensionais da célula e de operação desempenham um papel complexo e importante na performance de remoção de íons, sendo possível observar que há um equilíbrio entre condições estruturais e de operação que governa os processos de transferência de massa e afeta significativamente a eficiência de dessalinização. Este sistema combinado com diodos iônicos foi avaliado a fim de aumentar a capacidade de remoção de sal e também viabilizar uma operação contínua de deionização. Diodos iônicos são capazes de restringir o fluxo de íons em um sentido preferencial, o que permite expulsar o excesso de

íons presente na superfície do eletrodo, evitando a sua saturação e aumentando a eficiência de remoção iônica. Também foi avaliado como parâmetros dimensionais da célula e de operação desempenham um papel complexo e importante na performance de remoção de íons, sendo possível observar que há um balanço entre condições estruturais e de operação que governa os processos de transferência de massa e afeta significativamente a eficiência de dessalinização. Além disso, esse trabalho explora os efeitos do campo magnético sobre eletrossorção e transferência de massa. A aplicação de um campo magnético em conjunto com o elétrico gera uma força de Lorentz sobre os íons em solução que leva a um transporte convectivo, o qual pode facilitar a chegada dos íons até a superfície do eletrodo. Verificaram-se ainda indícios de que a aplicação do campo magnético acelera o processo de eletrossorção.

Este trabalho adotou uma abordagem combinada com medidas experimentais e simulações CFD para fundamentar os resultados obtidos. As descobertas deste trabalho fornecem *insights* importantes para o estudo da deionização capacitiva, mostrando as complexas interações que afetam a performance de deionização e propondo soluções para o desenvolvimento de novas tecnologias de dessalinização mais eficientes e sustentáveis.

2 Objetivos

O objetivo geral dessa tese foi avaliar novas estratégias para aprimorar o desempenho da deionização capacitiva. Para isso, propôs-se uma abordagem integrada combinando simulações multifísicas, experimentação e aplicação de dupla fonte de energia. Desse modo, teve-se como objetivos específicos dessa tese:

- Desenvolver um modelo multifísico para avaliar a dinâmica do processo de deionização e a sua relação com o design de célula e condições operacionais;
- Empregar planejamentos estatísticos para avaliar variáveis com maior influência na performance de dessalinização e a interação entre elas, bem como determinar condições experimentais otimizadas;
- Investigar a combinação de diodos iônicos com deionização capacitiva por simulações multifísicas, a fim de avaliar uma nova configuração para dessalinização eletroquímica;
- Avaliar experimentalmente o efeito de parâmetros operacionais e estruturais da célula de deionização capacitiva e o seu efeito sobre a performance de dessalinização;
- Investigar o efeito do campo magnético na dinâmica de remoção de íons em deionização capacitiva, visando o aprimoramento dos processos de transferência de massa.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Água

O planeta Terra possui um imenso volume de 1,386 bilhões de km³ de água que cobre 71% da sua superfície. A maior parte desse volume é composta por água salgada (97%). Apenas 3% correspondem a água doce e a maior parte dessa quantidade está congelada ou se encontra em fontes subterrâneas e lençóis freáticos. O restante se distribui entre rios, lagos, atmosfera, seres vivos e outros (Figura 1). Como resultado dessa distribuição desigual, apenas 0,03% de toda a água do planeta está efetivamente disponível para consumo humano e usos diretos, uma vez que a maior parte da água doce está inacessível, pois se encontra retida em geleiras, calotas polares ou em aquíferos subterrâneos de difícil acesso.^{17, 18}

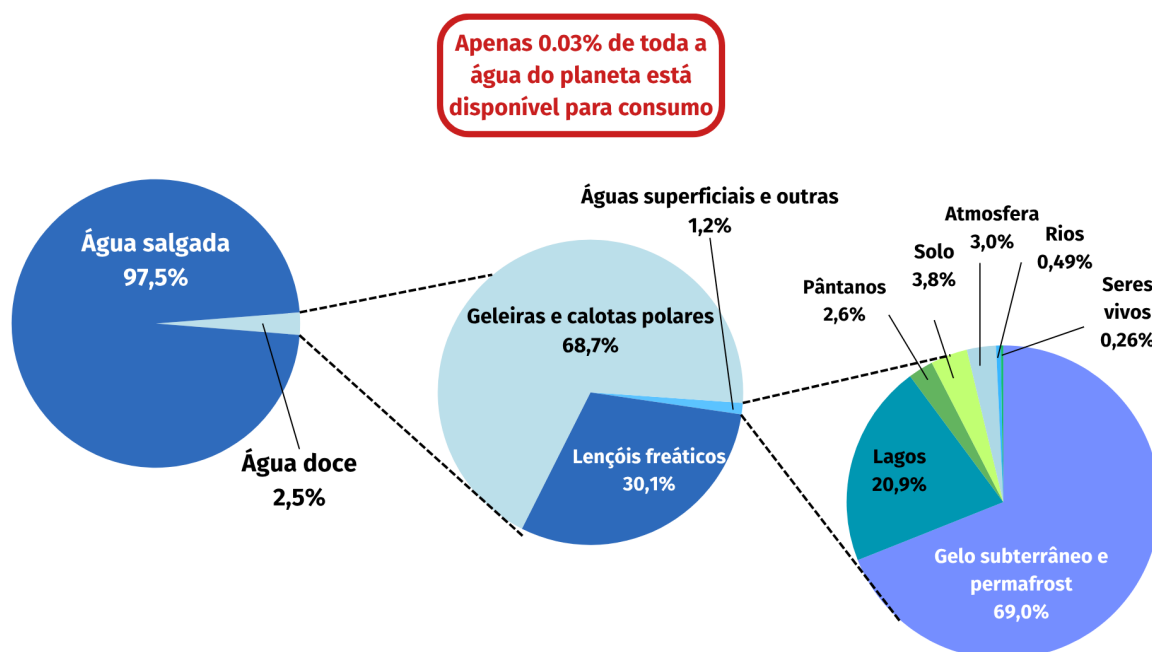


Figura 1: Distribuição hídrica do planeta. Fonte: U.S. Geological Survey¹⁸ e Agência Nacional de Águas.¹⁷

Além do baixo volume de água disponível, a distribuição geográfica também é desigual. A maior parte da água está concentrada em regiões tropicais e com alto índice de chuvas, enquanto que regiões áridas e semiáridas sofrem

severamente com a quantidade limitada de água. Aliado a isso, o crescimento exponencial da população mundial torna cada vez mais complexo o desafio de disponibilizar este recurso que é considerado pela Organização das Nações Unidas um direito básico universal. A ação antropogênica tem também precarizado cada vez mais o acesso à água potável, principalmente para as parcelas da população mais pobre do globo. A intensa exploração e poluição do ambiente agrava ainda mais essa situação, que somada às mudanças climáticas compõe um dos maiores desafios a serem encarados pela humanidade no século XXI. A intensa atividade industrial e agrícola tem provocado a contaminação de muitos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, como no caso do Aquífero Guarani. Por exemplo, rios urbanos na zona de recarga do aquífero Guarani em Lages (RS) exibem níveis elevados de metais pesados como Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, evidenciando a influência de efluentes industriais e urbanos.¹⁹ Em áreas como Brotas (SP), o uso intensivo de pesticidas e monoculturas em solos arenosos tem gerado alta vulnerabilidade — cerca de 64% da região apresenta alto risco de contaminação, com potencial impacto direto na qualidade das águas subterrâneas.²⁰ Além disso, em países como o Brasil, onde há uma intensa atividade agrícola, gasta-se uma grande parcela da água disponível em sistemas de irrigação.^{21,22} Estima-se que hoje cerca de metade da população mundial não tem acesso a água de qualidade apropriada para consumo em decorrência da distribuição geográfica, poluição ambiental e mudanças climáticas.^{23,24} A escassez de água potável é um fator que agrava ainda mais as desigualdades socioeconômicas de um país e degrada as condições de vida humana. Na Figura 2 é possível visualizar o acesso mundial à água potável e o número de mortes atribuídas ao consumo de água não apropriada. Fica evidente que os países mais afetados são os países do chamado sul global e o acesso a água de qualidade é restrito em todos os continentes do planeta.

Nesse cenário dramático, o desenvolvimento de tecnologias para obtenção de água potável é essencial para garantir qualidade de vida a toda a popu-

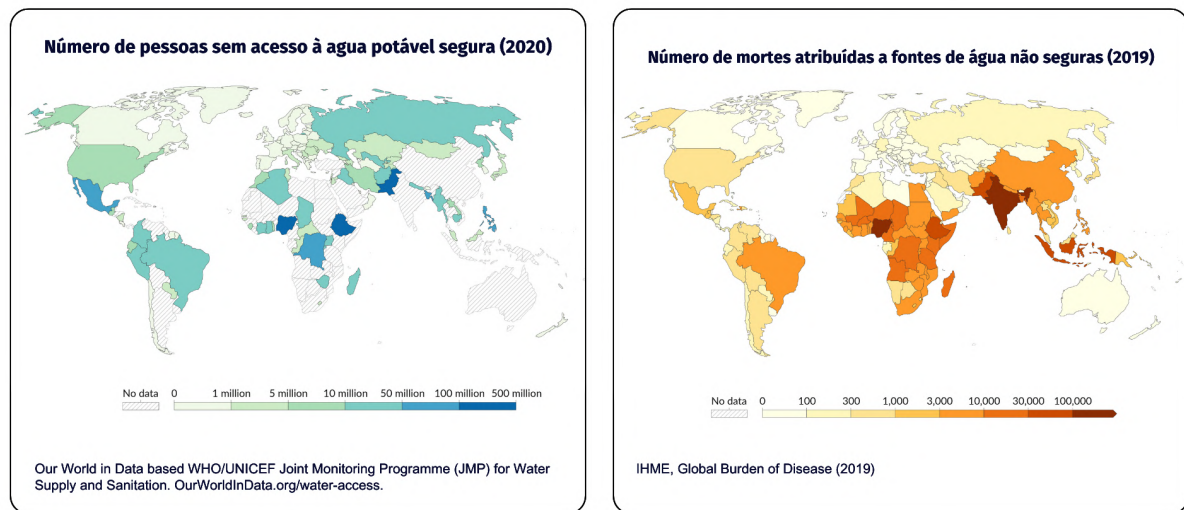


Figura 2: Acesso à água potável ao redor do globo. Fonte: Adaptado de Our World in Data.^{25,26}

lação e reduzir a desigualdade social gerada pela falta de acesso a esse recurso. Neste sentido, as tecnologias de dessalinização possuem um papel fundamental para converter o enorme recurso hídrico não aproveitado em água potável. Adicionalmente, o cenário global requer o desenvolvimento de tecnologias que não sejam apenas eficientes, mas também sustentáveis. Neste sentido, um desafio para as ciências e engenharias hoje é o aprimoramento das tecnologias disponíveis, visando a redução do seu custo e consumo energético, acoplando os sistemas de dessalinização a fontes de energias renováveis, como solar ou eólica.

3.2 Tecnologias de dessalinização

Remover íons da água é um processo desafiador do ponto de vista termodinâmico, pois ocorre no sentido da diminuição da entropia do sistema. Desse modo, independentemente da tecnologia, esse processo sempre requer um *input* de energia. Na dessalinização, a água de alimentação é separada em duas correntes de produto: uma diluída e outra concentrada.²⁷ Essa relação pode ser expressa

matematicamente como

$$\dot{V}_{feed} = \dot{V}_{fresh} + \dot{V}_{conc} \quad (1)$$

e

$$c_{feed} \dot{V}_{feed} = c_{fresh} \dot{V}_{fresh} + c_{conc} \dot{V}_{conc}, \quad (2)$$

onde c_{feed} , c_{fresh} e c_{conc} são as concentrações de sal da água de alimentação, diluída e concentrada, respectivamente; e \dot{V}_{feed} , \dot{V}_{fresh} e \dot{V}_{conc} , as vazões volumétricas correspondentes. O número de mols de sal em cada corrente é dado por

$$n_i = c_i \dot{V}_i. \quad (3)$$

A descrição da energia livre mínima requerida da performance de dessalinização é definida como

$$\Delta G = \left(n_{fresh} RT \ln \frac{c_{fresh}}{c^\circ} + n_{conc} RT \ln \frac{c_{conc}}{c^\circ} \right) - n_{feed} RT \ln \frac{c_{feed}}{c^\circ}, \quad (4)$$

sendo c° a concentração de referência (1 mol L⁻¹). Esse valor representa o limite termodinâmico da dessalinização, isto é, a energia mínima necessária para remover íons em solução.

Entretanto, em sistemas reais, a energia efetivamente consumida é muito superior a ΔG , devido a perdas associadas à polarização de concentração, resistências ôhmicas e irreversibilidades do processo. Por esse motivo, o foco das pesquisas em tecnologias de dessalinização é reduzir ao máximo a diferença entre o *input* energético real e ΔG , por meio do design de materiais e da engenharia do processo.²⁷

A dessalinização representa uma tecnologia essencial para atender à problemática da escassez de água. Nos últimos anos, diferentes tecnologias de dessalinização foram desenvolvidas que podem ser caracterizadas em três grupos principais: térmicas, de membrana e eletroquímicas.^{28,29} Os corpos d'água são classificados em três categorias de acordo com a sua salinidade pela Resolução nº

357/2005 do CONAMA (Tabela 1). A melhor tecnologia de dessalinização varia de acordo com o perfil do corpo d'água. As tecnologias eletroquímicas apresentam uma boa performance de remoção iônica em águas salobras, enquanto que em águas salinas, a osmose reversa se apresenta como tecnologia mais eficiente. Não há, portanto, uma tecnologia que se aplique universalmente a todos os perfis de corpos d'água.

Tabela 1: Classificação dos corpos d'água de acordo com a sua salinidade.

Tipo de água	Salinidade (mg/L)
Água doce	< 500
Água salobra	500 - 30000
Água salina	> 30000

Fonte: CONAMA³⁰

Os processos térmicos funcionam por meio do aquecimento da água salgada gerando vapor, que é posteriormente condensado, separando a água dos íons em solução, e a energia térmica pode ser proveniente de fontes como solar, geotérmica ou nucleares.²⁸ Um exemplo desse grupo é a destilação multiestágios (MSF) (Figura 3), na qual a água do mar aquecida é introduzida em câmaras de pressão cujas dimensões são progressivamente menores, onde ocorre evaporação instantânea e subsequente condensação.²⁸ As plantas MSF são frequentemente integradas a usinas de energia e apresentam impacto ambiental significativamente maior do que a osmose reversa (RO), além de demandarem uma área física muito maior, com uma razão de entrada de água do mar para produção de água doce de 8 a 10 vezes, contra cerca de 3 vezes para a RO.²⁹

As tecnologias de membrana utilizam membranas semipermeáveis para separar fisicamente os sais dissolvidos e são amplamente adotadas devido à sua eficiência. A RO é a tecnologia mais utilizada comercialmente por sua eficiência em dessalinização de água do mar, utilizando membranas de película fina. Contudo, frente à deionização capacitiva, o seu consumo energético é mais ele-

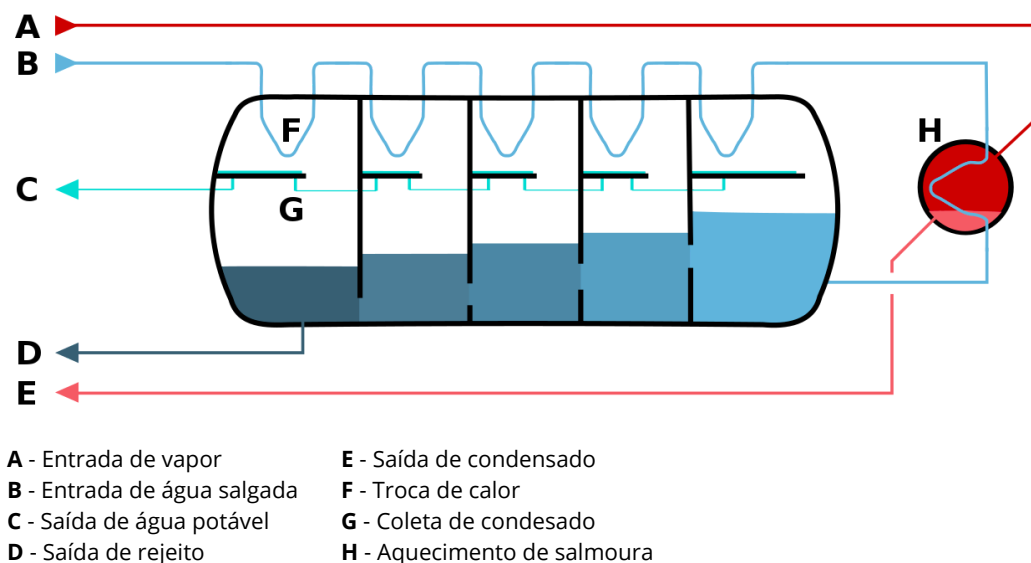


Figura 3: Esquema representativo do funcionamento da destilação multiestágios. Fonte: Adaptado de Ketav Consultant.³¹

vado para águas salobras.^{28,32} O processo ocorre por meio de aplicação de uma pressão externa, com exigência mínima de energia em torno de $0,77 \text{ kWh/m}^3$, podendo ser reduzida a $0,46\text{--}0,65 \text{ kWh/m}^3$ quando há recuperação de energia.^{29,33} Apesar disso, a incrustação de sais, alto custo de membranas e demandas energéticas decorrentes da aplicação de pressão são grandes desafios dessa tecnologia para redução de custo.^{29,34} Outra tecnologia de membrana é a Eletrodialise (ED), onde um campo elétrico é aplicado promovendo a eletrólise da água na superfície dos eletrodos, e o posicionamento de membranas seletivas entre os eletrodos permite a separação de íons. A ED é especialmente eficiente em águas salobras e na recuperação de nutrientes, com consumo energético variando de $0,84$ a $2,5 \text{ kWh/m}^3$, embora também enfrente problemas como incrustação, degradação e custo das membranas e acúmulo de íons.^{28,33,35}

A deionização capacitiva (DIC), por sua vez, é uma tecnologia eletroquímica que emprega eletrossorção em eletrodos porosos, sendo a mais eficiente na dessalinização de águas salobras, com consumo energético entre $0,1$ e $0,4 \text{ kWh/m}^3$ — inferior ao de sistemas de membrana. A utilização de membranas seletivas na DIC trouxe um aprimoramento expressivo nessa tecnologia devido à

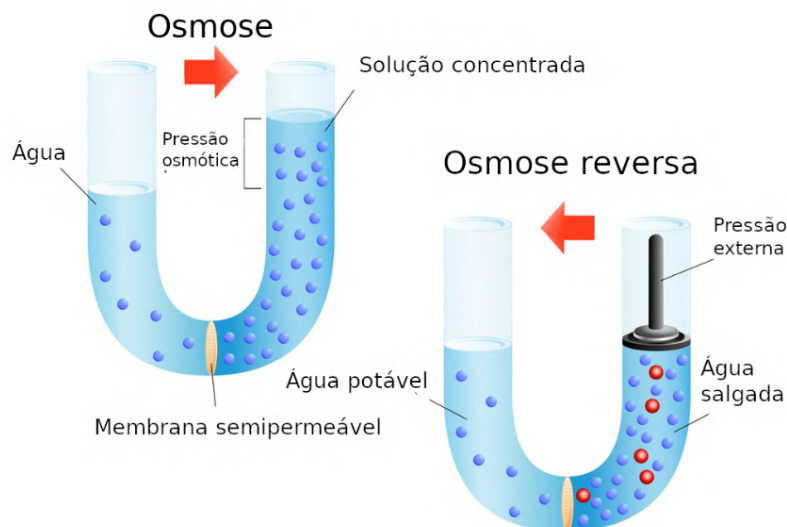


Figura 4: Esquema representativo do funcionamento da osmose reversa. Fonte: Adaptado de Petrochem.³⁶

mitigação da repulsão de co-íons nessa configuração.³³ Contudo, a escalabilidade ainda é um desafio, uma vez que plantas piloto consomem até 70% mais energia do que em escala de bancada. Uma variante da DIC é a deionização capacitiva por eletrodo de fluxo (DICF), a qual se mostra eficaz sem membranas de troca iônica, mantendo baixo consumo de energia mesmo com variações na concentração da água de alimentação.³⁴

Recentemente, a integração de diferentes tecnologias de dessalinização também tem sido avaliada, a qual tem se mostrado eficaz na otimização da obtenção de água potável, redução do consumo energético e aumento da quantidade de água recuperada. A alimentação por energias renováveis, como solar e eólica, também tem sido explorada para substituir fontes não renováveis. Um exemplo é uma planta de dessalinização de osmose reversa alimentada por energia solar e alimentada por energia fotovoltaica e eólica, que produz até 9000 L/dia de água doce com consumo de 5 kWh/m³.³³

A salmoura gerada em todas as tecnologias de dessalinização é um desafio a ser enfrentado também. Estratégias de descarga líquida zero ou mínima, que recuperam a água residual e convertem sais em subprodutos úteis, vêm

ganhando espaço para redução da quantidade de rejeito e maior recuperação de água.³⁵ Uma dessas estratégias que tem se mostrado promissora é a produção de compostos como carbonato de sódio, bicarbonato e ácido clorídrico, a qual permite agregar valor a esse resíduo. A integração da eletrodialise seletiva (SED) e da eletrodialise com membrana bipolar (BMED) também se mostrou eficaz na captura de gás carbônico e no tratamento da salmoura.^{37,38}

Em suma, embora não exista uma tecnologia de dessalinização universalmente ideal, a seleção criteriosa e a combinação estratégica de diferentes métodos, apoiadas por avanços em materiais e integração energética, permitem que as usinas de dessalinização se tornem mais eficientes, sustentáveis e adaptáveis às realidades regionais.

3.3 Deionização capacitiva

A deionização capacitiva é uma tecnologia eletroquímica utilizada na remoção de íons da água por meio da eletrossorção utilizando eletrodos porosos polarizados.^{27,39} O seu funcionamento é análogo a um supercapacitor eletroquímico e, nesse processo, os eletrodos são carregados por meio da aplicação de um potencial externo, promovendo a eletrossorção do íon na dupla camada elétrica do eletrodo de carga oposta (Figura 5). Usualmente, aplica-se um potencial igual ou inferior a 1,4 V durante a etapa de carregamento e, em seguida, o campo elétrico é suspenso ou a voltagem é invertida, e os íons adsorvidos são desorvidos da dupla camada, regenerando a superfície do eletrodo.^{27,39} A DIC tem ganhado destaque nos últimos anos devido à sua capacidade de dessalinizar facilmente águas salobras com baixo consumo energético. Além disso, são utilizados materiais de baixo custo como eletrodos.²⁷ A eletrossorção surgiu visando à substituição das técnicas de adsorção tradicionais, impulsionada pelo desenvolvimento de eletrodos porosos com alta área superficial. Sua versatilidade permite sua aplicação para além da dessalinização, sendo possível empregá-la na remoção de metais pesados,

nutrientes e compostos orgânicos de águas residuais.³⁹⁻⁴¹

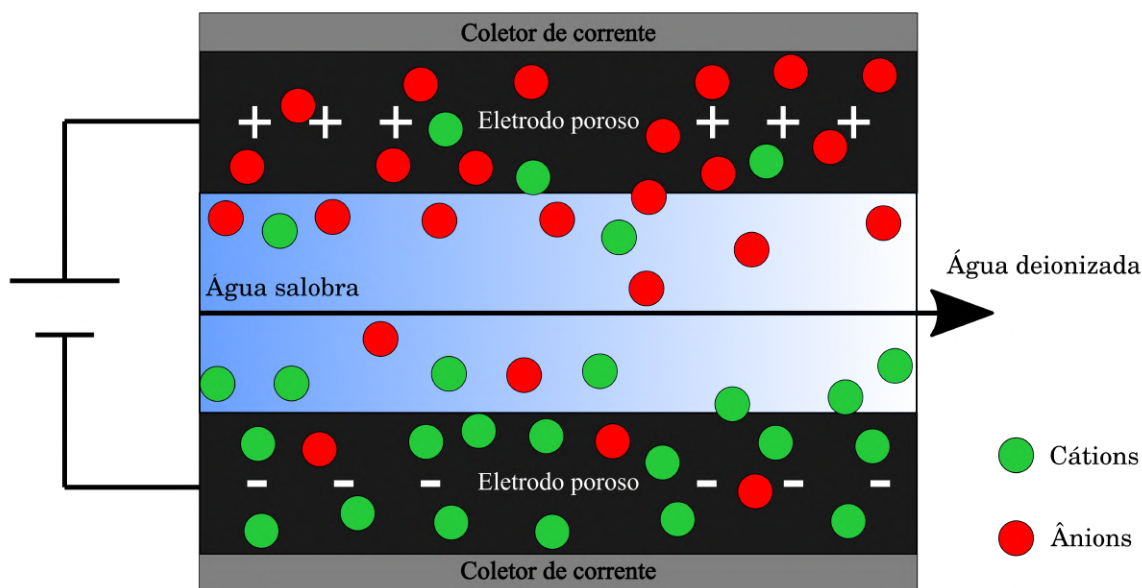


Figura 5: Demonstração do funcionamento da deionização capacitiva.

O primeiro relato do que hoje é chamado de deionização capacitiva foi publicado por Blair e Murphy em 1960, sob o nome de "desmineralização eletroquímica da água".⁴² Arnold et al. realizaram estudos de dessalinização utilizando eletrodos de carbono com superfícies modificadas.⁴³ Mais tarde, Murphy e Caudle propuseram o primeiro modelo matemático para descrever o processo de desmineralização operando em fluxo.⁴⁴ Houve um período de menor atividade no desenvolvimento da tecnologia entre o final dos anos 1970 e meados dos anos 2000.²⁷ No entanto, a CDI ganhou atração global de cientistas na última década, levando a um aumento enorme no número de trabalhos de pesquisa. Avanços significativos foram observados tanto na deionização capacitiva quanto na eletrossorção, com o desenvolvimento de diversos materiais de eletrodos.^{39,45} Nos últimos anos, pesquisadores têm focado cada vez mais em desenvolvimentos que podem levar a CDI da escala de laboratório para aplicações práticas, buscando um nicho no competitivo mercado de tratamento de água.⁴⁵

O processo físico-químico que governa a DIC é a eletrossorção de

íons nos microporos do eletrodo mediante a uma diferença de potencial aplicada que os mantém retidos na dupla camada elétrica do eletrodo por interações eletrostáticas.⁴⁶ O sistema de DIC pode ser analisado sob diferentes perspectivas de modelagem. Modelos como o modelo de Donnan modificado (mD) são mais abrangentes para simular a estrutura da dupla camada e o acúmulo de carga na superfície do eletrodo poroso, especialmente em microporos onde ocorre forte sobreposição da dupla camada.^{27,46-48} Já os métodos baseados em isotermas incluem o modelo dinâmico de Langmuir (DL), o qual descreve como o estado de saturação do eletrodo varia de acordo com a concentração de sal na solução de entrada. Nesse modelo, assume-se que a eletrossorção e dessorção ocorrem simultaneamente, sendo que a velocidade de adsorção é limitada pela quantidade de sítios de adsorção disponíveis.⁴⁹ Outra abordagem é a utilização de modelos de circuito equivalente que descrevem o sistema em termos de componentes resistivos e capacitivos. O modelo de capacitor eletrolítico, por exemplo, integra a modelagem de baterias e conceitos-chave da CDI, oferecendo maior estabilidade e capacidade de simular fugas de corrente e soluções multi-iônicas em geometrias bidimensionais.^{14,50} O modelo mD possui a descrição mais completa da eletrossorção de íons em meio poroso e ainda correlaciona os parâmetros de concentração com os parâmetros elétricos do sistema. Contudo, a sua complexidade limita sua aplicação para avaliar a distribuição espacial de concentração, a qual é de grande importância quando se estudam geometrias e configurações de célula.

A tecnologia de deionização capacitiva oferece uma série de vantagens que a tornam uma alternativa para a dessalinização de água salobra. Em termos de sustentabilidade e economia, trata-se de uma técnica com custos reduzidos, menor consumo de energia, capacidade de renovar os eletrodos de forma fácil e também permite a recuperação parcial de energia durante a etapa de regeneração dos eletrodos (descarga).^{39,51} No que diz respeito à versatilidade de aplicação, embora seja principalmente conhecida pela dessalinização, a DIC é efi-

caz na remoção de uma ampla gama de poluentes, incluindo metais pesados (como Fe, Cu, Ni e Pb), nutrientes (NO_3^- e PO_4^{3-}) e compostos orgânicos de águas residuais.³⁹⁻⁴¹ Além disso, a remoção seletiva é possível devido à personalização dos materiais dos eletrodos e à capacidade de combinar com membranas de troca iônica, o que tem demonstrado capacidade inerente para a remoção particular de poluentes específicos, considerados uma séria ameaça ao meio ambiente.

Embora apresente diversas vantagens em relação às demais tecnologias, a DIC enfrenta alguns desafios que precisam ser superados para sua ampla adoção industrial. O principal desafio encarado é a sua limitação pela concentração de sal, devido à rápida saturação da dupla camada dos eletrodos em meios muito concentrados e efeito mais acentuado da repulsão de co-íons. Além disso, a incrustação e a degradação dos eletrodos são questões que podem comprometer a eficácia da DIC, exigindo mais pesquisas para operações viáveis utilizando amostras reais.^{39,52,53} As reações faradaicas indesejadas, embora possam ter efeitos positivos, também representam um desafio ao contribuírem para a deterioração do eletrodo, a formação de subprodutos e a perda de energia, fazendo com que estratégias para mitigar esses efeitos sejam cruciais.^{27,54} Por fim, a estabilidade a longo prazo dos eletrodos e a otimização de parâmetros para sistemas DIC são aspectos que ainda precisam ser mais explorados, sendo essencial que a tecnologia tenha boa adaptabilidade a diversas matrizes de água para garantir um tratamento eficaz.^{41,53}

3.3.1 Materiais de eletrodo

Os materiais de eletrodo são a chave do processo de remoção iônica e as suas propriedades são essenciais para ditar o desempenho da DIC.⁵⁵ Essa aplicação requer que os materiais possuam elevada área superficial, estabilidade eletroquímica, alta condutividade e baixo custo.⁵⁶ Os materiais de eletrodo utilizados em CDI podem ser classificados como: capacitivos, pseudocapacitivos e

faradaicos. Os materiais à base de carbono são amplamente utilizados, pois atendem a maior parte dos critérios mencionados anteriormente para um eletrodo de DIC.⁵⁶ Exemplos desses materiais são: carvão ativado, aerogel de carbono, carbonos mesoporosos, nanotubos de carbono, grafeno, fibras e tecidos de carbono. Adicionalmente, propriedades como a resistência à corrosão e a origem muitas vezes derivada de biomassa, fizeram com que essa classe obtivesse grande relevância dentro da DIC.⁵⁷ Por outro lado, a baixa capacidade de armazenamento de carga e reações de oxidação indesejadas em decorrência dos grupos funcionais oxigenados presentes na sua superfície são alguns dos desafios que emergem durante a sua utilização. Além disso, alguns tipos de carvão ativado podem ter baixa hidrofobicidade, enquanto que o grafeno está sujeito à aglomeração das folhas bidimensionais por interações do tipo $\pi - \pi$, o que reduz a área de superfície e o controle do tamanho dos poros, limitando a adsorção de sal.⁵⁶⁻⁵⁹

Óxidos metálicos como o dióxido de manganês (MnO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3), enquadram-se como eletrodos faradaicos para a DIC e seu mecanismo de remoção iônica se dá por meio de reações redox na superfície e/ou processos de intercalação na estrutura cristalina. Esses materiais apresentam uma SAC mais elevada em comparação aos eletrodos capacitivos, uma vez que a sua capacidade de remover íons não é delimitada apenas pela área superficial.^{55-57,59,60} Outras vantagens incluem alta capacidade, elevada densidade de energia e resposta faradaica reversível, especialmente quando utilizadas em compósitos com carbono, o que pode melhorar a mobilidade e a taxa de remoção de íons.⁵⁷ Entretanto, o grande gargalo para a utilização desses eletrodos é a estabilidade eletroquímica. A maior parte desses materiais apresenta uma baixa estabilidade nas faixas de potencial comuns em DIC (0,8 V - 1,4 V), o que, além de prejudicar severamente a remoção de íons ao longo dos ciclos, também pode levar à lixiviação do material do eletrodo.^{55,57}

Outra classe de materiais relativamente recente, MXenes, também

mostrou potencial de aplicação em DIC devido à sua alta condutividade elétrica, boa hidrofiliabilidade, pseudocapacitância e vias de transporte acessíveis.^{55,56} MXenes foram testados como eletrodos simétricos ou combinados com carbono, nanotubos de carbono, grafeno; inorgânicos, nanotubos de carbono, grafeno; MoS₂ MnO₂ Fe₃O₄ CoFe-LDH, TiN e polímeros, quitosana, polipirrol, politilina, fibras bacterianas de celulose; e seus derivados, TiO₂ / Ti₃C₂.^{55,56,60,61} MXenes têm alta capacidade, eliminam o efeito de expulsão de co-íons e apresentam alta remoção de sal; no entanto, a oxidação em ambientes aquosos, a autoaglomeração, a escala de produção limitada e o alto custo de síntese dificultam o uso.^{55,56}

Os materiais à base de polímeros, classificados como pseudocapacitivos, também foram investigados na DIN como eletrodos, separadores ou revestimentos. Os polímeros do polipirrol, polianilina, quitosana e poli(álcool vinílico)(PVA) apresentam alta condutividade elétrica, propriedades de superfície ajustáveis, incluindo seletividade iônica, maior capacidade de adsorção de íons, boa estabilidade mecânica e, no caso de materiais de base biológica, sustentabilidade ambiental.^{57,59,62-64} No entanto, alguns possíveis problemas incluem a baixa estabilidade cíclica no caso do PPy, estabilidade mecânica e solubilidade em outros casos, por exemplo, PANI, bem como a geração durante a preparação e operação da substância alvo e, por conseguinte, a poluição secundária, menor estabilidade térmica e capacidade de adsorção como comparado a materiais inorgânicos.^{56,57,62,65,66}

Outra classe de materiais que removem íons por processos de intercalação e reações redox são as estruturas organometálicas (MOFs) e os análogos de azul da Prússia (PBAs). Ambas combinam aglomerados metálicos e ligantes orgânicos, resultando em corpos rígidos e cristalinos com alta área superficial e porosidade.^{56,58} As MOFs também apresentam baixa prioridade para coordenação com íons metálicos, enquanto os PBAs atuam como eletrodos eficientes para deionização capacitiva híbrida, possuindo uma estrutura cristalina de fácil forma-

ção e propriedades multifuncionais e de dupla pseudocapacitância, que permitem a rápida remoção de salinidade.^{58,67,68} As MOFs, contudo, muitas vezes carecem de robustez química e condutividade elétrica, enquanto as PBAs podem se tornar condutivas tanto por aglomeração quanto eletronicamente.^{67,68}

Apesar de a capacidade de adsorção de sal (SAC) ser um importante parâmetro para avaliar materiais de eletrodo para DIC, altos valores de SAC por si só podem não ser suficientes para fundamentar a utilização de determinados materiais. Por exemplo, um eletrodo com uma SAC elevada (> 20 mg/g), mas que possui uma eletrossorção e/ou dessorção lenta não é aplicável em DIC, dado que longos ciclos de operação acarretam em aumento do volume de rejeito gerado e consumo energético. Assim, a cinética do processo é também fundamental no desempenho da DIC, já que taxas rápidas de difusão e transporte iônico são essenciais para alcançar altas taxas de dessalinização sem comprometer a eficiência energética do sistema.⁶⁹ A otimização da distribuição dos tamanhos de poros (microporos, mesoporos e macroporos) é extremamente importante. Os macroporos atuam como reservatórios de íons e canais de fluxo, enquanto os mesoporos ajudam no transporte, e os microporos são os principais locais de armazenamento de íons, graças ao seu maior contato superficial e à sobreposição da camada dupla elétrica.^{57,70} A espessura dos eletrodos também tem um impacto direto na cinética do processo, com eletrodos mais finos geralmente permitindo uma difusão mais rápida.⁷¹ A estabilidade dos eletrodos é crucial para garantir o desempenho e a durabilidade dos dispositivos DIC em aplicações em larga escala. A oxidação de materiais como os MXenes em ambientes aquosos e sob alta voltagem é uma preocupação significativa. Outros desafios incluem a degradação do ânodo de carbono em sistemas DIC convencionais e o risco de lixiviação de íons metálicos a partir de materiais faradaicos, fatores que afetam tanto a vida útil dos eletrodos quanto a qualidade da água tratada.⁵⁷ Estratégias como a formação de compósitos e a engenharia de superfície são utilizadas para enfrentar esses problemas e melhorar

a robustez estrutural e química dos materiais.^{37,60}

Para uma aplicação em larga escala, surgem alguns desafios adicionais, como o alto custo e a complexidade de preparar certos materiais, além da imaturidade das tecnologias de recuperação e reciclagem. A maior parte das pesquisas com DIC ainda está no estágio de laboratório, e há uma necessidade urgente de desenvolver métodos de síntese mais simples, eficientes e mais acessíveis. Além disso, a falta de padronização nas métricas e nas condições experimentais entre os diferentes estudos dificulta uma comparação precisa do desempenho dos materiais. Essa padronização é fundamental para impulsionar o avanço e a comercialização da tecnologia CDI.^{56,57}

3.3.2 Arquiteturas de célula

Várias configurações de células foram apresentadas em estudos sobre deionização capacitiva com o objetivo de aprimorar o desempenho, cada qual exibindo atributos, benefícios e limitações singulares.^{6,57,72} A Figura 6 apresenta algumas das arquiteturas de célula desenvolvidas até hoje. A estrutura da célula exerce uma influência essencial na otimização do uso de energia, na eficácia da corrente elétrica e na recuperação energética.⁶

A arquitetura mais tradicional é a *flow-by*, a qual utiliza dois eletrodos porosos lado a lado, com um material isolante entre eles, permitindo que a água flua tangencialmente aos eletrodos.^{13,72,73} O sistema funciona em ciclos, ora capturando íons, ora regenerando a superfície do eletrodo (invertendo ou desligando a voltagem).⁴ Entre suas vantagens, destacam-se a simplicidade e o custo reduzido, o baixo consumo de energia, a baixa pressão operacional e a facilidade de operação e manutenção, além do potencial de recuperação de energia durante a descarga.^{4,73} Contudo, a interrupção da operação para regenerar os eletrodos limita a eficiência para aplicações em larga escala.⁷² A saturação dos eletrodos exige uma etapa de dessorção, onde a célula de deionização está inativa, o que

resulta em redução na eficiência energética e aumento da perda de água.^{4,74}

A DIC com membrana (MDIC) representa um aprimoramento da arquitetura *flow-by*, adicionando uma membrana seletiva a ânions em frente ao anodo e uma membrana seletiva a cátions em frente ao catodo.^{6,72} Essas membranas permitem o transporte seletivo de íons para o eletrodo correspondente e reduzem as correntes parasitas. Além disso, a membrana seletiva impede que o co-íon seja repellido do eletrodo, o que ajuda a manter a eletroneutralidade nos macroporos, aprimorando a remoção iônica.⁷³ Essa configuração, portanto, reduz as perdas energéticas, aumentando a eficiência de carga e reduzindo o consumo de energia específico. Ainda assim, essa configuração mantém a operação intermitente e apresenta maior complexidade e custo devido à adição das IEMs.⁴

Uma inovação da DIC foi a utilização de eletrodos de fluxo (DICF), que consistem numa pasta de carbono em solução que é bombeada em um canal na célula.^{4,75} A principal inovação desta configuração é a operação contínua, pois os eletrodos fluem pela célula promovendo a eletrossorção e são regenerados em um compartimento separado. Desse modo, a célula opera continuamente removendo íons da água. A célula normalmente possui dois compartimentos para os eletrodos de fluxo e um para o fluxo de água.^{6,57} As principais vantagens dessa configuração são: a eliminação da saturação dos eletrodos e a possibilidade de recuperação de energia pela mistura de fluxos da pasta na regeneração e potencial para deionizar águas de maior salinidade.^{4,6,75} Essa arquitetura também permite a recuperação de nutrientes e remoção seletiva de contaminantes, além de demonstrar potencial de escalabilidade com aumento da área de membrana e empilhamento de células.^{4,75} Entretanto, apresenta desvantagens significativas como a necessidade de energia adicional para bombeamento da pasta, entupimento de canais, estabilidade da pasta, maior complexidade operacional, travessia de água pelas membranas, distribuição de fluxo irregular, baixa condutividade devido à rede descontínua de partículas de carbono e custo mais elevado.^{4,6,74,75}

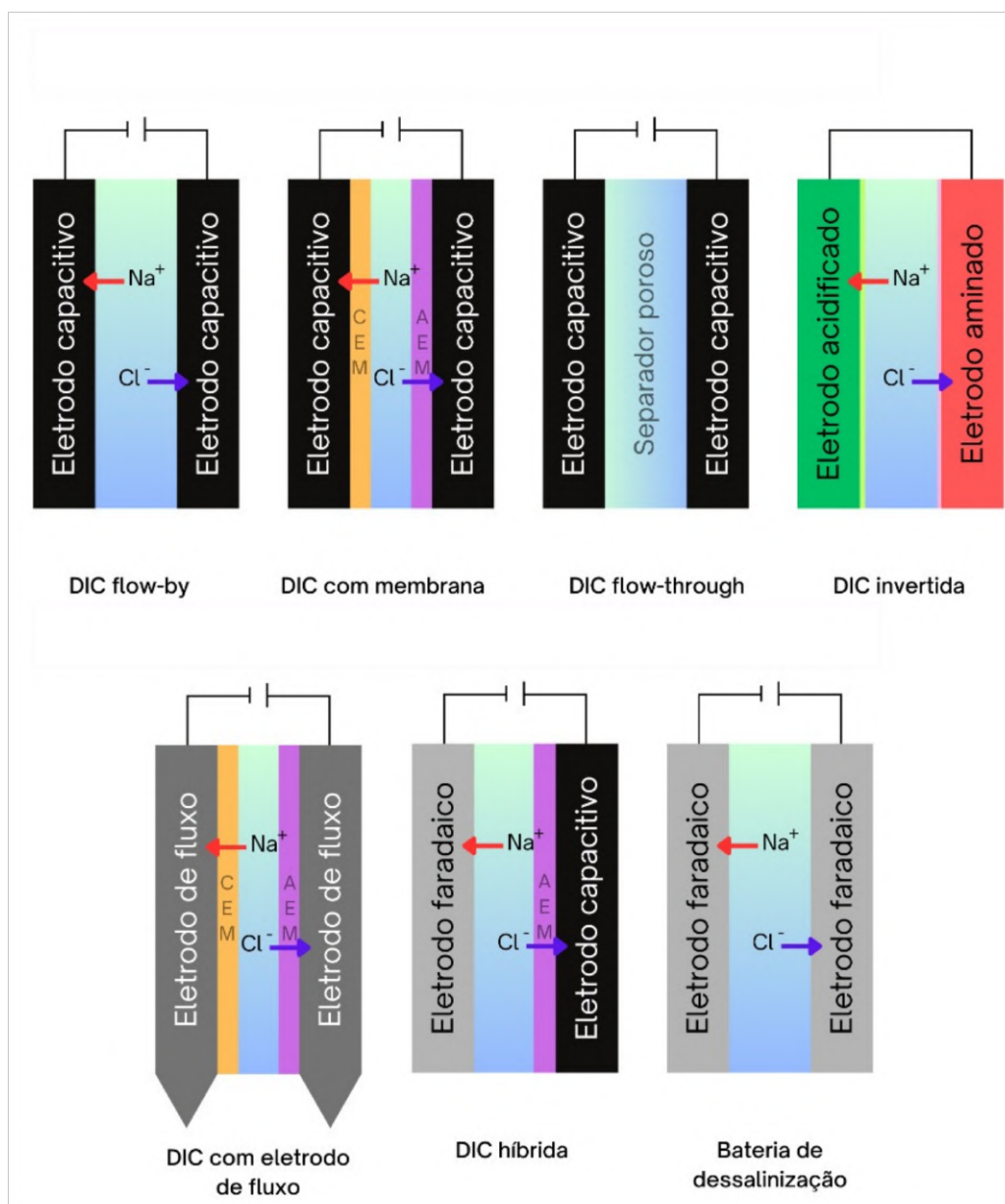


Figura 6: Arquiteturas de células DIC desenvolvidas até o presente momento.

Outra arquitetura relatada na literatura é a DIC híbrida, a qual combina eletrodos capacitivos, geralmente de carbono, com eletrodos faradaicos. Essa junção possibilita uma capacidade de remoção de íons maior, permitindo tratar águas com maior salinidade e otimizando a eficiência da carga, podendo, às vezes, dispensar a utilização de membranas de troca iônica, principalmente ao usar materiais como os PBAs.^{4,6} Em contrapartida, os eletrodos faradaicos estão suscetíveis a aglomeração, alteração da sua estrutura, aumento de volume e baixa estabilidade eletroquímica, o que é um desafio significativo a ser superado. Entre os

materiais mais usados estão óxidos de manganês, PBAs, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, LiMn_2O_4 , V_2O_5 e carbono derivado de celulose bacteriana (BC).^{6,57,73,76}

A DIC invertida (DIC-i) é uma configuração que não foi tão explorada quanto as demais e consiste em uma configuração de célula *flow-by*, onde a formação da dupla camada elétrica e a adsorção de íons ocorrem sem a aplicação de voltagem externa. Os eletrodos utilizados nesse sistema possuem uma série de grupos funcionais em sua superfície que lhe conferem uma carga e adsorvem os íons de carga oposta. Já a dessorção de íons é feita pela aplicação de uma voltagem que repele os íons retidos na superfície do eletrodo. A principal vantagem dessa arquitetura está na possibilidade de uma longa vida útil, além da redução do consumo energético, uma vez que não há a necessidade de fornecimento externo de energia durante a adsorção.^{6,73}

Outra importante arquitetura de DIC é a *flow through*, onde a água flui justamente através dos eletrodos porosos.¹³ A principal vantagem da *flow through* é o aprimoramento do transporte iônico, redução da dispersão, aumento da eficiência energética e aceleração na cinética de deionização, podendo atingir taxas de dessalinização 4 a 10 vezes superiores em relação à arquitetura *flow by*.^{13,77} Contudo, os tempos de residência nessa arquitetura são muito curtos, o que implica em uma redução significativa na SAC desse sistema.^{6,13} A célula de fluxo de percolação (PFC) é uma possível solução para esses desafios, pois combina características de um sistema *flow by* e *flow through* em um único dispositivo. Nessa configuração, a água flui perpendicularmente ao campo elétrico, como na arquitetura *flow-by*, mas o eletrólito percola através dos eletrodos, semelhante ao *flow-through*.¹³ Essa configuração contorna o problema do tempo de residência, proporcionando um aumento na dessalinização de até 170%, com transferência de massa mais eficiente, além de melhor cinética de dessorção.¹³

A escolha da arquitetura da célula e das propriedades dos materiais do eletrodo, como porosidade e química de superfície, são aspectos intimamente

relacionados e que influenciam fortemente o desempenho da DIC.⁶ O projeto hidráulico e a distribuição uniforme do fluxo também são essenciais para garantir eficiência.¹³ O escalonamento da tecnologia DIC, embora promissor, continua sendo um desafio, com a maioria dos dispositivos ainda limitada em capacidade de tratamento. Estratégias como o empilhamento de unidades e a conexão paralela de módulos estão sendo exploradas para aumentar a capacidade de processamento.⁷⁵ Adicionalmente, técnicas de fabricação aditiva, como a impressão 3D, vêm sendo investigadas para permitir o desenvolvimento de células complexas e de custo reduzido.⁴

3.4 Diodos iônicos

Diodos iônicos são dispositivos eletroquímicos capazes de converter sinais de corrente alternada (AC) em corrente contínua (DC) por meio do transporte de íons.^{78,79} Diferente dos retificadores eletrônicos, que permitem o fluxo de elétrons em um sentido e bloqueiam no sentido contrário, os diodos iônicos promovem o fluxo seletivo de cátions ou ânions, o que possibilita o bombeamento unidirecional dessas espécies.^{78,79} O esquema representativo do funcionamento de um diodo iônico está apresentado na Figura 7. O conceito de diodo iônico tem sido recentemente explorado na literatura em contextos como interfaces de gel, nanoporos, canais, sistemas micro/nanofluídicos e microfuros funcionalizados de forma assimétrica com ionômeros.⁷⁸

Duas características são essenciais para o funcionamento destes diodos: assimetria estrutural do sistema (como o uso de nanocones, a aplicação desigual de ionômeros ou ajustes na superfície) e mudanças na sua composição e resistividade quando uma tensão é aplicada. Em estado estacionário, um diodo iônico tem funcionamento análogo a um resistor cuja a resistência muda em função da tensão aplicada, fazendo com que ocorra uma redistribuição interna da espécies carregadas em solução.⁷⁹ Seu mecanismo consiste em permitir o fluxo de íons em

apenas uma direção, bloqueando o fluxo de contra-íons, o que permite transformar energia elétrica em energia eletroquímica.^{78,80} A polarização por concentração é o fator chave por trás desse comportamento e, quando usada em mecanismos que não são simétricos e são ativados por corrente alternada, ajuda a diminuir as perdas causadas pela eletrólise nos eletrodos que fazem o sistema funcionar.⁷⁸

Uma das abordagens utilizadas envolve o uso de microfuros funcionais, que geralmente são feitos com filmes de ionômeros assimétricos aplicados sobre substratos inertes, como Teflon ou PET.^{78,80-82} Nesses dispositivos, a retificação da corrente iônica acontece através do acúmulo ou da depleção de íons dentro do próprio furo, dependendo da direção do campo elétrico aplicado.^{78,81,82} O microfuro funciona como um gargalo para o transporte de íons, controlando se o diodo está aberto ou fechado, ou seja, se está conduzindo ou não, de acordo com sua condutividade.⁷⁸ Diversos materiais têm sido estudados na fabricação desses dispositivos, buscando otimizar seu desempenho e funcionalidades. O Nafion[®] é um ionômero condutor de cátions que possui canais sulfonados de 1 a 4 nm, permitindo o transporte seletivo de cátions. Já o Sustainion[®] conduz ânions, e os polímeros de microporosidade intrínseca, como o PIM-EA-TB, podem apresentar comportamento tanto aniônico quanto catiônico, dependendo do pH.^{78,79} O óxido de grafeno (GO) também tem sido utilizado, operando com um mecanismo de retificação baseado na depleção e no acúmulo de íons. Outros materiais que entram nessa lista incluem o Aquivion — um ionômero perfluorado com alta densidade de carga —, o SPPO (Poli(fenileno-óxido) sulfonado), que é uma opção mais econômica e apresenta bom desempenho em soluções com alta força iônica, além de estruturas mais complexas como MOFs, materiais celulósicos, filmes de nanosheets de TiO₂ e agregados de bacteriófagos M13.^{80,82}

As aplicações dos diodos iônicos abrangem diversas áreas, sendo a dessalinização eletroquímica uma delas. Sistemas compostos por um diodo catiônico e outro aniônico podem promover a separação simultânea de cátions e ânions,

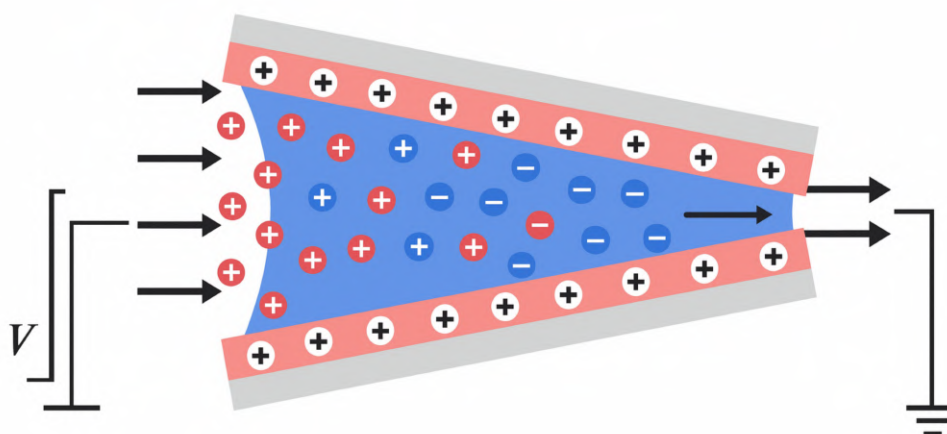


Figura 7: Esquema representativo do funcionamento de um diodo iônico.

dessalinizando um compartimento enquanto concentram sal em outro.^{79,82} O acionamento por corrente alternada minimiza a eletrólise nos eletrodos e dispensa o uso de chaves externas ou bombas.⁷⁸ No entanto, o desempenho ainda é limitado em soluções salinas mais concentradas, exigindo avanços em materiais e design. Comparados à deionização capacitiva (DIC), os diodos atuam ativamente no transporte unidirecional de íons, ao invés de promover sua adsorção em eletrodos porosos. A integração entre CDI e diodos iônicos pode representar uma estratégia promissora para melhorar a eficiência dos sistemas de dessalinização.

Apesar dos avanços, há ainda diversos desafios no desenvolvimento desses dispositivos. A compreensão dos mecanismos intrínsecos ao diodo, como a voltagem de corte e a resistência interna, ainda é limitada.⁸³ A rigidez de certos materiais utilizados na confecção dos diodos restringe sua aplicação em dispositivos eletrônicos, enquanto materiais menos rígidos, como géis, tendem a apresentar baixa retificação de corrente e condutividade.⁸³ Além disso, a alta resistência de interface entre materiais assimétricos compromete o desempenho, sendo necessário o uso de camadas intermediárias ou materiais compatíveis para mitigação.⁸³ A fabricação dos microcanais iônicos também representa um gargalo tecnológico,

mas técnicas como a impressão 3D pavimentam caminhos para miniaturização e produção em larga escala.^{79,83} Diodos baseados em SPPO têm demonstrado estabilidade mesmo em meios de alta força iônica, uma característica importante para aplicações em dessalinização de água.^{78,80} Além disso, a robustez desses dispositivos em meios aquosos, temperatura ou radiação representa uma vantagem em relação aos seus equivalentes eletrônicos, frequentemente mais sensíveis.⁸³

O futuro dos diodos iônicos está ancorado no desenvolvimento de novos materiais, no aprimoramento de seus mecanismos de operação e na superação de desafios relacionados à integração e miniaturização. Seu papel central em iontrônica, aliado à capacidade de interface com sistemas biológicos, os posiciona como elementos-chave na próxima geração de dispositivos de detecção, conversão de energia e bioeletrônicos.⁸⁴ Além disso, esses dispositivos têm grande potencial no contexto de dessalinização eletroquímica, visto que o seu direcionamento preferencial de íons pode ser muito útil em processos de deionização capacitiva com o objetivo de evitar a saturação de eletrodos e possibilitar operação contínua.

3.5 Método dos elementos finitos

O método dos elementos finitos (MEF) é uma técnica numérica amplamente empregada na resolução de equações diferenciais parciais (EDPs) que regem diversos fenômenos físicos, incluindo sistemas eletroquímicos complexos.⁸⁵ O funcionamento do MEF baseia-se na divisão do domínio contínuo de interesse em subdomínios discretos e interconectados, denominados elementos finitos.⁸⁶ Essa abordagem é análoga à decomposição de um sistema complexo em partes menores e mais manejáveis, possibilitando uma solução mais eficiente.^{86,87} Em cada elemento, assume-se uma solução aproximada para as variáveis de interesse, geralmente por meio de funções polinomiais escolhidas para garantir a continuidade entre os elementos.⁸⁷ A junção dessas soluções locais fornece uma aproximação global que satisfaz as condições do problema como um todo. Esse

processo é denominado discretização e transforma o problema contínuo em um sistema de equações algébricas, cuja solução é obtida numericamente nos nós que conectam os elementos.^{86,87} Após a inserção das condições de contorno, resolve-se o sistema linear resultante para encontrar a solução final.

Um dos pontos fortes do MEF é a sua capacidade de fornecer soluções dentro de uma tolerância de erro pré-definida.⁸⁸ Para regiões com singularidades de contorno como bordas de eletrodos em contato com isolantes, onde ocorrem descontinuidades na solução ou em suas derivadas, são utilizadas técnicas de refinamento de malha adaptativo, que concentram mais elementos onde o erro é maior, otimizando recursos computacionais.^{86,88} Esse refinamento pode ocorrer por meio da redução do tamanho dos elementos, aumento do grau do polinômio de aproximação ou combinando ambas as estratégias.^{86,87} A convergência do MEF para a solução exata é garantida, em sistemas lineares, pelo Teorema de Lax, segundo o qual a consistência e estabilidade implicam em convergência. No contexto do MEF, a consistência está relacionada à propriedade de interpolação das funções de forma, enquanto a estabilidade está ligada à coercividade da forma bilinear associada ao problema variacional.^{86,87} Em outras palavras, se as funções representam adequadamente a solução exata (consistência) e o problema variacional for bem condicionado (estabilidade), então a solução numérica se aproximará da solução real à medida que a malha for refinada.

Em simulações eletroquímicas, o MEF modela o volume do eletrólito e o corpo dos eletrodos como meios condutores, tratando a superfície dos eletrodos, onde ocorrem as reações, como uma condição de contorno não linear especial. A vantagem dessa abordagem é que os processos de reação são considerados como uma "caixa preta", sem a necessidade de modelar detalhadamente o transporte de massa dentro do eletrodo, o que simplifica significativamente a complexidade computacional.⁸⁵

As equações fundamentais para simulações eletroquímicas no MEF

incluem a equação de Nernst-Planck, que descreve o transporte de íons por convecção, difusão e migração; a condição de eletroneutralidade, que substitui a equação de Poisson quando se trabalha com escalas superiores à da dupla camada elétrica (tipicamente entre 1 e 10 nm), simplificando o modelo ao evitar o cálculo explícito do campo elétrico; e a equação de Laplace, derivada de condições de equilíbrio e composição uniforme do eletrólito, frequentemente usada em modelos simplificados, onde descreve o campo elétrico e a densidade de corrente por meio da lei de Ohm.^{89,90} Nesses casos, a conservação de carga é automaticamente satisfeita pela imposição da eletroneutralidade.⁸⁹

As condições de contorno são elementos cruciais na modelagem eletroquímica pelo MEF. Elas descrevem a cinética das reações na interface eletrodo/solução e, frequentemente, são não lineares, como no caso da equação de Butler-Volmer.⁸⁵ A densidade de corrente depende do sobrepotencial e da composição da solução, sendo fundamental a imposição de perfis experimentais da curva corrente-potencial (I-V) para representar adequadamente o comportamento do eletrodo. Superfícies podem ser definidas como isolantes (fluxo de corrente nulo) ou podem ser impostas tensões específicas, dependendo da configuração experimental.⁹¹

Entre as principais vantagens do MEF está sua capacidade de lidar com geometrias complexas e configurações com múltiplos eletrodos, algo indispensável em dispositivos práticos.^{89,92} O método fornece distribuições detalhadas de variáveis espaço-temporais, como potencial, corrente e concentração, permitindo a investigação de fenômenos cuja a avaliação experimental é muito complexa ou inviável.⁹³

Entretanto, o método também apresenta desafios computacionais importantes, como no caso de EDPs com forte não-linearidade e condições de contorno complexas, onde a solução do problema não converge ou acarreta em um custo computacional elevado.⁹² Além disso, a formulação padrão, conhecida

como Standard Galerkin Finite Element Method (SGFEM), pode sofrer com oscilações numéricas espúrias em situações dominadas por convecção.^{88,92} Para contornar essas instabilidades, recorre-se a técnicas de estabilização, como o método de difusão por streamline (SDFEM), frequentemente derivado de estratégias multiescala, e que podem ser incorporadas aos esquemas numéricos existentes com relativa facilidade.^{88,92} Outro desafio relevante é o tratamento de singularidades de contorno, particularmente em bordas de eletrodos, onde ocorrem aumentos artificiais na densidade de corrente (efeito de borda). Nessas regiões, técnicas de refinamento adaptativo são essenciais para representar adequadamente os gradientes acentuados.⁸⁸ Em sistemas como o CDI, a formação de gradientes de concentração acentuados pode causar instabilidades severas na simulação, impossibilitando a solução numérica do problema.⁹⁴ Estratégias para mitigar esse problema incluem o início da simulação a partir de condições de equilíbrio, o uso de funções de transição suaves, a adaptação dinâmica da malha, o escalonamento adequado das variáveis e a seleção cuidadosa de *solvers* numéricos.^{91,94}

Ferramentas computacionais como o COMSOL[®] Multiphysics têm sido amplamente utilizadas na implementação do MEF para sistemas eletroquímicos, graças à sua capacidade de acoplar múltiplos fenômenos físicos e à flexibilidade para imposição de condições internas e de contorno.^{14,47,89,91,93,95} Esses ambientes computacionais têm desempenhado um papel fundamental na expansão do uso do MEF em eletroquímica, ao facilitar a implementação de modelos complexos e permitir a simulação eficiente de uma ampla gama de configurações e condições operacionais.

3.6 Efeito magnetohidrodinâmico

A aplicação de campo magnético em sistemas eletroquímicos tem se destacado como uma estratégia promissora para a otimização de diversos processos, incluindo eletrodeposição, eletrólise e dessalinização. O princípio central por

trás dessa otimização reside na capacidade do campo magnético interagir com partículas carregadas e fluidos condutores, influenciando seus movimentos e, conseqüentemente, promovendo melhorias tanto na transferência de massa quanto na cinética de processos eletroquímicos.⁹⁶⁻⁹⁹

A base física dessa interação está na força de Lorentz, que atua sobre as partículas eletricamente carregadas em movimento dentro de um campo eletromagnético. Essa força é descrita como

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5)$$

onde q é a carga elétrica, \mathbf{v} é o vetor de velocidade da partícula carregada, \mathbf{E} é o campo elétrico e \mathbf{B} é o campo magnético; e induz um movimento adicional em direção ortogonal à velocidade da partícula e ao campo magnético.^{97,100,101} Em soluções eletrolíticas, esse efeito pode ser explorado para controlar o movimento dos íons, funcionando como um promotor de movimentos convectivos localizados que aprimoram o transporte de massa.^{15,97}

Esse fenômeno é chamado de efeito magnetohidrodinâmico (MHD) e, em eletrólitos, pode ser particularmente expressivo, principalmente em microdispositivos, nos quais o MHD oferece uma alternativa econômica e flexível para o controle de fluidos.¹⁰² A aplicação de campos magnéticos externos em sistemas eletroquímicos permite, desse modo, o direcionamento dos íons presentes na solução.¹⁵ Quando o campo magnético atua de maneira sinérgica com o campo elétrico, ambos contribuem para o movimento iônico em uma mesma direção, aumentando a força motriz envolvida no transporte dos íons.^{15,97} A principal vantagem da utilização do efeito MHD em sistemas eletroquímicos é que ele pode ser gerado por ímãs permanentes; ou seja, não há necessidade de energia elétrica adicional para a geração do campo magnético.^{15,90}

Além disso, o efeito MHD pode modificar o perfil de velocidade do fluxo em canais ou tubulações, promovendo o deslocamento do escoamento para

regiões próximas à parede e, assim, aumentando o gradiente de velocidade nessas áreas. Esse aumento no cisalhamento próximo às paredes favorece as colisões entre partículas, o que pode acelerar processos como precipitação ou adsorção.⁹⁹ Outro impacto relevante da aplicação de campos magnéticos é a redução da espessura da camada de difusão, facilitando o acesso de íons à superfície do eletrodo e diminuindo, assim, a resistência interfacial.⁹⁷

Essa abordagem tem se mostrado particularmente eficaz no aprimoramento de sistemas eletroquímicos como a deionização capacitiva. A aplicação de campos magnéticos tem sido investigada como solução para esses entraves, ao intensificar a separação de íons e fornecer uma força motriz adicional para seu transporte até os eletrodos.^{15,16,55,103} Em sistemas *flow-by*, o campo magnético é geralmente aplicado perpendicular ao plano formado pelos campos elétrico e de fluxo. Nessa configuração, a força de Lorentz induzida direciona cátions ao eletrodo negativo e ânions ao positivo, aumentando o fluxo iônico e, por consequência, melhorando o desempenho do processo de dessalinização.¹⁵ Experimentos mostraram que a aplicação de um campo magnético de 0,33 T pode aumentar em até 25,2% a capacidade de adsorção de sal em comparação à ausência de campo. No entanto, observa-se a existência de um valor crítico da intensidade de campo magnético, e acima desse limiar, o desempenho pode ser prejudicado. Os autores indicam que esse efeito ocorre possivelmente devido ao fato de que, em campos muito intensos, os íons passam a executar movimentos circulares de raio pequeno, falhando em atingir a superfície dos eletrodos e sendo carregados com a solução de saída.¹⁵ A aplicação de campos magnéticos também tem sido estudada em configurações como a deionização capacitiva de eletrodo de fluxo (FDIC). A principal limitação dessa configuração está na natureza descontínua da rede condutiva do eletrodo, o que compromete a eficiência do transporte eletrônico e da adsorção de íons. A introdução de assistência magnética contorna esse problema, possibilitando aumentos de até 205% na taxa média de remoção de sal sem necessidade de

modificações estruturais significativas no sistema¹⁶ O mecanismo de atuação do campo magnético na FDIC envolve a manipulação precisa da trajetória dos íons e a reorganização das partículas condutivas do eletrodo. Três efeitos principais estão associados a esse aprimoramento: (i) o aumento da concentração local de partículas ativas, que são atraídas e acumuladas próximas aos coletores de corrente, promovendo a formação de redes interconectadas de percolação de carga; (ii) o aumento dos pontos de contato elétrico e a redução da distância de transporte iônico, mediando eficientemente o transporte de elétrons entre as partículas de carbono ativado (AC); e (iii) o controle da fluidez e da dispersão dessas partículas, sendo o processo reversível mediante a remoção do campo, o que evita o entupimento de canais de fluxo, um problema recorrente em FDIC.^{16,103-105}

Em síntese, a aplicação de campos magnéticos em sistemas eletroquímicos, representa uma estratégia robusta para o aumento da eficiência do transporte de massa.^{15,98,101,103} O efeito magnetohidrodinâmico, ao direcionar o transporte iônico otimiza não apenas a adsorção, mas também o desempenho energético do sistema. No entanto, ainda persistem lacunas na literatura, particularmente no entendimento detalhado de como os campos magnéticos influenciam fenômenos como a precipitação de carbonato de cálcio e a dinâmica de formação de bolhas, evidenciando a necessidade de investigações futuras mais aprofundadas.

4 Metodologia

Este trabalho de tese está estruturado em dois blocos principais de investigação: o primeiro dedicado exclusivamente a estudos de simulação e o segundo voltado a uma abordagem combinada de simulações e experimentos. Nesse contexto, a Seção 4.1 apresenta a metodologia empregada nos estudos puramente numéricos, enquanto as Seções 4.2 e 4.3 descrevem os procedimentos adotados nos estudos que integram simulação e experimentação.

4.1 Modelo multifísico 2D - Simulações iniciais e deionização capacitiva combinada com diodos iônicos

Um modelo multifísico foi desenvolvido para simular a operação da deionização capacitiva. Na primeira etapa desse estudo, esse modelo foi utilizado para avaliar o efeito das condições de operação e geometria da célula sobre a performance de dessalinização. A etapa seguinte consistiu na modificação desse modelo para simular um sistema de DIC combinado com diodos iônicos, de modo a avaliar uma nova configuração de dessalinização por meio das simulações computacionais. Em ambas as etapas, planejamentos estatísticos foram empregados a fim de captar o efeito das variáveis e as possíveis interações entre elas.

4.1.1 Geometria

O primeiro passo para a realização de simulações pelo método dos elementos finitos é a definição da geometria do sistema a ser avaliado. Dada a complexidade do problema e o grau de acoplamento entre as diferentes físicas desse modelo, adotou-se uma projeção bidimensional de uma célula de DIC do tipo *flow-by*.

A Figura 8 apresenta a geometria real da célula simulada (Figura 8a) e uma representação com ampliação no eixo y para facilitar a visualização (Figura

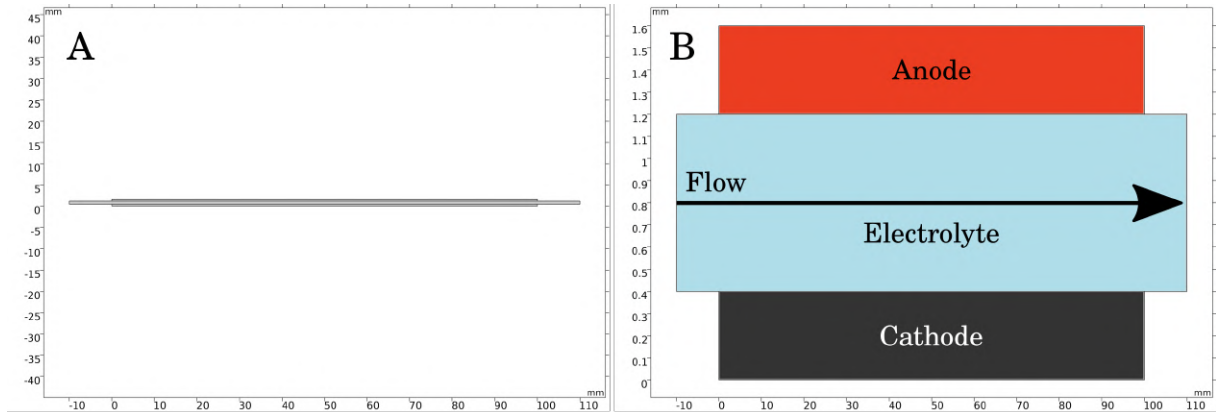


Figura 8: Geometria bidimensional empregada nas simulações.

8b). A geometria é composta por três domínios que correspondem ao catodo, canal de fluxo de eletrólito e anodo da célula. As dimensões dessa geometria estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Dimensões da célula simulada.

Parâmetro	Valor	Descrição
L / mm	100	Comprimento do eletrodo
δ_e / mm	*	Espessura do eletrodo
δ_s / mm	0,8	Espessura do espaçador
W / mm	30	Largura do eletrodo

*Valores determinados no planejamento 2^5 (Tabela 5).

4.1.2 Fluidodinâmica

As equações de Brinkman foram empregadas para modelar a dinâmica de fluido em meio poroso. O fluxo de eletrólito é governada pela combinação das equações de continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = Q_m \quad (6)$$

e momento

$$\frac{\rho}{\epsilon} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\epsilon} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\epsilon} \left\{ \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - \left(\kappa^{-1} \mu + \frac{Q_m}{\epsilon^2} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F}$$

sendo μ a viscosidade dinâmica do fluido, \mathbf{u} é a velocidade de escoamento do fluido, ρ é a densidade do fluido, p é a pressão, ϵ é a porosidade do meio, κ é a permeabilidade do meio poroso, and Q_m é um termo de fonte de massa. Assumiu-se um fluido incompressível e um fluxo constante, o que permite resolver o conjunto de equações diferenciais em condições estacionárias. Desse modo, tem-se

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (7)$$

4.1.3 Distribuição de corrente

A DIC opera pela aplicação de uma voltagem externa ao sistema. Neste modelo, assumiu-se uma distribuição secundária de corrente acoplada com as equações de Nernst-Planck para modelar os processo de transferência de massa. A voltagem aplicada é distribuída entre a queda ôhmica e o restante entre os eletrodos. Assim, o potencial elétrico externo aplicado ao eletrodo ($\phi_{s,bnd}$) pode ser definido como

$$\phi_{s,bnd} = \pm \frac{(V_{app} - iR_c)}{2} \quad (8)$$

onde R_c é a resistência do circuito e i é a corrente total que passa pelo eletrodo. A corrente gerada é determinada pela lei de Ohm como segue:

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (9)$$

onde σ_s é a condutividade elétrica e ϕ_s é o potencial do eletrodo, respectivamente. A diferença de potencial entre os eletrodos promove uma corrente no eletrólito (i_l) que está diretamente relacionada ao fluxo iônico (\mathbf{J}_i). As equações de Nernst-

Planck foram usadas para modelar os componentes difusivo, migracional e convectivo do fluxo iônico como segue

$$\mathbf{i}_l = F \sum_i z_i \mathbf{J}_i \quad (10)$$

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u} \quad (11)$$

onde F é a constante de Faraday, z_i é a carga do íon, D_i é o coeficiente de difusão do íon, c_i é a concentração iônica, $u_{m,i}$ é a mobilidade, ϕ_l é o potencial do eletrólito, e \mathbf{u} é o vetor de velocidade do fluxo do eletrólito. A mobilidade foi determinada pela relação de Nernst-Einstein, onde R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura.

$$u_{m,i} = \frac{D_i}{RT} \quad (12)$$

A corrente total que passa pelo eletrodo é a soma da corrente capacitiva (i_{dl}) e das correntes faradaicas (i_f) geradas por reações parasíticas na superfície.

$$i_{tot} = i_{dl} + i_f \quad (13)$$

Entretanto, processos faradaicos não foram considerados neste modelo ($i_f = 0$), o que significa que toda a corrente que flui pelo eletrodo é puramente capacitiva. Esta aproximação é razoável, considerando que o potencial aplicado permanece abaixo do limite necessário para promover a eletrólise da água ou oxidação do carbono. Assim,

$$i_{total} = i_{dl} = C_{dl} \frac{\partial(\phi_s - \phi_l)}{\partial t} \quad (14)$$

onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada do eletrodo.

4.1.4 Adsorção e transporte iônico

Em um meio livre, o balanço de massa dado pelas equações de Nernst-Planck é expresso pela Eq. 15. Para eletrodos porosos, o balanço é dado pela Eq. 16, e a correção de Bruggeman (Eq. 17) foi aplicada para ajustar o coeficiente de difusão.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (15)$$

$$\frac{\partial(\epsilon c_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_{P,j})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i + S_i \quad (16)$$

$$D_{eff,i} = \epsilon^{\frac{3}{2}} D_i \quad (17)$$

onde ϵ é a porosidade, ρ é a densidade da fase sólida, $c_{P,j}$ é a concentração de espécies adsorvidas na fase sólida, e S_i é um termo de sumidouro. A taxa de adsorção (R_i) é diretamente proporcional à corrente capacitiva (i_{dl}) que passa pelo eletrodo, de acordo com a seguinte equação:

$$R_i = -\frac{\nu i_{dl}}{nF} \quad (18)$$

onde ν é o coeficiente estequiométrico e n é o número de elétrons envolvidos no carregamento do eletrodo. Neste caso, como proposto por Nordstrand^{14,106} o coeficiente estequiométrico corresponde à eficiência de carga do sistema (Λ), a qual está relacionada ao potencial externo aplicado pela equação que segue

$$\Lambda = 1 - \frac{E_0}{E_{cell}} \quad (19)$$

onde E_0 é uma constante e representa o potencial mínimo necessário para que ocorra a eletrossorção.

4.1.5 Condição de contorno do diodo iônico

A proposta para o uso de diodos consiste em um sistema DIC convencional onde um diodo seletivo a ânions é posicionado na base do ânodo e um diodo seletivo a cátions é colocado na base do cátodo (Figura 9). Dessa forma, os íons migram da seio da solução para os eletrodos, difundindo-se através da matriz porosa. Alguns íons são retidos na dupla camada elétrica, enquanto outros se difundem até atingir o limite onde o diodo está localizado, onde são transportados para fora da célula. Este efeito do diodo iônico atua como um sumidouro no sistema e pode ser modelado matematicamente por uma condição de contorno.

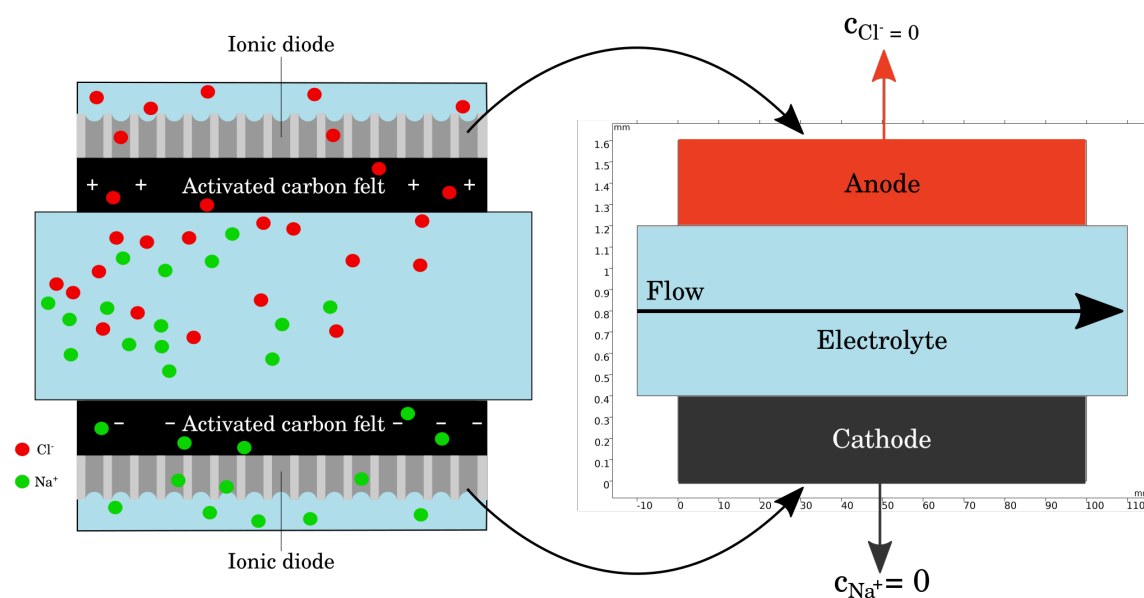


Figura 9: Demonstração da condição de contorno do diodo iônico

Portanto, como indicado na Figura 9, no limite do ânodo $c_{Cl^-} = 0$, e no limite do cátodo $c_{Na^+} = 0$. Esta abordagem permite simular a presença do diodo iônico em um modelo simplificado, o que reduz significativamente os problemas de convergência do modelo e os custos computacionais.

4.1.6 Parâmetros físico-químicos do modelo

A Tabela 3 apresenta as constantes físicas e propriedades do material empregadas no modelo multifísico bidimensional.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos utilizados no modelo.

Parâmetro	Valor e unidade de medida	Descrição
R_c	57,4 Ω	Resistência do circuito
C_s	40 F g ⁻¹	Capacitância específica do eletrodo
E_{pzc}	0,15 V	Potencial de carga zero
m_E	0,785 g	Massa total de material eletroativo
ϵ	0,70	Porosidade do eletrodo
D_{Na^+}	$1,2 \times 10^{-2} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Coefficiente de difusão de Na ⁺
D_{Cl^-}	$2,0 \times 10^{-2} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Coefficiente de difusão de Cl ⁻
σ_s	106 S m ⁻¹	Condutividade elétrica do eletrodo
σ_l	$\sum_i \frac{F^2 z_i^2 D_i}{RT} C_i$	Condutividade do eletrólito
z_{Na}	+1	Carga do íon
z_{Cl}	-1	Carga do íon

4.1.7 Método de simulação

A discretização do domínio foi realizada por meio de elementos finitos triangulares, gerados com o método de tesselação de Delaunay. O controle da densidade da malha foi feito em duas etapas: a primeira definiu elementos mais grosseiros, com tamanhos mínimos de 0,181 mm e máximos de 0,00831 mm, e taxa máxima de crescimento de 1,25. Nas regiões onde os gradientes de potencial e concentração são mais pronunciados (interface entre eletrodo e espaçador), realizou-se um refinamento adicional, com tamanhos de elemento na faixa de 0,0727 a 0,00208 mm e taxa de crescimento de 1,13. Foi aplicado um refinamento adicional nos vértices da geometria, em especial nos ângulos acentuados, com fator de escala de 0,25, de modo a melhorar a representação local das fronteiras. Nas interfaces eletrodo–espaçador, empregou-se a técnica de camadas de fronteira, composta por duas camadas orientadas perpendicularmente às superfícies, com fator de estiramento de 1,2 e espessura ajustada automaticamente (fator de ajuste igual a 5). Essa configuração permite capturar com maior precisão os fenômenos interfaciais sem comprometer excessivamente o custo computacional. A malha resultante apresentou um número total de elementos de 80772.

A resolução do modelo foi realizada em duas etapas. Na primeira, conduziu-se um estudo estacionário (sem variação no tempo) no qual apenas as equações de Brinkman foram resolvidas, uma vez que a vazão de eletrólito é constante. Na segunda etapa, realizou-se um estudo dependente do tempo, no qual foram resolvidas as equações de transporte de espécies diluídas em meio poroso e de distribuição secundária de corrente. O *solver* numérico empregado foi o (MUMPS). Para o estudo estacionário, foram adotados critérios de convergência com tolerância relativa de 10^{-3} e tolerância absoluta de 10^{-6} . Já no estudo dependente do tempo, utilizou-se um esquema de integração temporal implícito baseado na fórmula das diferenças retroativas (BDF). O tempo médio de uma simulação individual foi de aproximadamente 5 h 30 min.

No estudo inicial de simulação, um planejamento 2^5 foi empregado para avaliar o efeito das condições de operação e dimensão da célula sobre a performance de deionização capacitiva (Tabela 4).

Tabela 4: Variáveis e níveis utilizados no planejamento 2^5 utilizado nas simulações iniciais.

Variável	Níveis		Descrição
	-1	+1	
E_{cell} / V	0,80	1,2	Potencial externo aplicado
$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$	5	20	Vazão de eletrólito
c_0 / mM	20	80	Concentração inicial de NaCl
δ_e / mm	0,2	0,8	Espessura do eletrodo
L / cm	10	30	Comprimento do eletrodo

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, um novo planejamento fatorial 2^5 foi delineado para avaliar o efeito da presença de diodos juntamente com as variáveis estatisticamente significativas determinadas na etapa anterior (Tabela 5). O sistema de equações diferenciais foi resolvido numericamente pelo método dos elementos finitos no COMSOL Multiphysics® 6.0. As simulações foram realizadas em uma estação de trabalho com processador Intel® Core™ i7 de 3.5 GHz e 128 GB de RAM, exigindo um tempo de execução cumulativo de 150 horas para avaliar todas as condições do planejamento.

Tabela 5: Definição das variáveis e seus níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^5 .

Variável	Níveis		Descrição
	-1	+1	
δ_e / mm	0,2	0,4	Espessura do eletrodo
E_{cell} / V	0,8	1,2	Potencial aplicado
$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$	5	10	Vazão do eletrólito
$c_0 / \text{mmol L}^{-1}$	20	40	Concentração inicial de NaCl
Diodo	OFF	ON	Presença de diodos iônicos: OFF (ausente) ou ON (presente)

4.1.8 Parâmetros de desempenho

As simulações de deionização foram avaliadas com base na capacidade de adsorção de sal (SAC) e no consumo específico de energia (η) como segue:

$$SAC = \frac{\dot{V} \int_0^{t_e} (c_0 - c(t)) dt}{m_E} \quad (20)$$

$$\eta = \frac{E_{cell} \int_0^{t_e} i dt}{m_R} \quad (21)$$

onde \dot{V} é a vazão, c_0 é a concentração inicial de sal, $c(t)$ é a concentração no tempo t , m_E é a massa dos eletrodos, E_{cell} é o potencial da célula, i é a corrente e m_R é a massa de sal removida.

4.2 Estudo de célula de deionização capacitiva

O design da célula de DIC é crucial para o desempenho do processo, tanto na quantidade de sal removido quanto na porcentagem de recuperação de água (WR). As dimensões e a porosidade do eletrodo influenciam significativamente a remoção iônica por eletrossorção, mas a etapa de dessorção para a regeneração dos eletrodos também possui a mesma importância, uma vez que é necessário que esse processo seja o mais rápido possível para maximizar o volume de

água recuperada na DIC. Assim, neste estudo, foi desenvolvida uma célula DIC para avaliar o efeito do comprimento do eletrodo (L), porosidade (ϵ) e velocidade de escoamento de eletrólito (u) sobre a capacidade de adsorção de sal (SAC), eficiência de carga (Λ), consumo energético específico (η) e recuperação de água (WR). A célula foi construída para operar com um comprimento de eletrodo ajustável, como demonstrado na Figura 10.

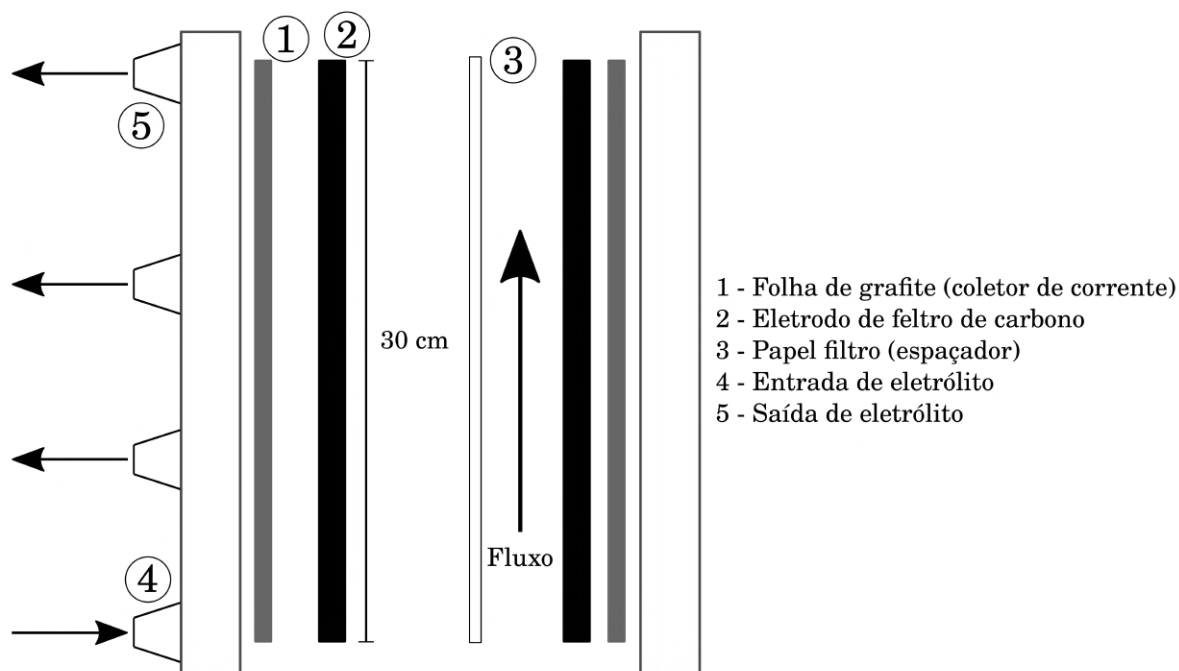


Figura 10: Célula desenvolvida com comprimento de eletrodo ajustável.

Um planejamento Box-Behnken foi utilizado para delinear este estudo, e os níveis das variáveis estão dispostos na Tabela 6. Como eletrodo, foi utilizado feltro de carbono ativado (FCA) comercial ACN-211-20 da marca Kynol® e a porosidade foi controlada pela sobreposição de camadas de feltro. O compartimento do eletrodo possui uma altura de 1,5 mm, que é o mesmo valor da espessura do eletrodo. Desse modo, ao utilizar mais de uma camada de feltro, estas são comprimidas até atingirem 1,5 mm de espessura. Os demais parâmetros dimensionais da célula estão apresentados na Tabela 7.

Para 1 camada de FCA $\epsilon = 0,78$, que é o valor da própria porosidade do material. Ao utilizar 2 camadas de FCA, há uma diminuição dos espaços

Tabela 6: Variáveis e níveis empregados no planejamento Box-Behnken.

Variável	Níveis			Descrição
	-1	0	+1	
L / cm	10	20	30	Comprimento do eletrodo
ϵ	0,34	0,56	0,78	Porosidade
$u / \text{cm s}^{-1}$	0,4	0,6	0,8	Velocidade de escoamento do eletrólito

vazios, devido à compressão destas camadas, resultando em $\epsilon = 0,56$. Para 3 camadas, ocorre o mesmo processo com ϵ resultante de 0,34. A porosidade resultante da sobreposição de camadas foi calculada de acordo com a equação

$$\epsilon = 1 - n_c(1 - \epsilon_{FCA}) \quad (22)$$

onde n_c é o número de camadas de FCA e ϵ_{FCA} é a porosidade do material.

Tabela 7: Dimensões da célula de deionização.

Parâmetro	Valor	Descrição
L / cm	Ajustável (10, 20, 30)	Comprimento do eletrodo
W / cm	3,0	Largura do eletrodo
δ_e / mm	1,5	Espessura do eletrodo
A_c / cm^2	0,9	Área de seção transversal

Todos os experimentos de DIC foram realizados em modo *single pass* (sem recirculação de eletrólito) a uma densidade de corrente constante de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Para a eletrossorção, foi definida uma voltagem de *cut-off* de $1,2 \text{ V}$ e, para a dessorção, de $0,04 \text{ V}$. O eletrólito empregado foi uma solução 1000 mg L^{-1} de NaCl e a concentração de sal na solução de saída foi medida pela condutividade elétrica utilizando um condutivímetro Metler Toledo[®] Seven Excellence. A fim de assegurar um estado estacionário, para todas as condições do planejamento, foram obtidos 15 ciclos de eletrossorção/dessorção. A SAC e η foram calculadas de acordo com as equações 20 e 21. A eficiência de carga (Λ) e WR foram calculadas

a partir das equações abaixo:

$$\Lambda = 100 \frac{zFm_R}{M_{\text{NaCl}}Q} \quad (23)$$

$$WR = \frac{t_e}{t_{\text{cycle}}} \quad (24)$$

onde z é a carga do íon, F é a constante de Faraday, m_R é a massa de íons removidos, M_{NaCl} , Q é a carga total aplicada ao sistema, t_e é o tempo de eletrossorção e t_{cycle} é o tempo total do ciclo de eletrossorção/dessorção.

4.3 Caracterizações eletroquímicas

Os eletrodos de FCA foram caracterizados eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os ensaios de CV e GCD foram realizados em uma célula Swagelok[®] de três compartimentos com dois coletores de corrente de grafite. Como eletrodos de trabalho e contra-eletrodo foram utilizados FCA, e como eletrodo de referência, utilizou-se Ag/AgCl. O eletrólito empregado em todas as caracterizações eletroquímicas foi NaCl 1 M. A capacitância específica (C_s) do FCA foi determinada a partir das curvas de GCD utilizando a equação

$$C_s = \frac{i_d \Delta t_d}{m_E \Delta E} \quad (25)$$

onde i_d é a corrente de descarga, Δt_d é o intervalo de tempo da descarga, ΔE é a variação de potencial do eletrodo de trabalho durante a etapa de descarga, descontando-se o valor de IR_{drop} .

A fim de captar os processos que ocorrem no eletrodo na configuração experimental do trabalho, as medidas de EIS foram realizadas na célula de DIC (Figura 10) utilizando feltros de 10 cm de comprimento e variando o número de camadas de feltro (1, 2 e 3 camadas de feltro). Foi aplicada uma amplitude de

10 mV em relação ao potencial de circuito aberto de 100 kHz a 10 mHz. Ensaios de espectroscopia de impedância elétrica também foram realizados para avaliar o efeito da compressão do feltro sobre as propriedades elétricas desse material. Nesse caso, a medida foi realizada em altas frequências de 32 MHz a 1 kHz com uma amplitude de 100 mV em relação ao potencial de circuito aberto.

4.4 Simulação numérica do transporte nos eletrodos

O transporte de íons na matriz porosa foi avaliado por simulações numéricas por um modelo unidimensional. Foram avaliadas três configurações de geometria de modo a simular as condições de 1, 2 e 3 camadas de FCA (Figura 11). Nessa geometria, o domínio corresponde à camada de FCA e os pontos definem condições de contorno que correspondem ao interior do poro, bulk da solução e às camadas de difusão resultantes da sobreposição de camadas de FCA.

Neste modelo, apenas o transporte difusional foi considerado. Desse modo, equação para a conservação de massa de íons é dada por

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (26)$$

onde c_i é a concentração da espécie iônica e \mathbf{J}_i é definido pela Lei de Fick

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i$$

onde D_i é o coeficiente de difusão do íon, e ∇c_i é o gradiente de concentração. Em meio poroso, a conservação de massa toma a forma de

$$\epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_{P,i})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (27)$$

onde ϵ é a porosidade do eletrodo, $c_{P,i}$ é a concentração de íons na fase sólida (adsorção) e ρ é a densidade do eletrodo. O fluxo difusional, por sua vez, leva em consideração o coeficiente de difusão da espécie corrigido para o meio poroso.

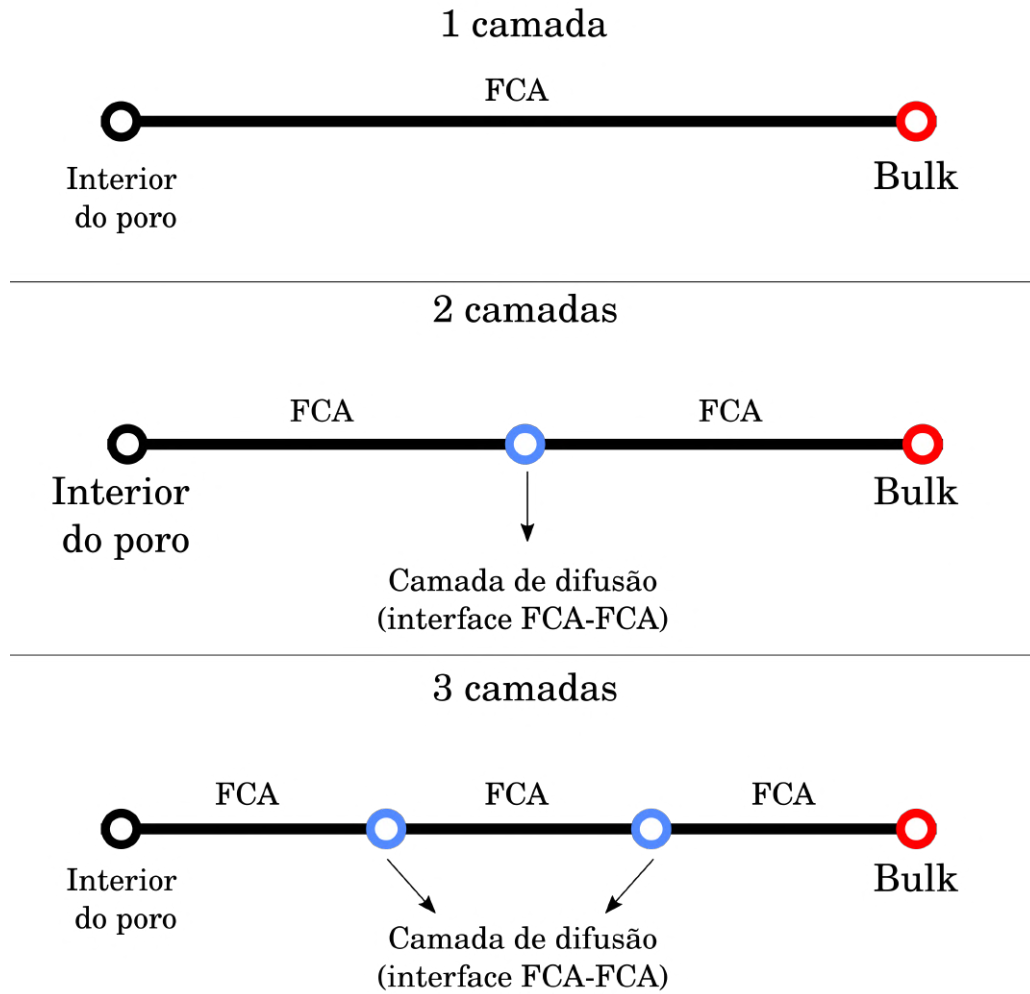


Figura 11: Geometrias unidimensionais empregadas nas simulações do transporte em 1, 2 e 3 camadas de FCA

Desse modo, tem-se

$$\mathbf{J}_i = -(D_{eff})\nabla c_i \quad (28)$$

$$D_{eff} = \frac{\epsilon}{\tau_{F,j}} D_i \quad (29)$$

onde $\tau_{F,j}$ corresponde à tortuosidade do meio dada pela correção de Bruggeman

$$\tau_{F,j} = \epsilon_p^{\frac{-1}{2}} \quad (30)$$

Nas regiões do domínio onde há a formação de interfaces entre camadas de feltro,

aplica-se a seguinte condição de contorno para modelar uma camada de difusão

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_{i,u} = \frac{D_{s,j}}{\delta_i} (c_{i,d} - c_{i,u}) \quad (31)$$

onde $D_{s,j}$ é o coeficiente de difusão na interface e δ_i é a espessura da camada de difusão. $D_{s,j}$ foi corrigido por um fator k de acordo com a qualidade do contato entre as camadas como segue

$$D_{s,j} = kD_{eff} \quad (32)$$

A Tabela 8 apresenta os valores de k e δ_i utilizados no modelo para simular as condições de 1, 2 e 3 camadas, considerando diferentes níveis de contato entre camadas e espessuras de interface.

Tabela 8: Parâmetros empregados na simulação unidimensional.

Parâmetro	Valores		
k	0,01	0,1	1
$\delta_i / \mu\text{m}$	5	10	20

4.5 Deionização capacitiva assistida por campo magnético

A aplicação de um campo magnético em conjunto com um campo elétrico gera uma força de Lorentz que atua nos íons presentes em solução. Esse fenômeno é denominado de Efeito Magnetohidrodinâmico e a força gerada promove movimentos convectivos na solução que podem facilitar a transferência de massa dos íons até os microporos e aumentar a remoção de íons. O campo magnético pode ser gerado por ímãs permanentes, o que implica em uma solução passiva e de baixo consumo energético para a indução do efeito magnetohidrodinâmico, dispensando o uso de fontes externas de energia elétrica ou sistemas de resfriamento associados a eletroímãs. Nesta etapa, com o intuito de verificar esse efeito

no processo de DIC, desenvolveu-se um sistema de geração de campo magnético a partir de ímãs permanentes.

4.5.1 Aparato e condições experimentais

O sistema de posicionamento dos ímãs construído está apresentado na Figura 12. Dois ímãs de NdFeB com dimensões de 5,0 X 5,0 X 2,5 cm e intensidade de campo magnético de 3874 G.

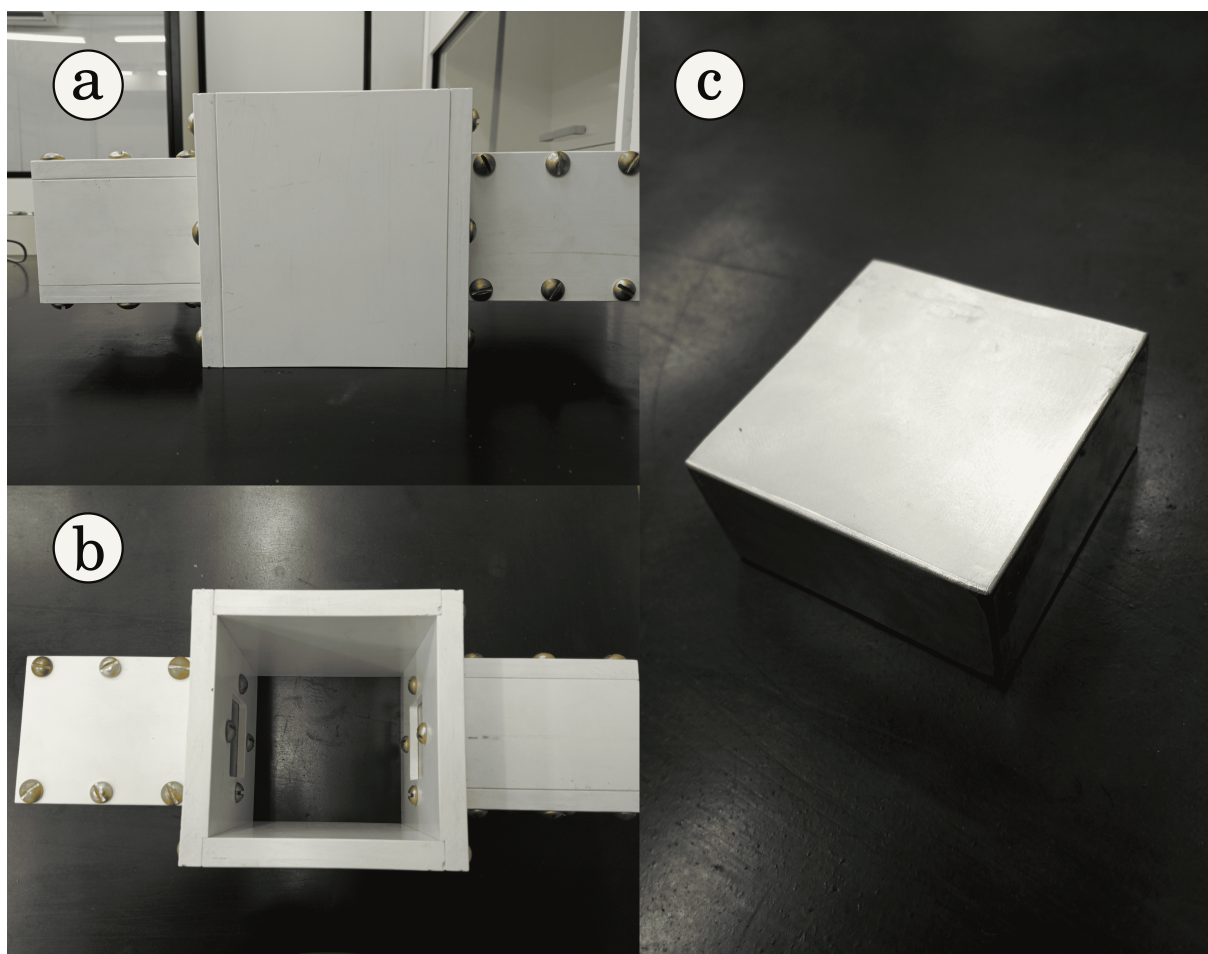


Figura 12: Sistema de posicionamento dos ímãs permanentes. (a) visão lateral. (b) visão superior. (c) Ímã de NdFeB N42 (3874 G).

A célula de DIC empregada nesse estudo (Figura 13) consiste em coletores de corrente de grafite embutidos em um bloco de poliacetal, eletrodos de FCA com dimensões de 2,5 X 2,5 cm, e como espaçador foi utilizado papel filtro. Os contatos elétricos e parafusos da célula utilizados são de latão (material diamagnético) para evitar interações da estrutura da célula com o campo magnético.

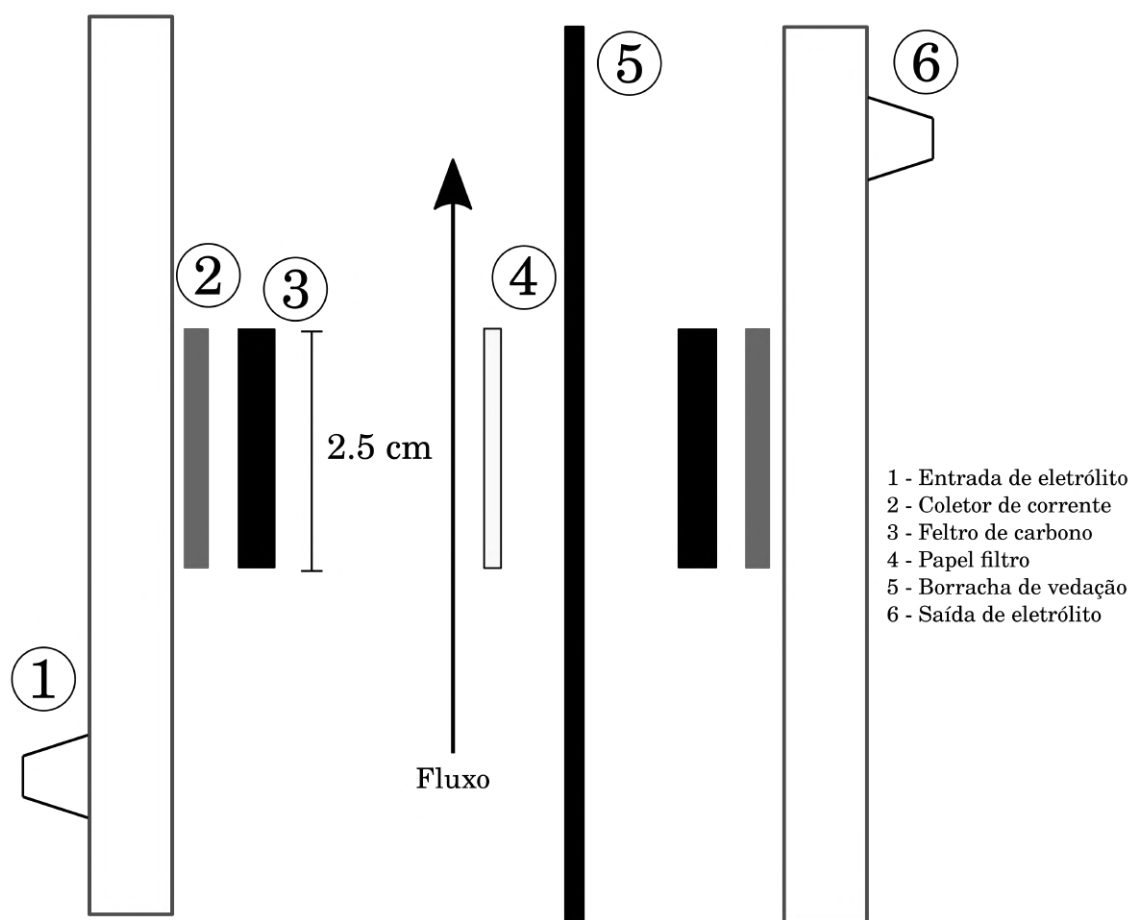


Figura 13: Esquema representativo da célula de deionização empregada nos estudos com dupla fonte de energia.

Os ensaios de DIC foram realizados com a célula operando em modo *single-pass* e com aplicação de potencial constante de 1,2 V. O tempo eletrossorção foi de 10 min, assim como o tempo de dessorção, o qual foi realizado a 0V. O eletrólito utilizado foi uma solução de 1000 mg L^{-1} de NaCl que foi bombeado até a célula em diferentes valores de vazões que serão apresentadas no planejamento abaixo.

Tabela 9: Variáveis e níveis empregados no planejamento 2^2 com triplicata no ponto central.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Configuração do campo	Paralela	Sem campo	Perpendicular (down)
$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$	5	10	20

A configuração do campo mencionada na Tabela 9 se refere à direção e ao sentido do campo magnético (\mathbf{B}) em relação ao campo elétrico (\mathbf{E}). Nesse estudo, na primeira etapa, foram avaliadas 3 configurações:

- Sem campo: há apenas aplicação de \mathbf{E} ;
- Paralela: \mathbf{B} e \mathbf{E} possuem mesma direção e sentido;
- Perpendicular: \mathbf{B} está a 90° em relação a \mathbf{E}

Adicionalmente, após as simulações computacionais, verificou-se que, na configuração Perpendicular, há dois padrões da força de Lorentz resultante. Considerando que nesse sistema o sentido de \mathbf{B} não se altera, os vetores de \mathbf{F}_L podem apontar para o mesmo sentido do fluxo ou no sentido contrário, a depender do sentido de \mathbf{E} (isto ocorre para cátions, enquanto que para ânions o sentido de \mathbf{F}_L é inverso). Da mesma forma, na configuração Paralela, \mathbf{B} e \mathbf{E} podem apontar para o mesmo sentido ou para o sentido contrário em relação ao outro. Dessa forma, pode-se categorizar as configurações Paralela e Perpendicular como:

- Perpendicular - \mathbf{F}_L up: \mathbf{B} a 90° de \mathbf{E} e \mathbf{F}_L apontando no mesmo sentido do fluxo;
- Perpendicular - \mathbf{F}_L : \mathbf{B} a 90° de \mathbf{E} e \mathbf{F}_L apontando no mesmo contrário fluxo;
- Paralela: \mathbf{B} e \mathbf{E} na mesma apontando para a mesma direção e sentido;
- Antiparalela: \mathbf{B} e \mathbf{E} na mesma direção, mas em sentidos opostos.

A Figura 14 ilustra como foram obtidas cada configuração, juntamente com o sentido de \mathbf{B} e \mathbf{E} .

4.5.2 Medição da intensidade de campo

O perfil do campo magnético ao longo e ao redor da região central entre os ímãs foi determinado utilizando uma sonda Hall axial e transversal. A

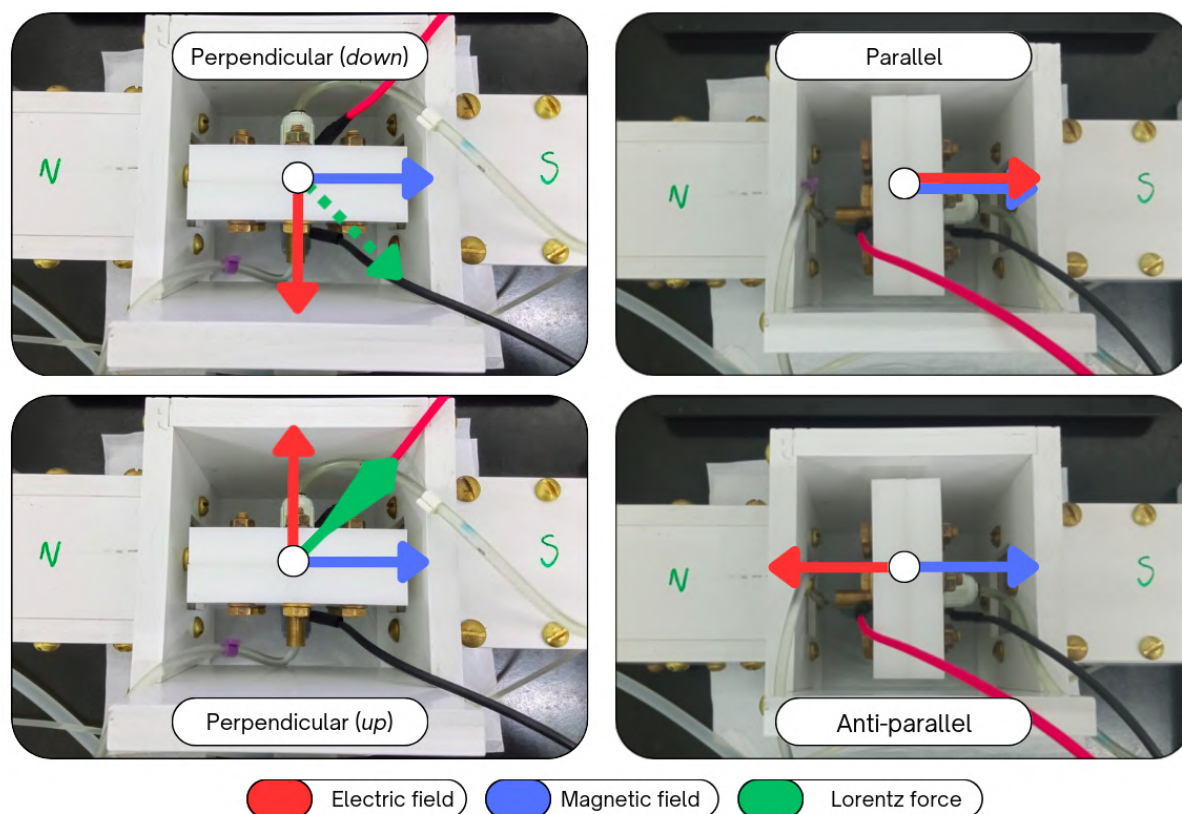


Figura 14: Representação das configurações entre B e E

sonda axial foi utilizada para medir o campo ao longo da linha que conecta os centros dos ímãs. A medição foi realizada ao longo da direção axial com espaçamentos equidistantes de 5 mm. A sonda transversal foi utilizada para determinar a intensidade do campo na direção radial de duas formas. Na primeira, a sonda foi fixada no centro do sistema e as medidas foram realizadas com espaçamentos equidistantes de 2 mm ao longo da direção vertical do sistema de posicionamento de ímãs. Na segunda medida, a sonda foi posicionada no centro do sistema e as medidas foram realizadas ao longo da direção horizontal a cada 0,5 cm.

4.5.3 Modelo multifísico 3D - Fluidodinâmica e eletromagnetismo

Este modelo foi desenvolvido para avaliar a intensidade do campo magnético e a força de Lorentz distribuída no interior da célula. Para esse caso, um modelo tridimensional foi empregado para determinar as linhas de campo e avaliar a intensidade e o sentido dos vetores de força resultantes. A geometria

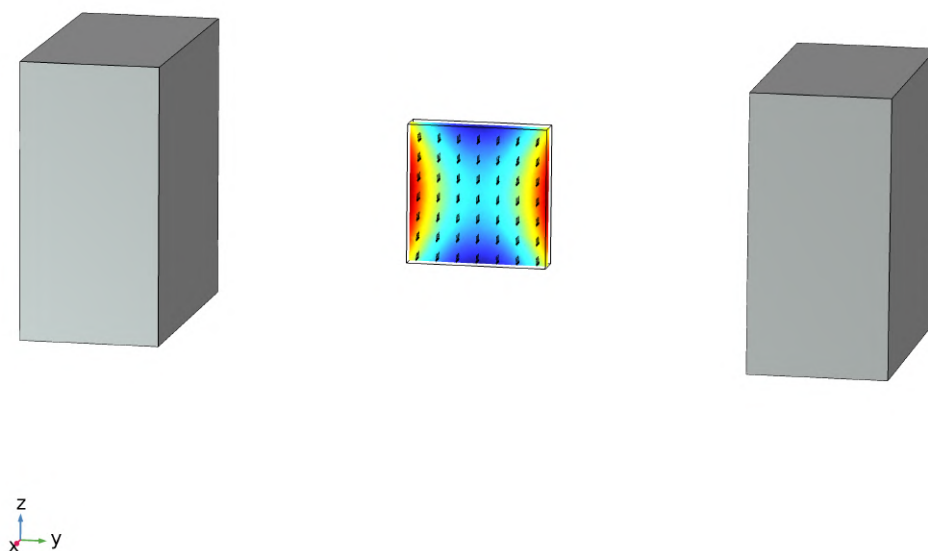


Figura 15: Geometria tridimensional empregada para simular os ímãs permanentes (blocos cinzas) e célula de deionização capacitiva.

completa está apresentada na Figura 15. Os blocos das extremidades representam ímãs permanentes de NdFeB com uma intensidade de 3874 G na sua superfície. O bloco do interior representa a célula de DIC composta por dois eletrodos porosos de feltro de carbono ativado, separados por papel filtro.

4.5.4 Distribuição de corrente

A distribuição espacial de corrente na célula de DIC foi determinada a partir de uma distribuição primária de corrente. Essa distribuição leva em conta apenas as perdas ôhmicas decorrentes da resistência da solução, sendo que a cinética do eletrodo e a transferência de massa são negligenciadas. Desse modo, a primeira lei de Ohm define a densidade de corrente do eletrodo (\mathbf{i}_s) e do eletrólito (\mathbf{i}_l) como segue

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (33)$$

$$\mathbf{i}_l = -\sigma_l \nabla \phi_l \quad (34)$$

onde σ_s é a condutividade do eletrodo, σ_l é a condutividade do eletrólito e ϕ_s e ϕ_l são os potenciais de eletrodo e eletrólito, respectivamente. A conservação de carga no sistema é dada pelas equações de continuidade abaixo

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = 0 \quad (35)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = 0 \quad (36)$$

A condutividade do eletrólito efetiva no meio poroso foi determinada pela correção de Bruggeman¹⁰⁷

$$\sigma_{eff} = \epsilon^\beta \sigma_l \quad (37)$$

onde ϵ é a porosidade do eletrodo e β é o expoente de Bruggeman.

4.5.5 Campo magnético

Os fenômenos eletromagnéticos são descritos pelas equações de Maxwell que se aplicam a toda a geometria simulada. São elas

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (38)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (39)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (40)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (41)$$

sendo \mathbf{H} a intensidade do campo magnético, \mathbf{J} é a densidade de corrente total, \mathbf{E} o campo elétrico, \mathbf{D} o campo elétrico de deslocamento e ρ a densidade de carga elétrica. \mathbf{J} é dada pela equação abaixo

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}_e \quad (42)$$

onde σ é a condutividade do meio e J_e é a densidade de corrente gerada pela polarização dos eletrodos porosos. Essa relação acopla a distribuição de corrente na célula de DIC com o campo magnético aplicado. O campo magnético foi resolvido a partir da formulação do potencial vetorial magnético (\mathbf{A}). Assim, tem-se

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (43)$$

Nos domínios configurados como ímãs permanentes no modelo, \mathbf{B} é dado pela seguinte relação constitutiva

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_{rec} + \mathbf{B}_r \quad (44)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, μ_{rec} é a permeabilidade relativa do material magnético, e \mathbf{B}_r é o vetor de remanência magnética.

A força de Lorentz gerada pela interação entre campo elétrico e magnético para partículas individuais é dada por

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (45)$$

onde q é a carga elétrica e \mathbf{v} é a velocidade da carga. Contudo, como eletrólito e eletrodos são meios contínuos e há uma densidade de corrente resultante da polarização, pode-se utilizar a força de Lorentz volumétrica dada por

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (46)$$

4.5.6 Fluidodinâmica

O fluxo de eletrólito em meio poroso foi modelado pelas equações de Brinkman, assim como descrito na seção 3.2.

5 Resultados e discussões

5.1 Simulações iniciais

A primeira etapa desse trabalho foi o desenvolvimento de um modelo multifísico para simular a operação de um sistema de deionização capacitiva em diferentes condições. Esse estudo foi realizado por meio de um planejamento fatorial 2^5 onde foram avaliados parâmetros de operação e de dimensão da célula de DIC e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados do planejamento 2^5 utilizado no estudo inicial de geometria de célula e condições de operação.

Exp	E_{cell} / V	$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$	c_0 / mM	L / cm	δ_e / mm	SAC / mg g^{-1}
1	0,8	5	20	10	0,20	13,02
2	1,2	5	20	10	0,20	19,55
3	0,8	20	20	10	0,20	13,15
4	1,2	20	20	10	0,20	19,72
5	0,8	5	80	10	0,20	13,21
6	1,2	5	80	10	0,20	19,79
7	0,8	20	80	10	0,20	13,30
8	1,2	20	80	10	0,20	19,97
9	0,8	5	20	30	0,20	12,78
10	1,2	5	20	30	0,20	19,16
11	0,8	20	20	30	0,20	12,95
12	1,2	20	20	30	0,20	19,41
13	0,8	5	80	30	0,20	13,00
14	1,2	5	80	30	0,20	19,46
15	0,8	20	80	30	0,20	13,14
16	1,2	20	80	30	0,20	19,72
17	0,8	5	20	10	0,40	16,64
18	1,2	5	20	10	0,40	24,95
19	0,8	20	20	10	0,40	17,12
20	1,2	20	20	10	0,40	25,69
21	0,8	5	80	10	0,40	16,73
22	1,2	5	80	10	0,40	25,10
23	0,8	20	80	10	0,40	17,21
24	1,2	20	80	10	0,40	25,82
25	0,8	5	20	30	0,40	16,08
26	1,2	5	20	30	0,40	24,10
27	0,8	20	20	30	0,40	16,69
28	1,2	20	20	30	0,40	25,03
29	0,8	5	80	30	0,40	16,19
30	1,2	5	80	30	0,40	24,29
31	0,8	20	80	30	0,40	16,80
32	1,2	20	80	30	0,40	25,20

Na Figura 16 está apresentado o gráfico de Pareto para o planejamento fatorial empregado nas simulações iniciais do sistema de DIC. O efeito do potencial aplicado ao sistema é que possui maior influência na SAC e pode ser

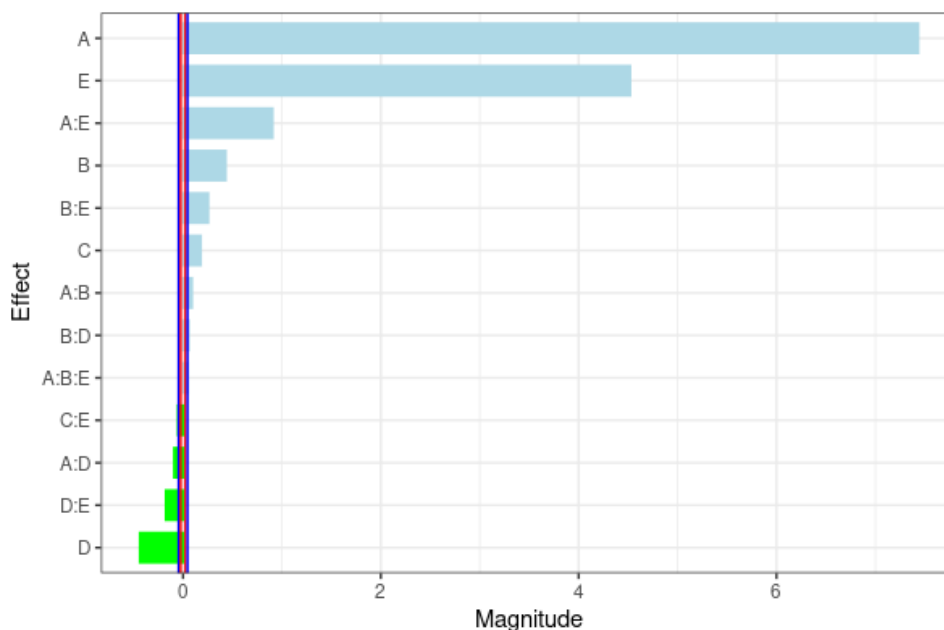


Figura 16: Gráfico de Pareto obtido para o planejamento 2^5 empregado nas simulações das condições de geometria e operação. $A = E_{cell}$, $B = \dot{V}$, $C = c_0$, $D = \delta_e$, $E = L$

explicado pelo fato de que potenciais mais elevados resultam em uma maior quantidade de carga armazenada no eletrodo, o que tem como consequência um maior número de íons retidos na dupla camada elétrica. O efeito da vazão de eletrólito (\dot{V}) não foi tão expressivo, mas o fato de apresentar uma magnitude positiva merece alguma atenção. Em geral, espera-se que \dot{V} possua um efeito negativo sobre a SAC, uma vez que o aumento da vazão implica em um menor tempo de residência do eletrólito no interior da célula. Por outro lado, vazões mais intensas resultam em uma maior velocidade de escoamento de eletrólito (u), a qual, por sua vez, pode ter um efeito benéfico na transferência de massa externa (do bulk até a "boca" do poro), aumentando a quantidade de sal removida. O efeito de \dot{V} , portanto, não é trivial e o seu efeito na performance de DIC depende da interação de outros fatores como a estrutura porosa do eletrodo, dimensões da célula, condições de operação, dentre outros. Uma discussão mais aprofundada sobre essa variável será realizada posteriormente neste texto.

A concentração inicial de NaCl (c_0) apresenta também um efeito positivo e de magnitude não muito pronunciada sobre a SAC. Nesse caso, uma con-

centração mais elevada de sal pode mitigar as perdas ôhmicas na célula, o que resulta em maior quantidade de sal retido na dupla camada. A espessura do eletrodo (δ_e) apresenta um efeito negativo sobre a SAC, o que se justifica pelo aumento das perdas ôhmicas em eletrodos mais espessos, uma vez que isso implica em um maior caminho para o íon difundir até os microporos. O comprimento do eletrodo, por sua vez, é a segunda variável que mais influencia a SAC com um efeito positivo. Isso significa que eletrodos mais longos resultam em maiores valores de SAC, o que se justifica por uma soma de fatores. Primeiramente, um eletrodo de maior L possui uma maior quantidade de material eletroativo e área disponível para adsorção iônica. Além disso, um eletrodo mais longo implica em um maior tempo de residência, permitindo que os íons tenham mais tempo para difundirem até os microporos. Por outro lado, na etapa de regeneração do eletrodo, pode haver uma diminuição na recuperação de água. Isso porque, como há uma maior quantidade de íons adsorvidos, devido à área mais elevada, é necessário um maior fluxo de água pela célula na etapa de dessorção. Nota-se também a presença de efeitos de segunda ordem significativos, como $E_{cell} : L$, o que mostra que a combinação dessas duas variáveis no nível alto resulta em maior quantidade de sal removida. Isso ocorre pela sinergia entre o tempo de residência aprimorado pelo eletrodo mais longo, maior quantidade e disponibilidade de sítios para eletrossorção e maior quantidade de carga que passa pelos eletrodos. Verifica-se também um efeito de interação positivo entre \dot{V} e L , o que ocorre devido ao efeito da vazão sobre a transferência de massa somada ao tempo de residência mais longo promovido pelo eletrodo de maior comprimento. Esse efeito de interação revela um importante aspecto da deionização capacitiva que é o balanço entre tempo de residência e transferência de massa. O equilíbrio entre esses dois fatores é crucial para a performance de deionização e será abordado de modo detalhado posteriormente. Há também uma interação menos expressiva, mas estatisticamente significativa entre o potencial de célula e a vazão. Desse modo, a combinação entre o

potencial mais alto e a maior vazão no planejamento resultou em uma SAC mais elevada. O efeito de interação negativo entre o potencial de célula e a espessura do eletrodo pode ser associado com a diminuição da queda ôhmica no eletrodo resultante de um potencial mais elevado aplicado em um eletrodo mais fino. Por fim, o efeito de segunda ordem negativo $L : \delta_e$ mostra que a combinação de um eletrodo mais longo de menor espessura leva a maiores valores de SAC.

Os resultados dessas simulações demonstram o quanto a performance de deionização capacitiva é sensível às condições operacionais e de dimensões de célula. Além disso, é possível verificar que as variáveis possuem uma interação entre si que afeta a performance de remoção de íons. Desse modo, a compreensão do efeito dessas variáveis deve ser avaliada em conjunto para que sejam captados os sinergismos entre cada variável sobre a performance de dessalinização.

5.2 Deionização capacitiva combinada com diodos iônicos

Os valores de SAC e η obtidos para cada condição do planejamento fatorial 2^5 são apresentados na Tabela 11. Em uma análise inicial, observa-se uma divisão nítida entre os resultados da configuração convencional de CDI e da configuração combinada com diodos iônicos. Verifica-se uma remoção iônica superior sob diferentes condições operacionais. Na maioria dos casos, o SAC supera os melhores desempenhos reportados na literatura para CDI operado com eletrodos à base de carbono.

A análise do gráfico de Pareto revela que todas as variáveis do planejamento experimental afetam significativamente o SAC a um nível de confiança de 95%, incluindo efeitos de interação de segunda e terceira ordens (Figura 17a). A espessura do eletrodo (δ_e) afeta negativamente o SAC, indicando que eletrodos mais finos proporcionam maior SAC. Valores elevados de δ_e podem causar perdas resistivas significativas no eletrodo, reduzindo os íons retidos na camada dupla elétrica. E_{cell} exerce influência positiva sobre o SAC, pois potenciais mais

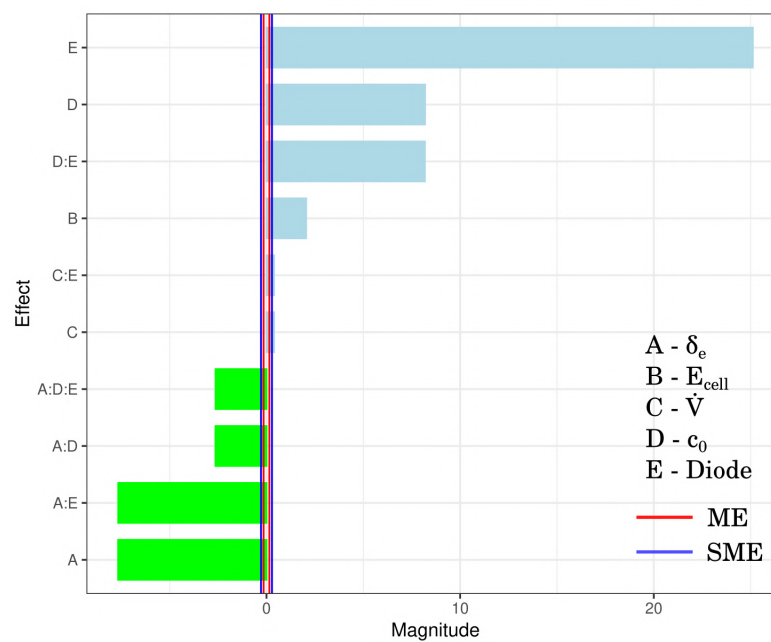
Tabela 11: Resultados do planejamento 2^5 utilizado para avaliar o efeito dos diodos iônicos juntamente com as condições de operação da DIC.

Exp	δ_e / mm	E_{cell} / V	$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$	$c_0 / \text{mmol L}^{-1}$	Diode	SAC / mg g^{-1}	$\eta / \text{J mg}^{-1}$
1	0,2	0,8	5	20	OFF	3,87	3,26
2	0,4	0,8	5	20	OFF	3,87	3,25
3	0,2	1,2	5	20	OFF	5,79	4,90
4	0,4	1,2	5	20	OFF	5,81	4,87
5	0,2	0,8	10	20	OFF	3,88	3,25
6	0,4	0,8	10	20	OFF	3,86	3,26
7	0,2	1,2	10	20	OFF	5,80	4,89
8	0,4	1,2	10	20	OFF	5,79	4,90
9	0,2	0,8	5	40	OFF	3,87	3,26
10	0,4	0,8	5	40	OFF	3,88	3,25
11	0,2	1,2	5	40	OFF	5,81	4,88
12	0,4	1,2	5	40	OFF	5,80	4,89
13	0,2	0,8	10	40	OFF	3,88	3,25
14	0,4	0,8	10	40	OFF	3,86	3,27
15	0,2	1,2	10	40	OFF	5,82	4,89
16	0,4	1,2	10	40	OFF	5,80	4,90
17	0,2	0,8	5	20	ON	25,31	0,50
18	0,4	0,8	5	20	ON	15,43	0,82
19	0,2	1,2	5	20	ON	27,46	1,03
20	0,4	1,2	5	20	ON	17,82	1,59
21	0,2	0,8	10	20	ON	26,13	0,48
22	0,4	0,8	10	20	ON	15,66	0,8
23	0,2	1,2	10	20	ON	28,28	1,00
24	0,4	1,2	10	20	ON	18,06	1,57
25	0,2	0,8	5	40	ON	46,61	0,27
26	0,4	0,8	5	40	ON	26,55	0,48
27	0,2	1,2	5	40	ON	48,61	0,58
28	0,4	1,2	5	40	ON	28,67	0,99
29	0,2	0,8	10	40	ON	48,22	0,26
30	0,4	0,8	10	40	ON	27,02	0,47
31	0,2	1,2	10	40	ON	50,23	0,57
32	0,4	1,2	10	40	ON	29,14	0,97

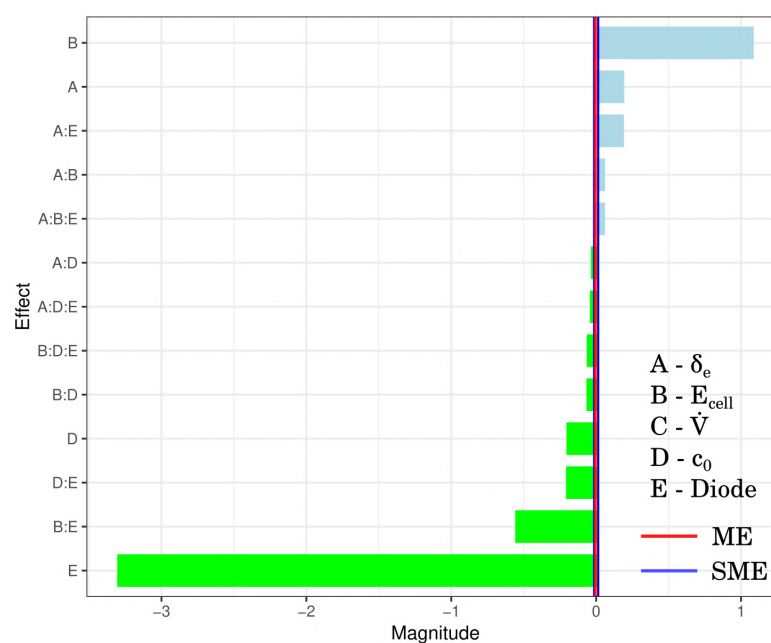
altos intensificam a força eletrostática que retém íons na camada dupla elétrica. A concentração inicial de NaCl (c_0) apresenta um interessante efeito positivo na remoção iônica. O melhor desempenho observado em c_0 elevados atribui-se à redução da resistência da célula, decorrente da maior condutividade de eletrólitos concentrados. A presença dos diodos (E) impacta mais fortemente o SAC, comprovando que a configuração proposta amplifica significativamente a remoção iônica. Observam-se ainda três efeitos de segunda ordem: $\delta_e : c_0$, $\delta_e : \text{Diodo}$

e c_0 : Diodo. Primeiramente, o efeito negativo de $\delta_e : c_0$ explica-se pela redução de perdas ôhmicas quando se combinam eletrodo fino e eletrólito concentrado. O efeito δ_e : Diodo demonstra que eletrodos finos proporcionam caminho difusivo mais curto para os íons alcançarem o diodo e serem ejetados da célula. A interação positiva c_0 : Diodo é particularmente relevante, pois sua magnitude equipara-se ao efeito de primeira ordem de c_0 , indicando que a dependência de c_0 é fortemente modulada pelos diodos iônicos. À medida que a condutividade do eletrólito decai durante a eletrossorção, um c_0 elevado mitiga a queda ôhmica causada pela retenção iônica na camada dupla elétrica, promovendo migração iônica mais efetiva. Contudo, no CDI convencional, eletrólitos concentrados saturam eletrodos porosos mais rapidamente. Assim, a configuração com diodos é o fator-chave para o maior SAC em altos c_0 , evidenciando a sinergia entre concentração salina e o mecanismo de ejeção com diodos, o que demonstra o potencial do sistema proposto para dessalinização de águas de salinidade mais elevada.

Em relação ao consumo específico de energia (η), o gráfico de Pareto mostra que δ_e , E_{cell} , c_0 e Diodo afetam significativamente a resposta. Também estão presentes efeitos de interação de segunda ordem $\delta_e : E_{cell}$, $\delta_e : c_0$, $\delta_e : \text{Diodo}$, $E_{cell} : c_0$, $E_{cell} : \text{Diodo}$, $c_0 : \text{Diodo}$, e interações de terceira ordem $\delta_e : E_{cell} : \text{Diodo}$, $\delta_e : c_0 : \text{Diodo}$ e $E_{cell} : c_0 : \text{Diodo}$. O parâmetro δ_e exerce efeito negativo sobre η , atribuível à redução na eficiência de remoção iônica com eletrodos mais espessos, conforme discutido anteriormente. Como esperado, E_{cell} apresenta efeito positivo, pois um potencial mais alto aplicado à célula corresponde a maior aporte energético ao sistema. Os efeitos negativos de c_0 e Diodo associam-se ao aumento da remoção iônica em eletrólitos concentrados; novamente, o efeito dos diodos possui a maior magnitude. Isso indica que a configuração proposta remove maior quantidade de íons com o mesmo aporte energético. Adicionalmente, o efeito de interação de segunda ordem $E_{cell} : \text{Diodo}$ revela uma relação sinérgica entre consumo energético e a configuração com diodos. Como este arranjo poten-



(a)



(b)

Figura 17: Gráfico de Pareto obtido a partir das simulações do planejamento 2^5 para (a) SAC e (b) η , juntamente com as barras de significância determinadas pelo método de Lenth. Apenas os efeitos estatisticamente significativos são apresentados. (ME: erro marginal, SME: erro marginal simultâneo)

cializa a remoção iônica, o processo de dessalinização pode operar com valores de E_{cell} inferiores aos da deionização capacitiva convencional. Demais efeitos de interação (segunda e terceira ordens) exibem magnitudes menos pronunciadas, mas evidenciam sinergias entre δ_e , E_{cell} , c_0 e Diodo, corroborando o potencial de

redução de η com a configuração proposta.

A Figura 18 apresenta os perfis de concentração salina (SAC) sob diferentes condições experimentais do planejamento fatorial 2^5 (Tabela 11). No Experimento 7 ($\delta_e = 0, 2\text{mm}$, $E_{cell} = 1, 2\text{V}$, $\dot{V} = 10\text{mL min}^{-1}$, $c_0 = 20\text{ mM}$) – sem diodos – observa-se comportamento típico de CDI potencioestática. Em contraste, o Experimento 23 exhibe declínio contínuo na concentração salina, estabilizando-se abaixo de c_0 após 40 min (Figura 18a).

Destaca-se o comportamento distinto da SAC na configuração com diodos: SAC aumenta quase linearmente no tempo. Na ausência de diodos, a saturação eletródica torna-se evidente após 40 min, limitando adsorção adicional. Tendências similares aparecem nos Experimentos 15 e 31 (ambos com $c_0 = 40\text{ mM}$), onde a concentração salina estabiliza-se abaixo de c_0 , confirmando o impacto combinado da concentração eletrolítica e diodos (Figura 18c).

Esses resultados evidenciam o desempenho superior da configuração assistida por diodos. Essa abordagem proporciona aumento de 763% no SAC versus CDI convencional (Figura 18d), superando significativamente valores reportados na literatura para sistemas CDI baseados em carbono, destacando sua eficácia na remoção iônica.^{8,57,62,108–110}

A distribuição espacial da concentração salina é um parâmetro de difícil obtenção experimental. Em contraste, simulações numéricas permitem avaliar a concentração das espécies em qualquer região da geometria e em qualquer instante. Na configuração com diodos iônicos, observa-se a formação de um gradiente de concentração significativo nos eletrodos (Figura 19). A concentração de Na^+ no interior do cátodo evidencia o efeito da configuração com diodos sobre o processo de remoção iônica, sendo observado um gradiente pronunciado de Na^+ que se estende até a região onde o diodo está localizado (Figura 19a). O fluxo total de Na^+ segue o gradiente de concentração induzido pela presença do diodo iônico. Perfis idênticos de concentração e fluxo também são observados no ânodo

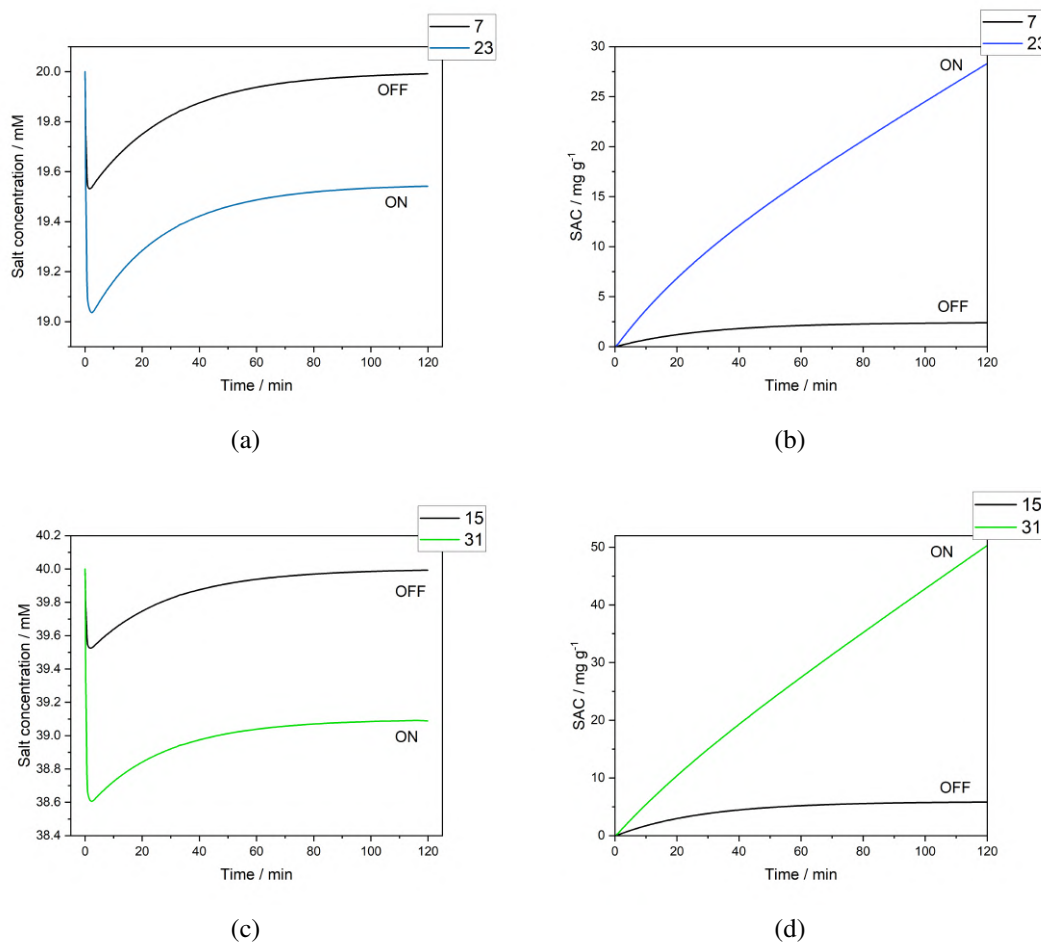


Figura 18: Concentração de sal e SAC simuladas dos experimentos 7, 23, 15 e 31 do planejamento fatorial 2^5 (Tabela 11).

para íons Cl^- , confirmando o efeito da configuração com diodos no transporte iônico (Figura 19b). Em contraste, numa configuração convencional de CDI, o acúmulo de íons Na^+ no cátodo resulta na saturação de grande parte do eletrodo. O fluxo total também aponta na mesma direção observada na configuração com diodos, mas neste caso verifica-se um desvio nos vetores de fluxo próximo à base do cátodo, decorrente da saturação da camada dupla elétrica naquela região do eletrodo. Comportamento análogo ocorre com íons Cl^- no ânodo.

Além de evitar a saturação da camada dupla elétrica do eletrodo, a presença de diodos iônicos induz a formação de um gradiente de concentração pronunciado no interior do eletrodo, o que pode contribuir significativamente para a quantidade de íons removidos durante o processo. Esse gradiente impulsiona

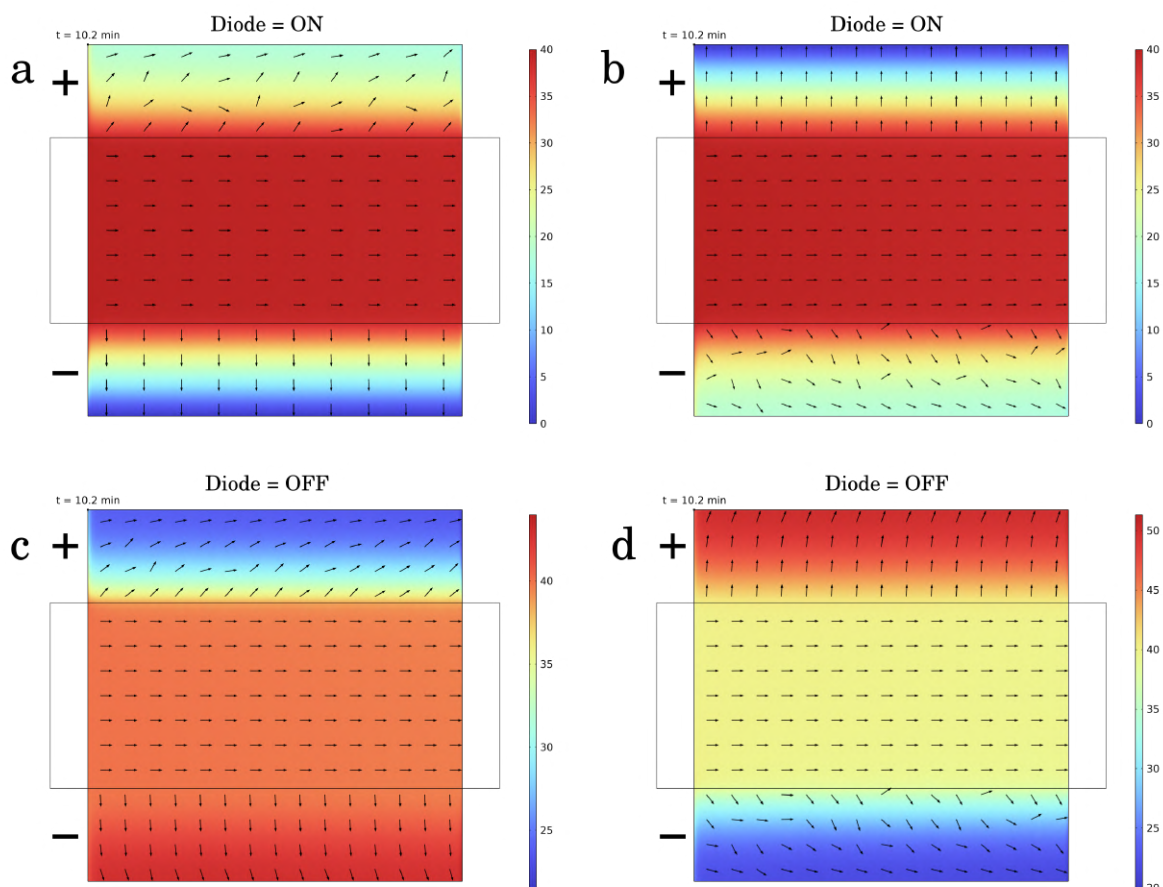


Figura 19: Resultados da simulação computacional para a distribuição de concentração de Na⁺ e Cl⁻ ao longo de toda a célula de deionização para os Experimentos 16 e 32. ($\delta_e = 0,4\text{mm}$, $E_{cell} = 1,2\text{V}$, $\dot{V} = 10\text{mL min}^{-1}$, $c_0 = 40\text{mmol L}^{-1}$). (a) Exp. 32: A cor representa a concentração de Na⁺; as setas indicam os vetores de fluxo total de Na⁺. (b) Exp. 32: A cor representa a concentração de Cl⁻; as setas indicam os vetores de fluxo total de Cl⁻. (c) Exp. 16: A cor representa a concentração de Na⁺; as setas indicam os vetores de fluxo total de Na⁺. (d) Exp. 16: A cor representa a concentração de Cl⁻; as setas indicam os vetores de fluxo total de Cl⁻.

o transporte de íons Na⁺ através da matriz porosa em direção ao diodo iônico, conforme evidenciado pela maior magnitude do fluxo difusivo observado na configuração com diodos em comparação com a CDI convencional. O fluxo difusivo apresenta um aumento de 1171% com os diodos, destacando esta expressiva contribuição possibilitada pelo gradiente de concentração estabelecido no eletrodo.

Em resumo, a configuração combinada CDI + diodos iônicos aprimorou significativamente a deionização de águas salobras. O diodo iônico, atuando como um sumidouro na base do eletrodo, induz a expulsão de íons da matriz porosa do eletrodo, promovendo um gradiente de concentração acentuado que

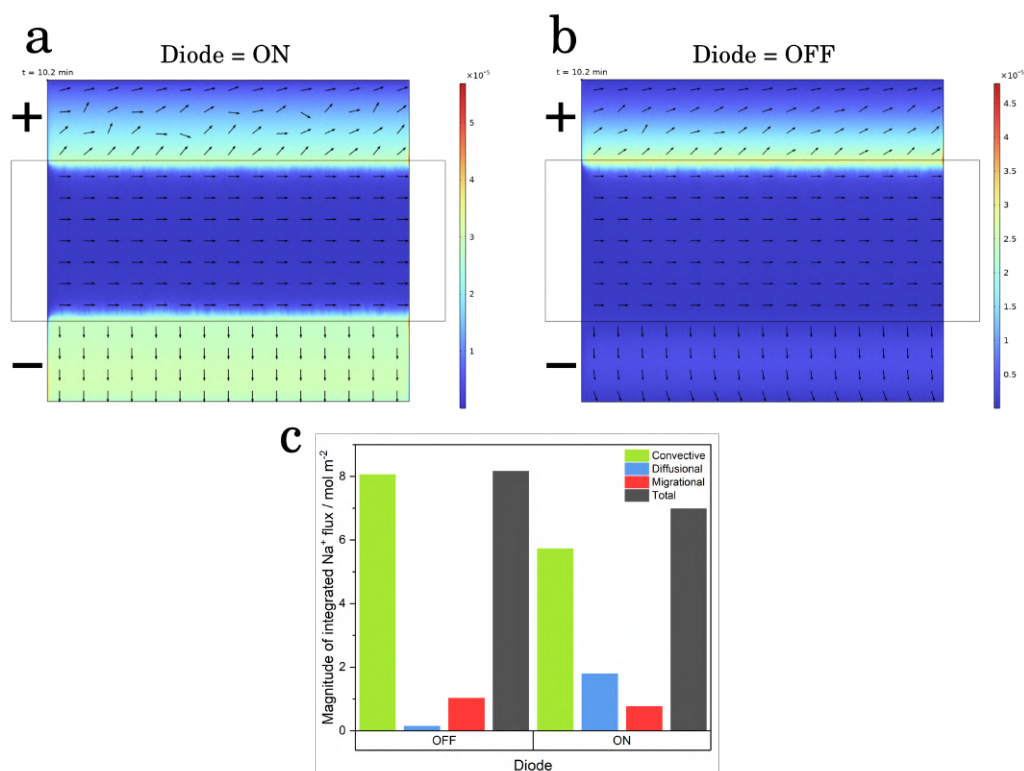


Figura 20: Resultados de simulação para a magnitude do fluxo difusional de Na⁺ para o (a) exp 32 e (b) exp 16.

amplifica o fluxo difusivo em direção ao diodo. Adicionalmente, a eficiência de dessalinização otimizada observada no maior valor de concentração evidencia o potencial desta configuração para produção de água potável a partir de fontes com maior teor salino.

5.3 Estudo de célula de deionização

5.3.1 Caracterizações eletroquímicas do eletrodo de FCA

O feltro de carbono ativado foi caracterizado quanto ao seu perfil eletroquímico por voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática. Os voltamogramas apresentam um formato quase retangular característico de supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) em diferentes velocidades de varredura (Figura 21a). A ausência de picos redox no voltamograma evidencia que o mecanismo de remoção de íons é puramente capacitivo.

A curva de GCD obtida para o FCA possui o formato triangular es-

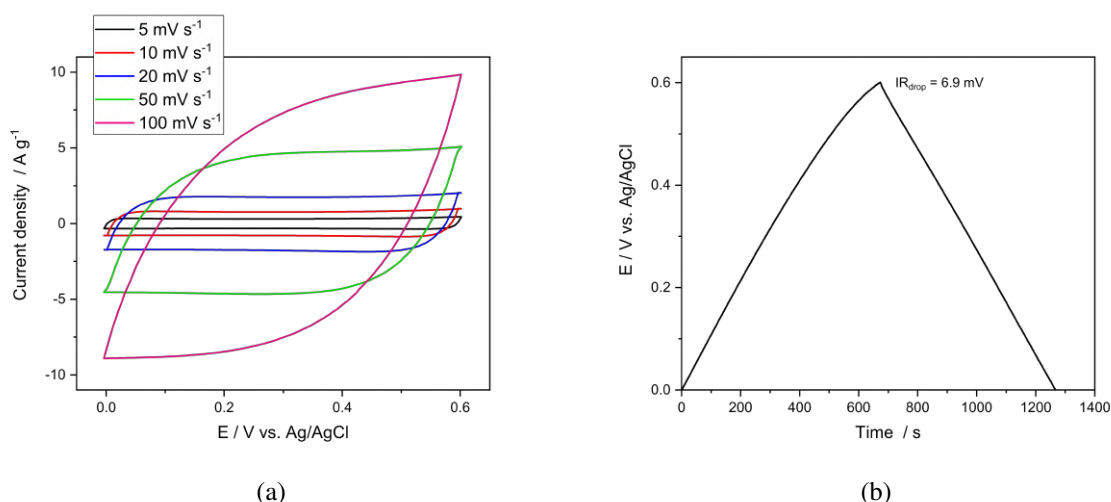


Figura 21: Voltamograma (a) e curva de carga e descarga galvanostática (b) obtidos para o eletrodo de FCA.

perado para EDLCs, confirmando que a deionização é governada pela adsorção eletrostática dos íons nos microporos do FCA (Figura 21b). O potencial durante a carga apresenta uma relação linear com o tempo e o mesmo pode ser verificado para o processo de descarga. A simetria entre carga e descarga indica reversibilidade do processo e estabilidade do material. Além disso, a iR_{drop} de 6,9 mV mostra que o FCA possui uma baixa resistência interna. A capacitância específica (C_s) calculada a partir da curva de descarga foi de 99 F g⁻¹. Esse valor é condizente com as capacitâncias reportadas para eletrodos baseados em materiais carbonáceos com aplicações em supercapacitores e DIC.¹¹¹⁻¹¹⁵ Vale ressaltar que essas medidas foram obtidas em uma célula Swagelok[®], onde os eletrodos de FCA estão firmemente comprimidos entre os coletores de corrente. Dessa forma, há um contato maior entre as fibras de carbono que diminui as perdas ôhmicas. Esse efeito possui grande relevância no processo de deionização e será abordado mais à frente.

5.3.2 Resultados do planejamento estatístico

A Tabela 12 apresenta os valores de SAC, Λ , η e WR com as respectivas condições experimentais em que foram obtidos. O tempo de residência do

eletrólito na célula foi determinado pela equação que segue

$$\tau = \frac{L\epsilon}{u} \quad (47)$$

Tabela 12: Resultados do planejamento Box-Behnken.

Exp	L / cm	ϵ	$u / \text{cm s}^{-1}$	τ / s	$\text{SAC} / \text{mg g}^{-1}$	$\Lambda / \%$	$\eta / \text{J mg}^{-1}$	$WR / \%$
1	10	0,34	0,6	5,67	5,09	87,54	1,60	48,38
2	30	0,34	0,6	17,0	10,63	46,70	3,61	84,92
3	10	0,78	0,6	13,0	5,25	46,03	1,44	44,87
4	30	0,78	0,6	39,0	6,17	74,82	2,09	53,33
5	10	0,56	0,4	14,0	4,77	46,52	2,08	43,59
6	30	0,56	0,4	42,0	4,20	59,96	2,65	58,38
7	10	0,56	0,8	7,0	1,39	88,32	1,57	49,43
8	30	0,56	0,8	21,0	4,93	99,00	1,30	52,37
9	20	0,34	0,4	17,0	12,69	93,59	1,38	58,89
10	20	0,78	0,4	39,0	8,01	91,02	1,57	52,04
11	20	0,34	0,8	8,5	7,34	96,02	1,02	62,45
12	20	0,78	0,8	19,5	11,28	89,78	1,37	53,26
13	20	0,56	0,6	18,7	2,14	72,12	2,2	53,77
14	20	0,56	0,6	18,7	1,80	63,50	2,48	52,64
15	20	0,56	0,6	18,7	2,45	61,55	2,88	51,23

L = comprimento do eletrodo, ϵ = porosidade, u = velocidade de escoamento de eletrólito e τ = tempo de residência.

O modelo ajustado para a SAC apresentou uma regressão significativa a um nível de confiança de 95% com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9806, indicando um bom ajuste com os dados experimentais. Além disso, a falta de ajuste do modelo não foi significativa, o que permite a utilização dessa regressão para a realização de predições.

O gráfico de Pareto mostra que todas as variáveis são significativas a 95% de confiança. Verifica-se efeitos quadráticos positivos de ϵ e u , o que indica uma região de mínimo dentro das condições de contorno avaliadas nesse planejamento, e também o papel não trivial que essas variáveis exercem sobre a SAC. Os efeitos ϵ^2 e u^2 serão abordados de forma mais aprofundada posteriormente nessa discussão. L também afeta significativamente a remoção de íons, e esse efeito

Tabela 13: Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para o planejamento Box-Behnken.

$R^2 = 0,9806$	SQ	GL	MQ	F	F-distribuição
Regressão	170,03	9	18,89	28,11	3,67
Resíduo	3,36	5	0,67		
Falta de ajuste	3,15	3	1,05	9,93	19,16
Erro puro	0,21	2	0,11		
SQT	176,75	14			

SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, MQ média quadrática, SQT = soma quadrática total.

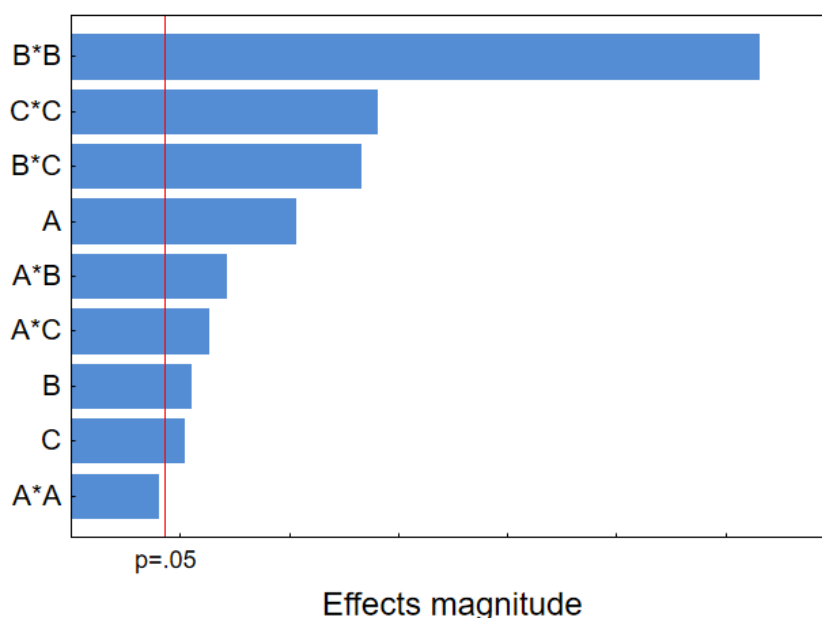


Figura 22: Gráfico de Pareto (a) e relação entre os valores preditos e observados para a SAC no planejamento Box-Behnken. A = L = comprimento do eletrodo, B = ϵ porosidade e C = u = velocidade de escoamento de eletrólito.

está relacionado com o aumento de τ em função de L (Equação 47). ϵ apresenta também um efeito linear negativo, mostrando a tendência de maiores valores de SAC para a menor porosidade. u apresenta um efeito negativo linear que pode estar relacionado com a diminuição de τ em função do aumento da velocidade do eletrólito. Os efeitos de segunda ordem $L : \epsilon$, $L : u$ e $\epsilon : u$ também demonstraram significância estatística, evidenciando o forte sinergismo entre essas variáveis sobre a capacidade de remoção de íons. A interação entre L e ϵ é negativa, demonstrando que a combinação do nível superior de L com o nível inferior de ϵ

leva a uma maior SAC e vice-versa. O mesmo processo ocorre para a interação entre L e u . Por fim, $\epsilon : u$ é o efeito de segunda ordem que mais contribui para a resposta, mostrando que a combinação entre o número de camadas de FCA aliado à velocidade de escoamento do eletrólito desempenha um papel significativo na eletrossorção. Esse forte sinergismo entre variáveis, em partes, se deve à influência de cada uma sobre o τ , mas essa relação não é suficiente para explicar o significado físico de todos os efeitos.

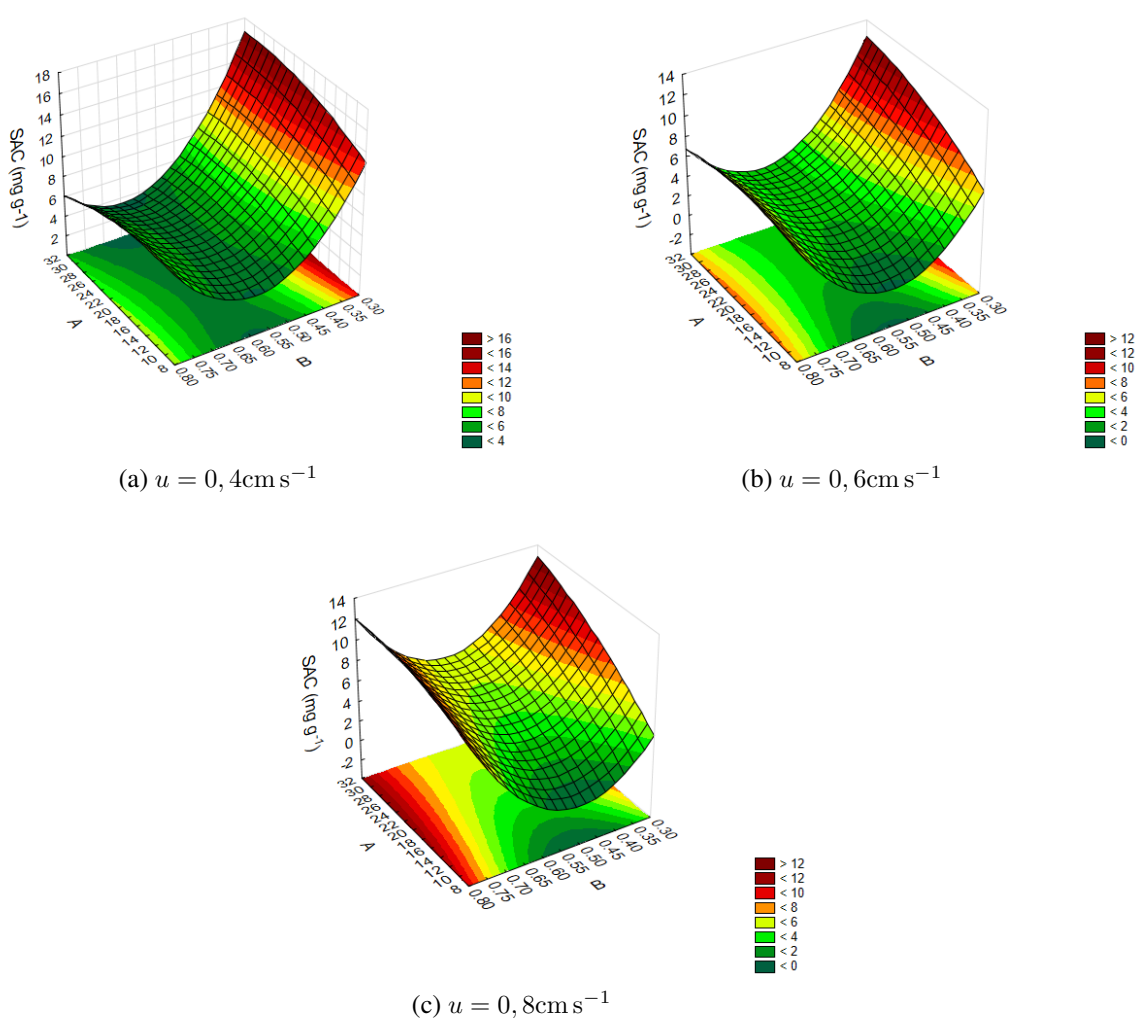


Figura 23: Superfícies de resposta da SAC em função de L (A) e ϵ (B).

A análise do gráfico de Pareto evidenciou a complexidade do efeito das variáveis sobre SAC, principalmente de ϵ e u . Desse modo, é necessário analisar as superfícies de resposta para uma melhor compreensão dos efeitos estatisticamente significativos, bem como para avaliar a variação da SAC em todas

as condições de contorno avaliadas no planejamento. Pode-se verificar que a SAC em função de L e ϵ apresenta valores intermediários no menor nível de porosidade. No nível intermediário de ϵ , a SAC atinge um valor mínimo, o que poderia ser explicado pela diminuição da disponibilidade de poros conforme ocorre compressão das camadas de feltro (Figura 23a). Contudo, observa-se a maior SAC para $\epsilon = 0,34$ e $L = 30$ cm. Por um lado, um L maior implica em um aumento de τ , que implica em maior contato da solução com a matriz porosa, o que pode justificar a performance aprimorada. Entretanto, o tempo de residência diminui com a redução da porosidade, e dessa forma, τ por si só não é capaz de justificar o comportamento da superfície de resposta. A diminuição da porosidade implica em um aumento da velocidade intersticial (v_i) na matriz porosa, dada pela Equação 48. O aumento de v_i pode aprimorar o processo de transferência de massa externa à fibra de carbono, facilitando a chegada dos íons até a boca do poro e, conseqüentemente, a retenção desses íons na dupla camada elétrica. Além disso, a compressão de 3 camadas de FCA ($\epsilon = 0,34$) resulta na diminuição dos espaços vazios do eletrodo feltro e possibilita um maior contato das fibras de carbono entre si, o que leva a uma diminuição da resistência do eletrodo. Além disso, é importante ressaltar que mesmo estando em uma condição que favorece τ ($u = 0,4$ cm s⁻¹), a SAC ainda é mais elevada para a menor porosidade, indicando que a sobreposição de camadas de FCA aprimora a capacidade do sistema de remover íons.

$$v_i = \frac{u}{\epsilon} \quad (48)$$

A superfície obtida com $u = 0,6$ cm s⁻¹ apresenta o mesmo perfil com a exceção de que há um aumento na SAC na menor porosidade (Figura 23b). Nesse caso, o efeito de u sobre o transporte de íons até os microporos pode ter levado a essa maior quantidade de íons removidos. O efeito de L é mais pronunciado na menor porosidade devido à interação significativa entre essas variáveis. Esses resultados indicam que a melhor performance de deionização pode ser obtida em condições

onde há um balanço entre tempo de residência e o coeficiente de transferência de massa (k_m). O papel não trivial desses parâmetros na SAC fica ainda mais evidente na Figura 23c, uma vez que os maiores valores de SAC são obtidos quando $\epsilon = 0,78$ e $\epsilon = 0,34$. Entretanto, para $\epsilon = 0,56$ a SAC é menor, independentemente das condições de L e u . Como a SAC aumenta com o aumento do número de camadas de FCA, não é possível inferir que a diminuição observada para 2 camadas seja causada simplesmente pela diminuição da porosidade.

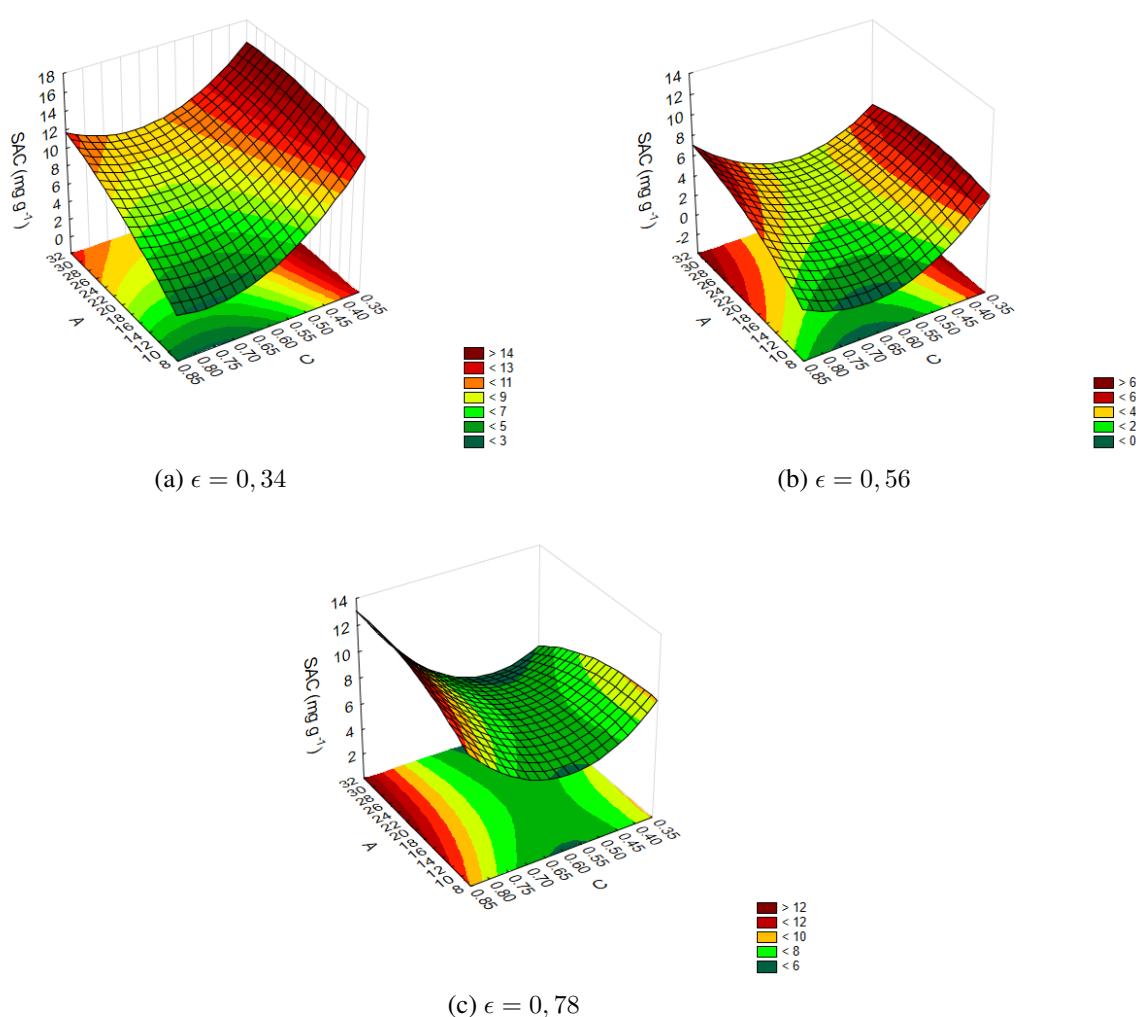


Figura 24: Superfícies de resposta da SAC em função de L (A) e u (C).

Ao avaliar a SAC em função de L e u , observa-se que o aumento da remoção de íons ocorre no sentido do aumento de L e u quando $\epsilon = 0,34$. O maior comprimento de eletrodo aumenta τ , enquanto que maiores velocidades de eletrólito diminuem esse valor. Desse modo, o processo de DIC utilizando maior vazão

de eletrólito e um eletrodo mais longo aprimora simultaneamente o tempo de residência e a transferência de massa no meio poroso, mais um indicativo do balanço entre k_m e τ que explica a melhor performance de remoção iônica. Partindo para $\epsilon = 0,56$, verifica-se maior SAC nas extremidades da superfície. Quando $u = 0,4$ cm s⁻¹, τ é favorecido, enquanto que para $u = 0,8$ cm s⁻¹, k_m é favorecido. A remoção de íons é menor comparada às outras superfícies devido ao efeito deletério de duas camadas sobrepostas de FCA. Para $\epsilon = 0,78$, a maior remoção de íons ocorre nas menores velocidades de eletrólito. Então, é possível inferir que o processo de eletrossorção é favorecido pelo aumento do tempo de residência do eletrólito. Em princípio, uma maior porosidade tende a ampliar a área de contato eletrodo–eletrólito, favorecendo que mais íons alcancem os sítios ativos da dupla camada elétrica. No entanto, é importante destacar que porosidade excessiva ou mal distribuída pode reduzir a densidade de material ativo e a condutividade elétrica do eletrodo, resultando no efeito contrário, ou seja, menor eficiência de adsorção. Por outro lado, a compactação de camadas diminui a resistência do eletrodo, o que acelera a cinética de eletrossorção e, aliada à transferência de massa promovida pela maior velocidade, permite uma remoção de íons superior.

Por fim, as superfícies da Figura 25 confirmam que a utilização de duas camadas de FCA reduz a SAC. Para $L = 10$ cm a condição de menor ϵ é favorecida para maior u (Figura 25a). Já no caso de 3 camadas de FCA a SAC é favorecida na menor velocidade do eletrólito. Aqui, há uma dominância do tempo de residência sobre a eficiência de dessalinização devido ao caminho mais curto para escoamento do eletrólito. Quando $L = 20$ cm, verifica-se que a região de mínimo está localizada no centro da superfície, mas é possível notar que u favorece a deionização no seu nível inferior, quando há um maior número de camadas de feltro (Figura 25b). Por outro lado, o maior valor de u favorece a SAC na menor porosidade. O aumento de L para 30 cm desloca o mínimo da superfície na direção do aumento de ϵ e diminuição de u , e os maiores valores de SAC são

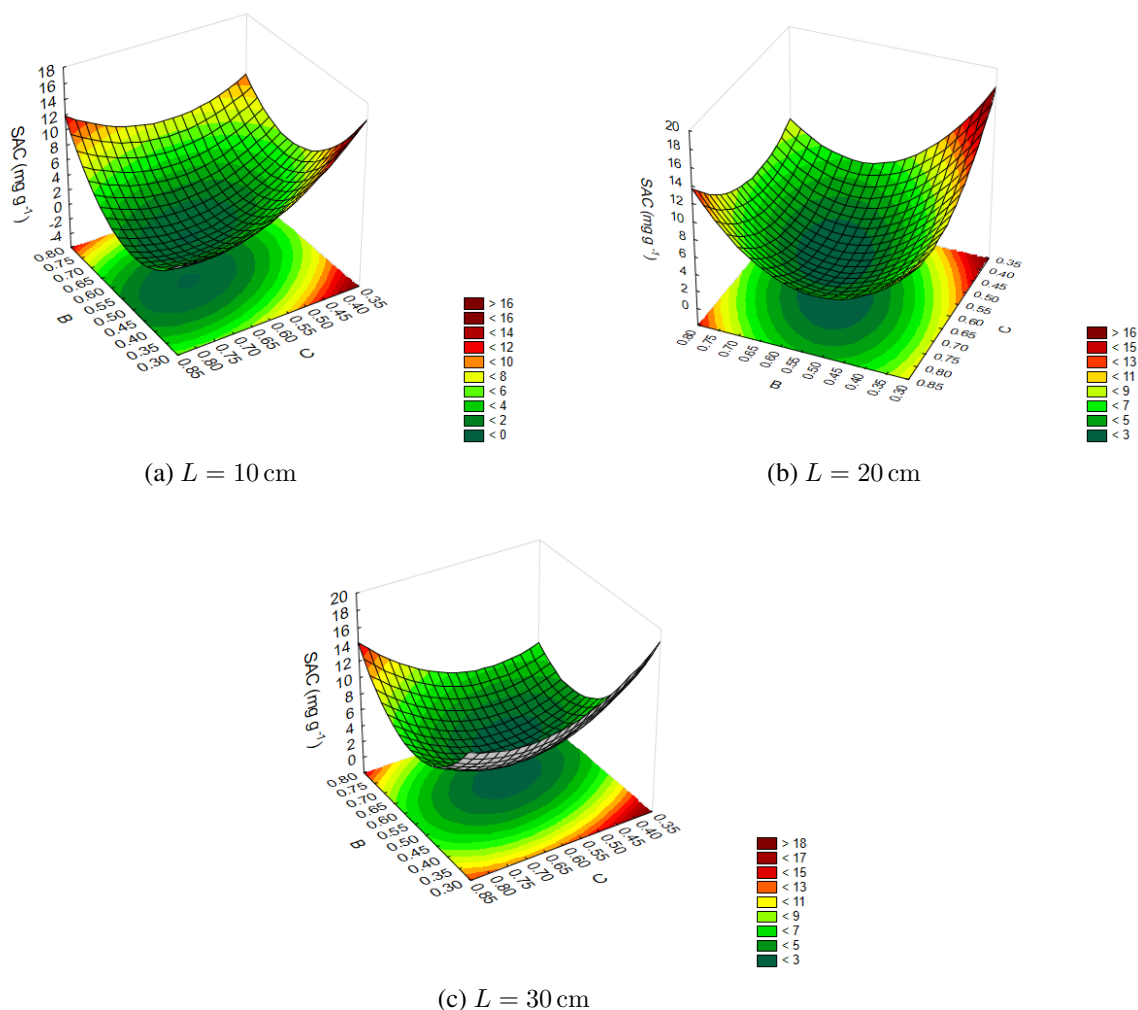


Figura 25: Superfícies de resposta da SAC em função de ϵ (B) e u (C).

observados para a menor porosidade (Figura 25c).

No caso da eficiência de carga (Λ) e do consumo energético específico (η), o modelo de regressão obtido pelo planejamento Box-Behnken não apresentou um ajuste estatisticamente adequado. Isso indica que essas respostas não podem ser satisfatoriamente descritas por esse modelo, pois seu comportamento não segue as mesmas tendências da SAC em função de L , ϵ e u .

O ajuste do modelo feito para a recuperação de água (WR) apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9253 com uma regressão estatisticamente significativa a um nível de confiança de 95%. A falta de ajuste do modelo não foi significativa, confirmando a adequação do modelo de regressão aos dados experimentais.

Tabela 14: Análise de variância realizada para validação da regressão para WR.

$R^2 = 0,9253$	SQ	GL	MQ	F	F-distribuição
Regressão	1182,78	9	131,42	6,87	4,77
Resíduo	95,63	5	19,13		
Falta de ajuste	40,47	2	13,50	0,50	19,6
Erro puro	55,17	3	27,57		
SQT	1325,73	14			

SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, MQ média quadrática, SQT = soma quadrática total.

O gráfico de Pareto obtido para WR mostra que L e ϵ afetam significativamente WR, e também há um efeito de interação entre essas duas variáveis no limite de significância (Figura 26). Avaliando a superfície de resposta obtida em função de L e u , percebe-se que a maior porcentagem de água recuperada ocorre no maior comprimento de eletrodo e menor porosidade.

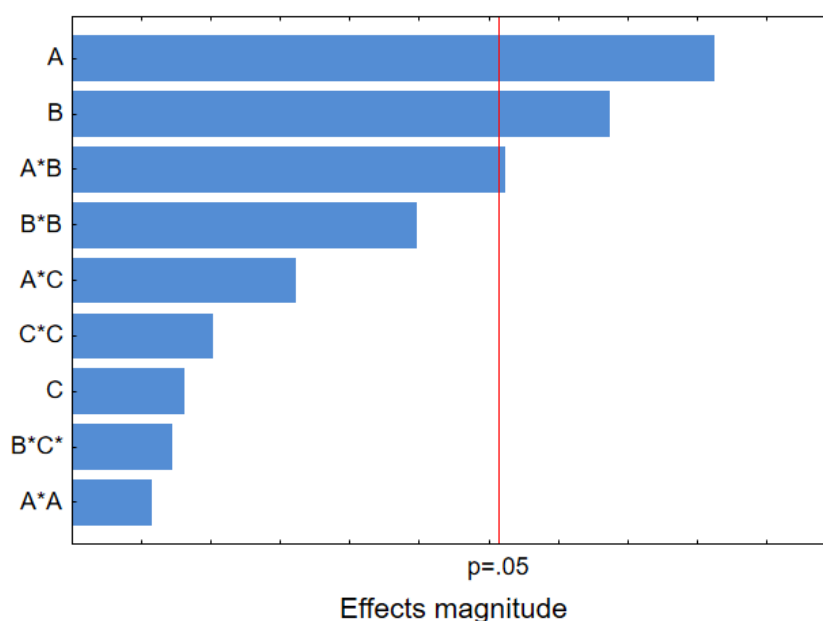


Figura 26: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento Box-Behnken para WR.

Apesar de parecer contraditório, num primeiro momento, o efeito de L se justifica pela interação dessa variável com ϵ . O eletrodo mais longo poderia implicar em um processo mais lento de dessorção dada a área elevada de material poroso. Entretanto, como a maior WR é observada para 3 camadas de FCA, pode-

se inferir que a cinética do processo é mais rápida. Isso pode ser explicado pelo efeito da sobreposição de camadas de FCA. Como já mencionado anteriormente, a compressão promove maior contato entre as fibras, e a condutividade do eletrodo é aprimorada. Assim, com uma menor resistência, a cinética do processo é favorecida. Isso mostra que a sobreposição de camadas de FCA aprimorou não só a remoção iônica, como consumiu uma menor quantidade de água na etapa de regeneração. Esse resultado é de grande relevância para aplicações práticas de DIC, uma vez que é necessário que seja removida a maior quantidade de íons possível com o menor volume gerado de rejeito.

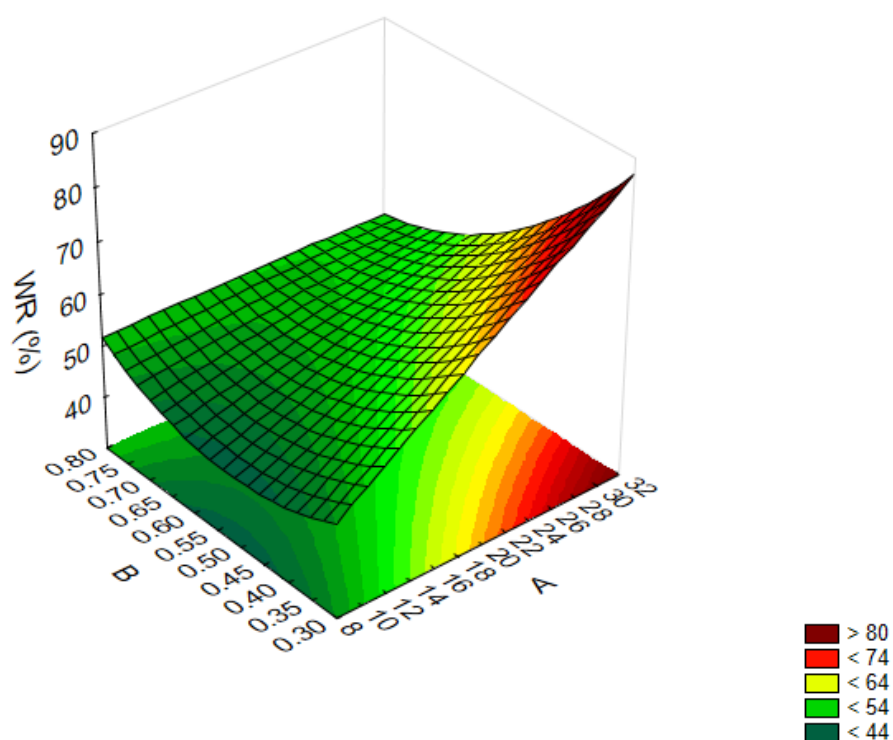


Figura 27: Recuperação de água em função do comprimento do eletrodo (A) e porosidade (B).

5.3.3 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica e elétrica

A EIS foi empregada para avaliar os processos interfaciais que ocorrem na célula de DIC nas diferentes condições de porosidade estudadas no planejamento (1, 2 e 3 camadas de FCA). Adicionalmente, ensaios de espectroscopia de impedância elétrica foram realizados para avaliar os fenômenos elétricos em fun-

ção da compressão e sobreposição de camadas de FCA. O diagrama de Nyquist para as três configurações mostra a formação de semicírculos que caracterizam processos com comportamento resistivo e capacitivo (Figura 28). A configuração de 1 camada apresenta um semicírculo incompleto de alta impedância, enquanto que para 2 e 3 camadas há dois semicírculos consecutivos, indicando a presença de pelo menos dois processos distintos.¹¹⁶ Além disso, vale ressaltar que, apesar da semelhança do diagrama, percebe-se que o semicírculo de alta frequência é menor para 3 camadas. Isso pode estar associado à compressão de três camadas de FCA, que leva a uma redução da resistência na interface eletrodo/eletrólito, devido ao maior contato entre as fibras de carbono, bem como à redução de porosidade^{117,118}

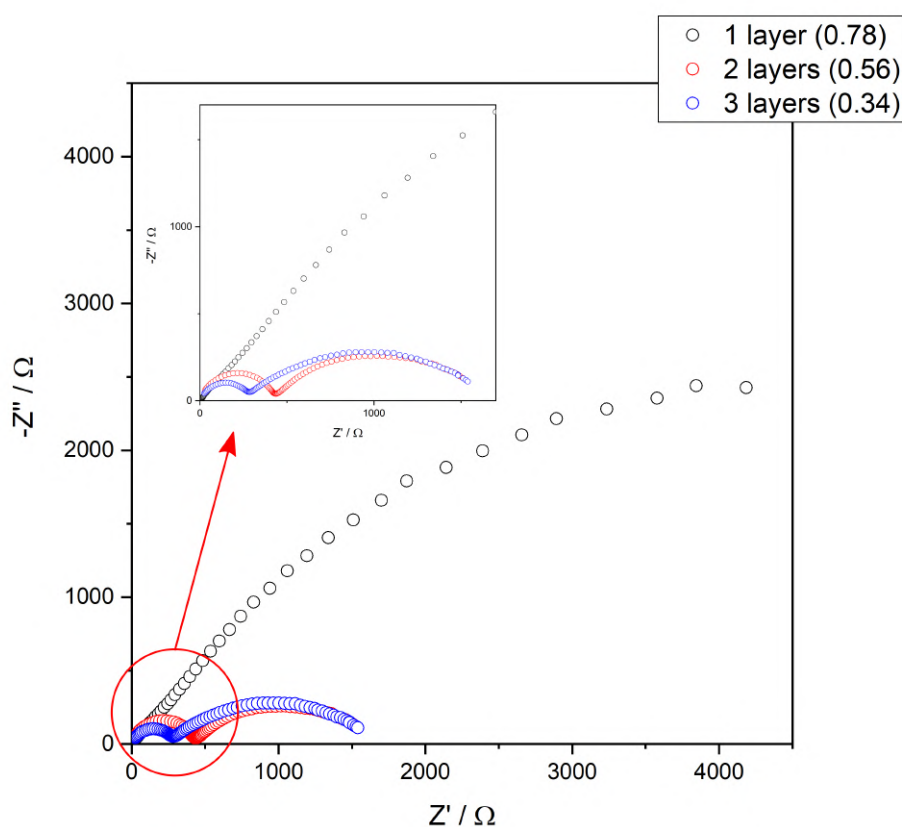


Figura 28: Diagrama de Nyquist obtido para as três configurações de porosidade.

Avaliando o diagrama de Nyquist para a admitância, percebe-se que a configuração de 1 camada apresenta um semicírculo amplo, com os valores de Y' e Y'' mais elevados em comparação às configurações de 2 e 3 camadas (Figura

29) . Tratando-se de um eletrodo poroso, a admitância mais elevada pode estar relacionada a uma maior permissividade à intercalação de íons. Desse modo, em um sistema com maior porosidade, maior será a facilidade de intercalação, o que explica a admitância mais elevada para 1 camada. A menor admitância observada com múltiplas camadas pode ser consequência dos diferentes processos que ocorrem nessas configurações, o que pode dispersar a resposta capacitiva. Contudo, 3 camadas de FCA apresentam uma maior admitância comparada a 2 camadas, possivelmente em decorrência da maior compressão.¹¹⁸ Esse comportamento reforça a necessidade da realização dos ensaios de impedância elétrica dessas configurações, de modo a separar as contribuições iônicas das elétricas na resposta global do sistema.

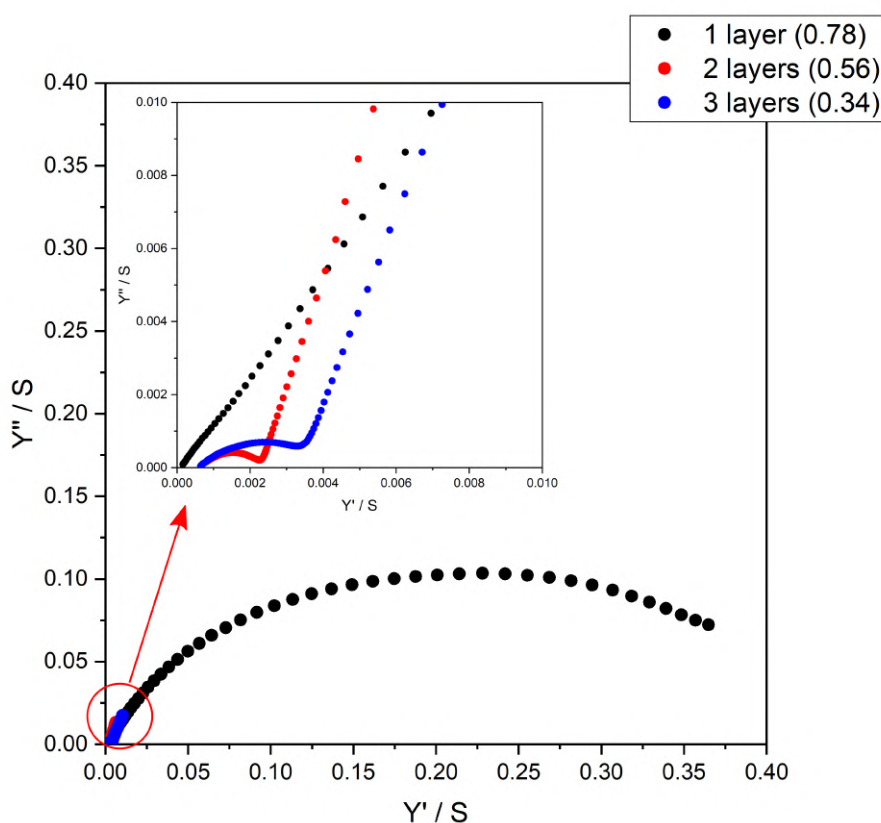


Figura 29: Diagrama Nyquist da admitância obtido para as três configurações de porosidade

O diagrama de Bode para 1 camada, apresentado na Figura 30, apresenta dois picos de ϕ , um em aproximadamente 100 Hz e outro entre 0,1 e 1 Hz.

A transição entre esses picos é suave e contínua e não há uma separação bem definida entre eles, o que pode indicar uma sobreposição parcial desses processos. O módulo de Z apresenta um perfil contínuo e não linear com uma inflexão entre 0,1 e 1 Hz, comportamento característico de processos onde não há uma separação clara entre as constantes de tempo.^{119,120} Essa sobreposição pode ser explicada pela heterogeneidade da distribuição de poros e tortuosidade do material.¹²¹ Considerando que o FCA é formado por fibras porosas de carbono enoveladas, a interação entre essas fibras apresenta uma resposta que pode ser associada ao pico em torno de 100 Hz, enquanto que a interface eletrodo/eletrólito nos microporos da fibra pode ser associada ao pico de menor frequência.^{122,123} Apesar das frequências diferentes em que ocorrem, o carregamento da dupla camada é dependente do transporte iônico na região entre as fibras de carbono (região de macroporos), o que pode explicar a sobreposição entre esses processos.

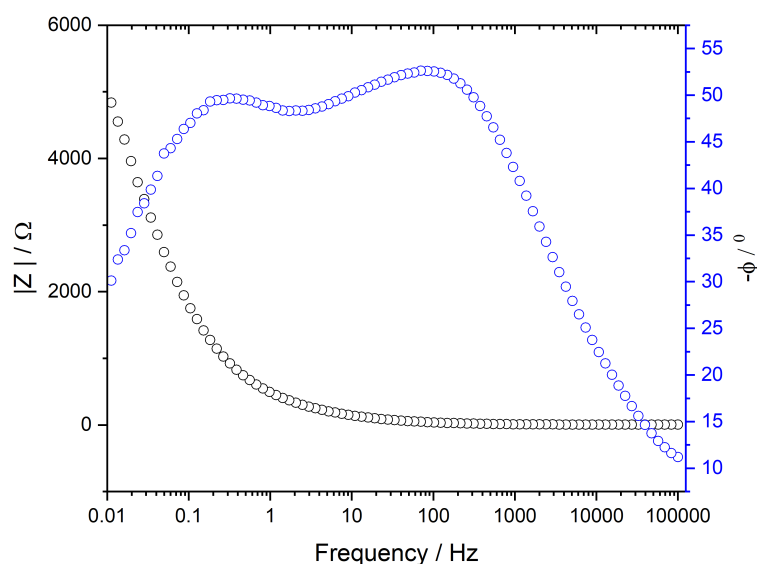


Figura 30: Diagrama de Bode para 1 camada de FCA.

No caso de duas camadas de FCA (Figura 31) também existem dois picos de ϕ mais bem definidos e em frequências diferentes das observadas na Figura 30. Pode-se observar um pico em 100 kHz e outro próximo de 1 Hz, indicando a ocorrência de dois processos interfaciais. Os dois processos que po-

dem ser associados a essas constantes de tempo são a resposta da interface eletrodo/eletrólito e a formação de uma interface entre camadas de feltro que afeta o transporte iônico, respectivamente. Verifica-se também que $|Z|$ se aproxima de um patamar na faixa entre 10 Hz e 10 kHz, o qual pode estar relacionado com limitações de transporte iônico causadas pela interface entre feltros. $|Z|$ já não apresenta um patamar bem definido entre 10 Hz e 10 kHz. Esses resultados indicam que há a formação de interfaces feltro-feltro para 2 camadas, mas a compressão mais intensa pode levar à diminuição da resistência e reduzir a limitação do transporte de massa pelas interfaces entre camadas.

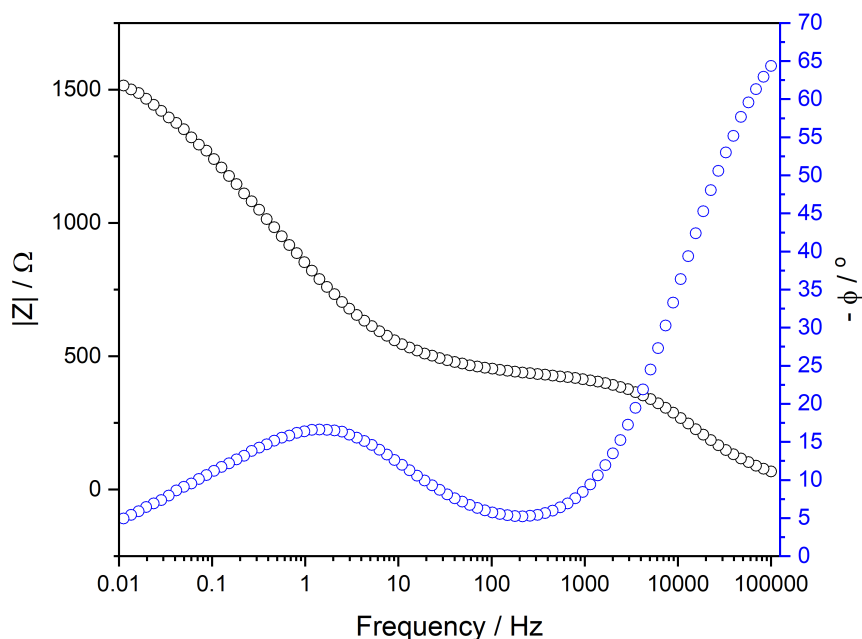


Figura 31: Diagrama de Bode para 2 camadas de FCA.

No diagrama de Bode para 3 eletrodos, pode-se observar um comportamento semelhante com dois processos distintos. No entanto, o pico associado à interface entre feltro ocorre em uma frequência ligeiramente mais alta, e não há a formação de um platô de $|Z|$ bem definido entre 10 Hz e 10 kHz. Essas informações indicam que há uma interface formada entre as camadas de feltro, mas há uma melhor conectividade elétrica e iônica em comparação a 2 camadas. A

transição suave de $|Z|$ entre frequências demonstra que 3 camadas de FCA sobrepostas possuem uma melhor integração e um comportamento mais homogêneo. Nesse caso, 3 camadas de 1,5 mm são comprimidas até que o conjunto atinja a espessura de uma camada individual. Portanto, ainda que presentes, as interfaces não apresentam uma limitação tão expressiva devido à intensa compressão a qual as camadas estão submetidas.

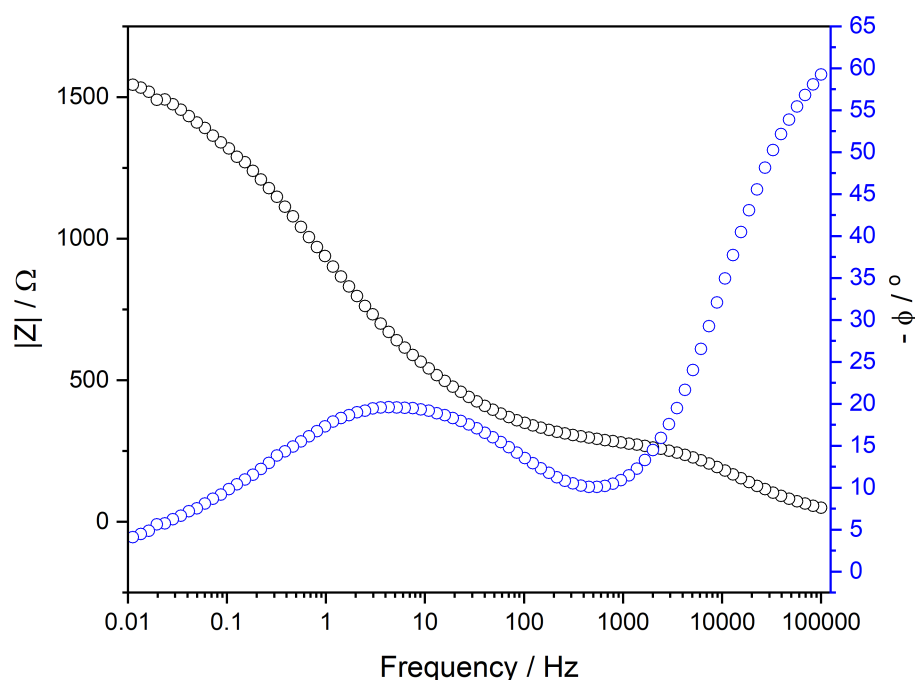


Figura 32: Diagrama de Bode para 3 camadas de FCA.

Os dados de impedância elétrica obtidos na célula sem eletrólito mostram o efeito da compressão e sobreposição de camadas na resposta elétrica do material. Para 1 camada de FCA, verifica-se que há apenas um semicírculo no diagrama de Nyquist, indicando a presença de apenas um processo resistivo e capacitivo (Figura 33). A compressão do feltro reduz expressivamente a sua impedância, evidenciada pela drástica redução no semicírculo para a espessura de 0,79 mm (52,7% de compressão). Esses resultados ajudam a explicar a maior impedância verificada para 1 camada. O feltro com uma espessura de 1,5 mm não está comprimido, o que faz com que os vazios da matriz porosa sejam mais

espaçados, reduzindo o contato entre as fibras.

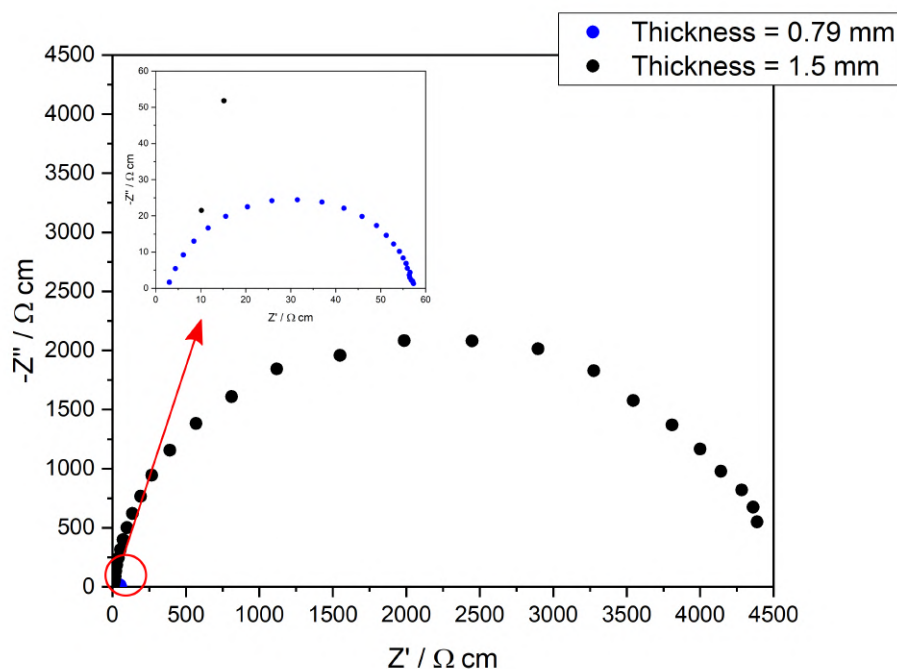


Figura 33: Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 1 camada de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).

No caso de 2 e 3 camadas de FCA (Figura 34 e 35), verifica-se um comportamento análogo em função da compressão. A condutividade do eletrodo é significativamente aprimorada conforme se comprimem as camadas devido à redução de espaços vazios e melhor contato entre as fibras de carbono.

Comparando-se os diagramas de Nyquist para 1, 2 e 3 camadas de feltro a uma espessura de 1,5 mm, verifica-se que não há um segundo semicírculo em baixa frequência e que a impedância é reduzida significativamente de acordo com a compactação dessas camadas, sendo que 3 camadas de FCA apresentam a menor impedância nessas condições (Figura 36). Desse modo, os resultados ajudam a fundamentar o porquê da melhor performance verificada para a menor porosidade (0,34) avaliada no planejamento. Apesar da porosidade reduzida, o maior contato entre as fibras reduz as perdas ôhmicas no eletrodo poroso, o que auxilia no carregamento mais eficaz da dupla camada durante a eletrossorção. Além disso, a ausência de um semicírculo em baixas frequências indica que não

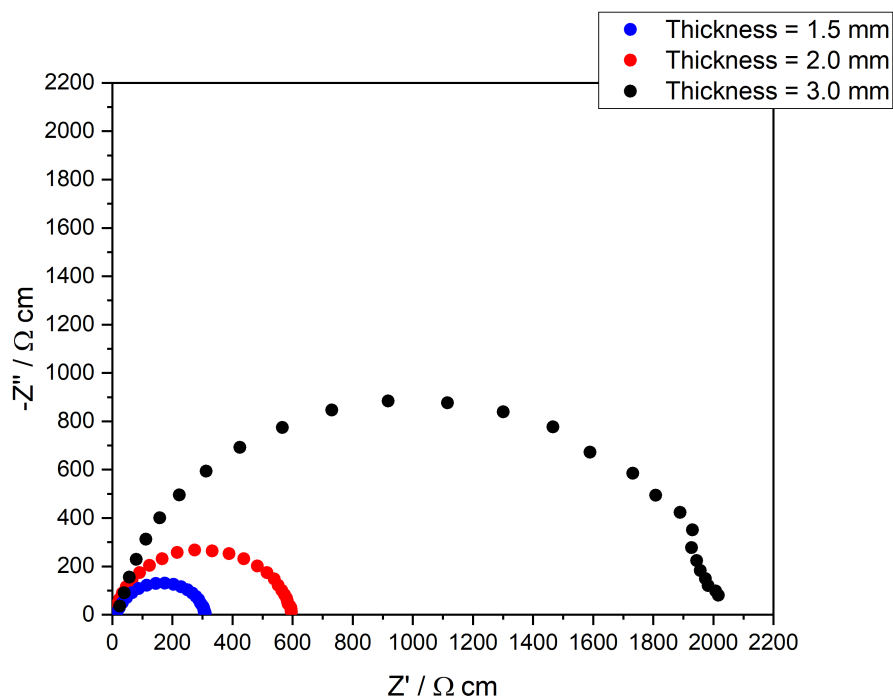


Figura 34: Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 2 camadas de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).

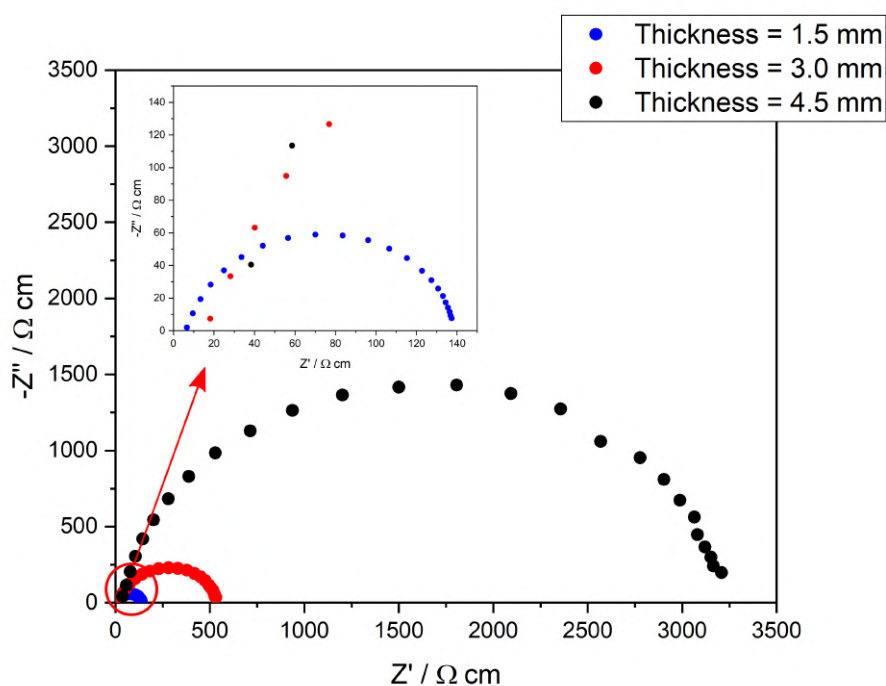


Figura 35: Diagrama de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 3 camadas de FCA em diferentes espessuras de eletrodo (célula sem eletrólito).

há a formação de interfaces feltro-feltro nessas condições. Assim, é possível inferir que o segundo semicírculo verificado para 2 e 3 camadas na Figura 28 está

associado a um processo de transporte iônico, e não somente elétrico.

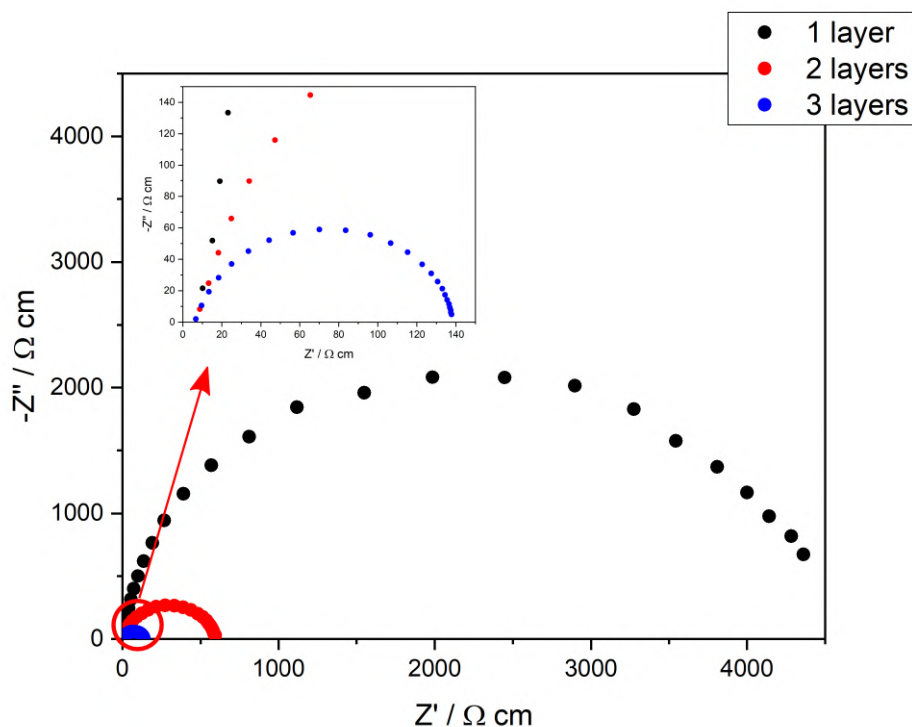


Figura 36: Diagram de Nyquist da impedância elétrica real e imaginária para 1, 2 e 3 camadas de FCA (célula sem eletrólito).

5.3.4 Simulação do transporte difusional no eletrodo

A Figura 37 mostra que a distribuição de concentração ao longo da espessura de 1 camada de FCA é contínua, o que é compatível com um meio poroso uniforme sem a presença de barreiras ao transporte iônico. O perfil temporal da concentração no interior da matriz porosa mostra que a saturação dessa região se inicia a partir de 2000 s com uma taxa máxima próxima de 500 s.

A distribuição espacial da concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA mostra uma descontinuidade significativa na posição onde foi definida uma fina camada de difusão, o que demonstra que a interface entre feltros age como uma barreira ao transporte iônico. Ademais, é possível verificar que a intensidade dessa descontinuidade se acentua com o aumento da espessura dessa camada de difusão. Isso mostra que o grau de contato entre as camadas de FCA é

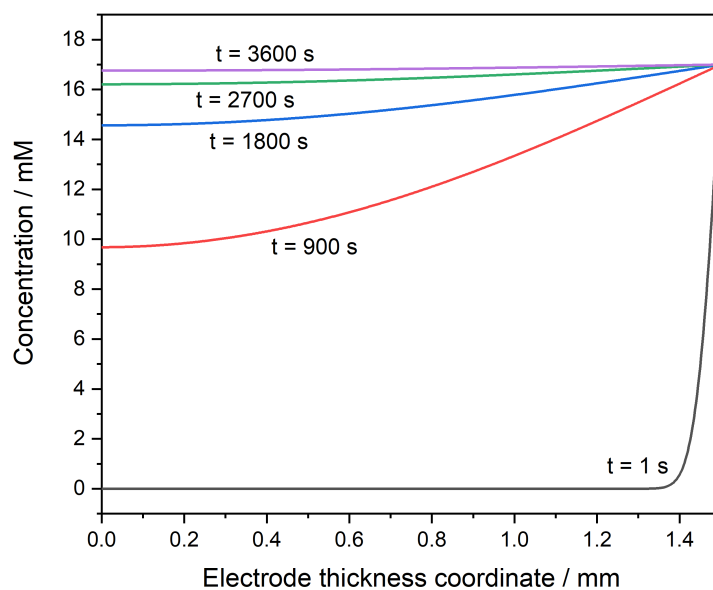


Figura 37: Perfis de concentração ao longo da espessura do eletrodo de feltro de carbono ativado (1 camada) em diferentes tempos de simulação. A extremidade direita da coordenada corresponde à interface eletrodo/solução, enquanto a extremidade esquerda representa a região mais interna do eletrodo.

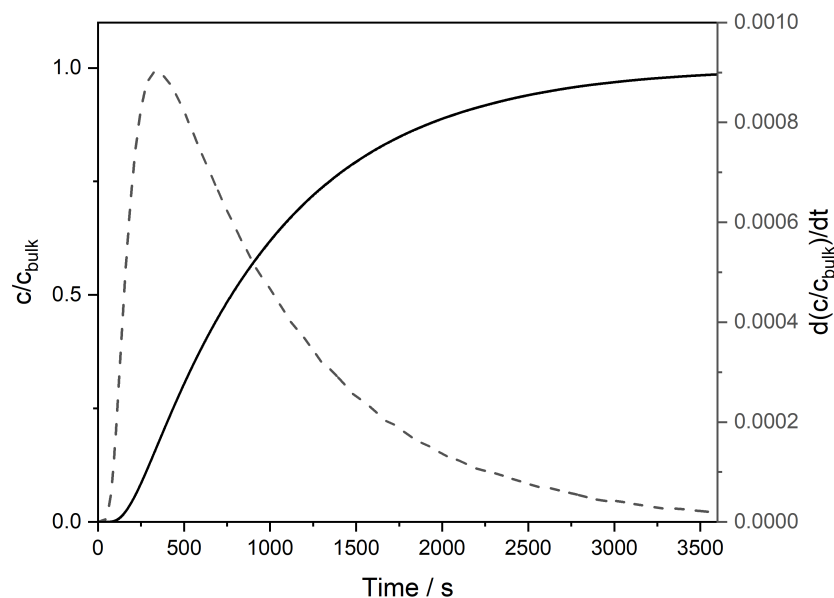


Figura 38: Evolução temporal simulada da concentração na interface eletrodo/eletrolito (linha contínua) e sua derivada temporal (linha tracejada).

crucial para a performance de deionização. O perfil de temporal da concentração corrobora essas hipóteses, demonstrando que o transporte iônico é significativo

atrasado pela presença dessa interface e principalmente quando há um aumento na sua espessura.

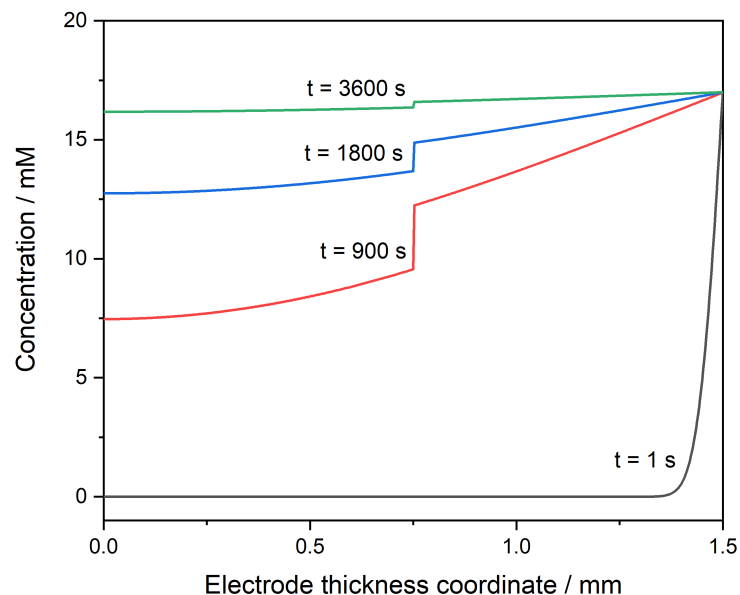


Figura 39: Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $5 \mu\text{m}$. A extremidade direita da coordenada corresponde à interface eletrodo/solução, enquanto a extremidade esquerda representa a região mais interna do eletrodo.

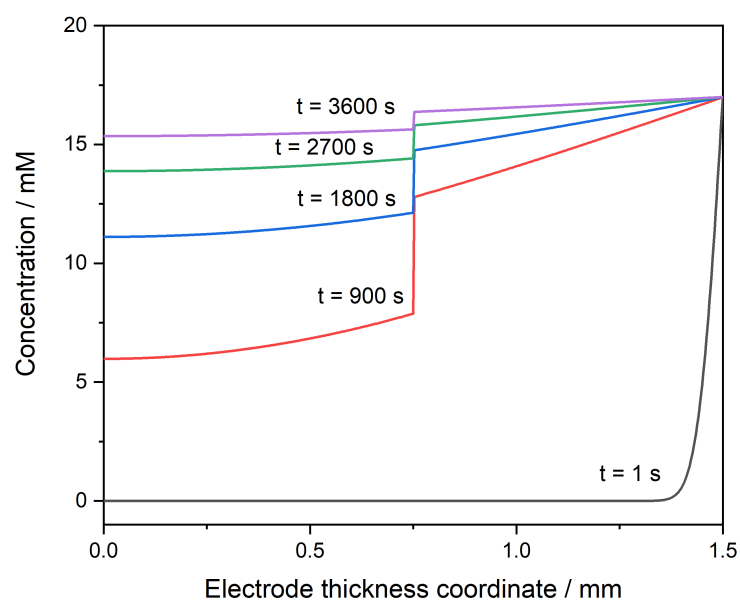


Figura 40: Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $10 \mu\text{m}$.

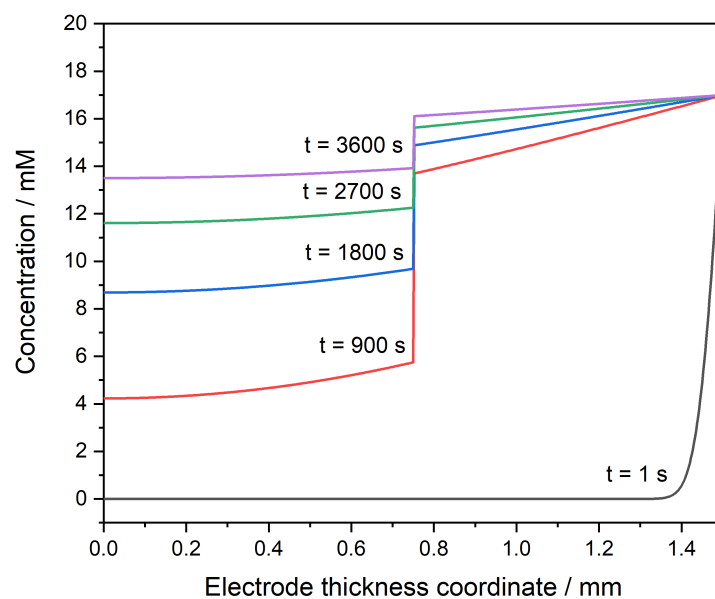


Figura 41: Perfis de concentração ao longo da espessura de 2 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $20 \mu\text{m}$.

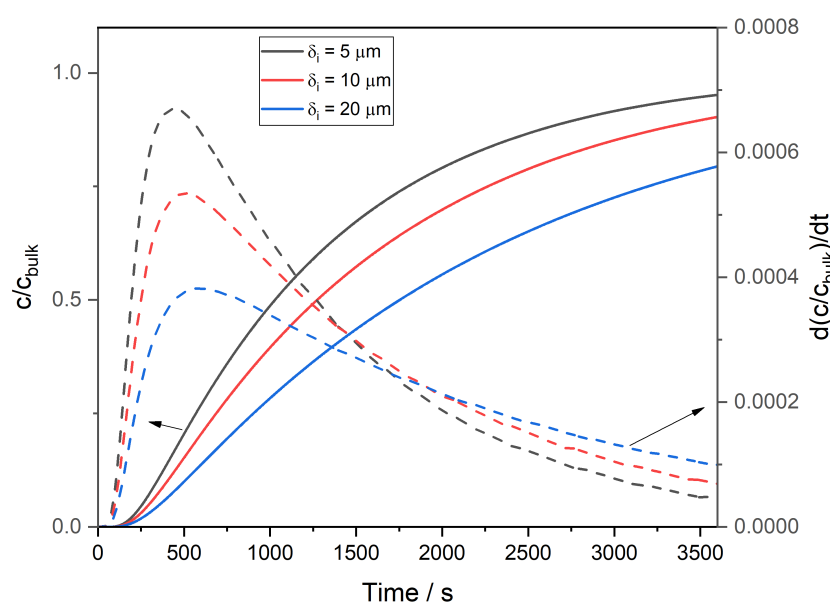


Figura 42: Evolução temporal simulada da concentração na interface eletrodo/eletrólito (linha contínua) e sua derivada temporal (linha tracejada).

Por fim, tratando-se de 3 camadas de FCA, verifica-se descontinuidade na concentração em duas regiões ao longo da espessura das camadas empacotadas, mas esse feito é menos pronunciado em comparação com 2 camadas. Isso

ocorre porque esse arranjo comprime 3 camadas até que essas atinjam a espessura de 1 camada individual, e como verificado pelos dados de impedância elétrica, isso promove uma melhora significativa no contato entre fibras, que pode compensar esse efeito das barreiras de transporte difusional. Novamente, o aumento da espessura da camada de difusão acentua a descontinuidade da concentração, mas com menor intensidade em comparação com duas camadas, uma vez que se assumiu um melhor contato entre as camadas devido a intensa compressão. O perfil temporal da concentração neste caso demonstra como o processo ocorre de forma mais acelerada em relação a 2 camadas, o que confirma a um sistema mais efetivamente conectado. Desse modo, apesar da presença de duas interfaces, o melhor contato entre camadas indica que o transporte iônico ocorre com menor resistência difusional.

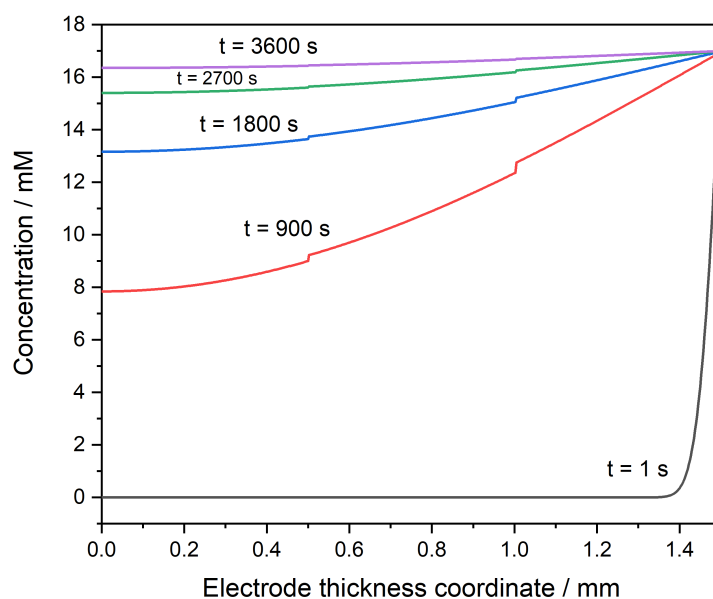


Figura 43: Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $5 \mu\text{m}$.

Os resultados de espectroscopia de impedância elétrica e eletroquímica, somados às simulações do transporte iônico esclarecem o efeito da porosidade na performance da célula de DIC. A interface formada entre camadas de feltro corresponde a uma barreira ao transporte de íons que causa uma queda ôhmica

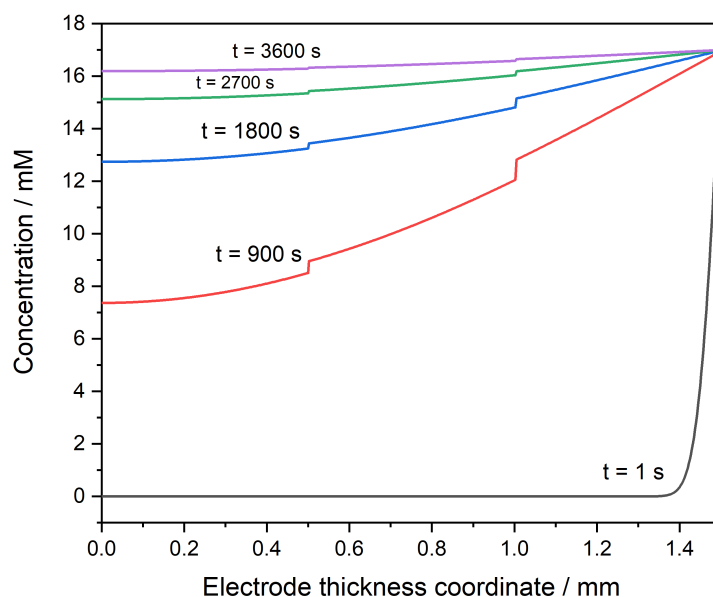


Figura 44: Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $10 \mu\text{m}$.

no sistema, e tem impacto significativo na remoção de íons durante a eletrossorção. Por outro lado, o aumento da compressão reduz a espessura dessa interface e ainda aprimora a condutividade do eletrodo devido ao melhor contato entre fibras. Esses aspectos em conjunto com os resultados de deionização fundamentam o perfil observado nas superfícies de resposta obtidas pelo planejamento Box-Behnken. Para 1 camada de FCA ($\epsilon = 0,78$), a performance de remoção de íons é governada pelo tempo de residência do eletrólito e pela maior área disponível para a adsorção iônica. Em 2 camadas, há a formação de uma interface feltro/feltro que atua como uma barreira ao transporte de íons e gera uma queda ôhmica nesse sistema, que somada à diminuição da porosidade, explica a redução na SAC nessas condições. Finalmente, com 3 camadas de feltro há duas barreiras ao transporte, mas o melhor contato entre os feltros mitiga essa perda ôhmica. Aliado a isso, a menor porosidade resulta em um aumento na velocidade intersticial do eletrólito que facilita o transporte iônico até a "boca" dos poros, resultando em uma maior SAC. Além disso, a condutividade aprimorada dessa configuração também acelera a cinética dos processos de eletrossorção e dessorção, que, além de aumentar

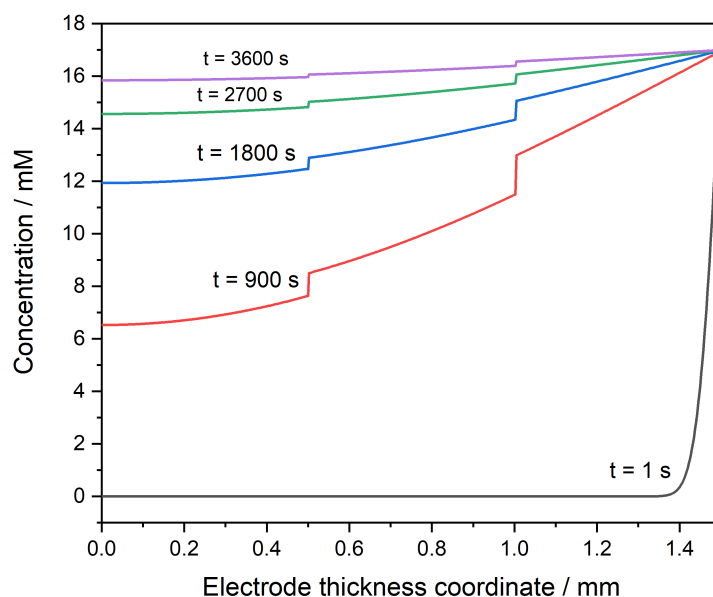


Figura 45: Perfis de concentração ao longo da espessura de 3 camadas de FCA em diferentes tempos de simulação, considerando uma espessura de interface de $20 \mu\text{m}$.

a quantidade de íons removida, também contribuem para uma maior recuperação de água (WR), uma vez que ciclos mais curtos de eletrossorção/dessorção implicam em um menor volume de água utilizado para regeneração dos eletrodos.

5.4 Deionização capacitiva assistida por campo magnético

5.4.1 Caracterização do sistema de posicionamento de ímãs

O campo magnético ao longo do eixo axial centralizado entre os ímãs decai significativamente conforme a sonda é afastada, comportamento característico da distribuição de H gerada por um dipolo magnético (Figura 46). O mais próximo que a sonda pode ser posicionada nessa medida é de $0,64 \text{ mm}$, onde a intensidade do campo detectada é de 3874 G . Ao se afastar a aproximadamente 30 mm dessa posição, a intensidade do campo é próxima a 1000 G ; e em 70 mm a intensidade é menor do que 500 G .

A análise com a sonda Hall transversal mostra um comportamento aproximadamente simétrico na direção vertical. Observa-se uma maior intensi-

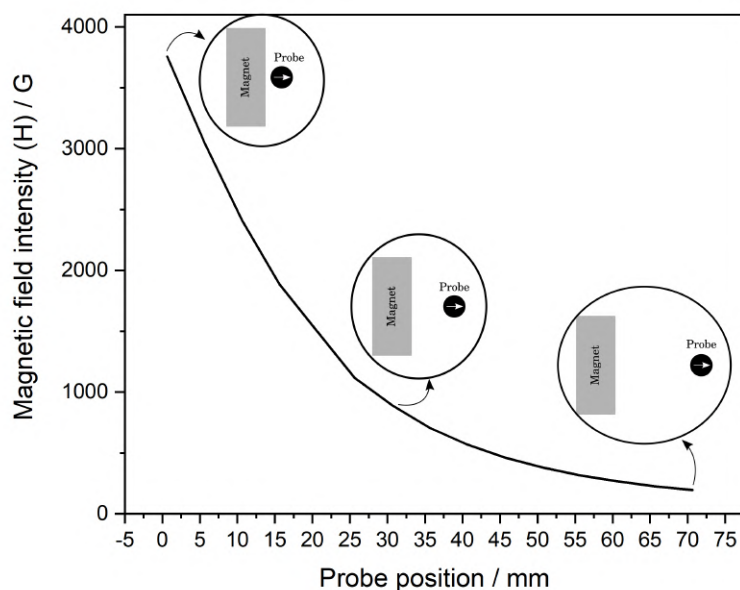
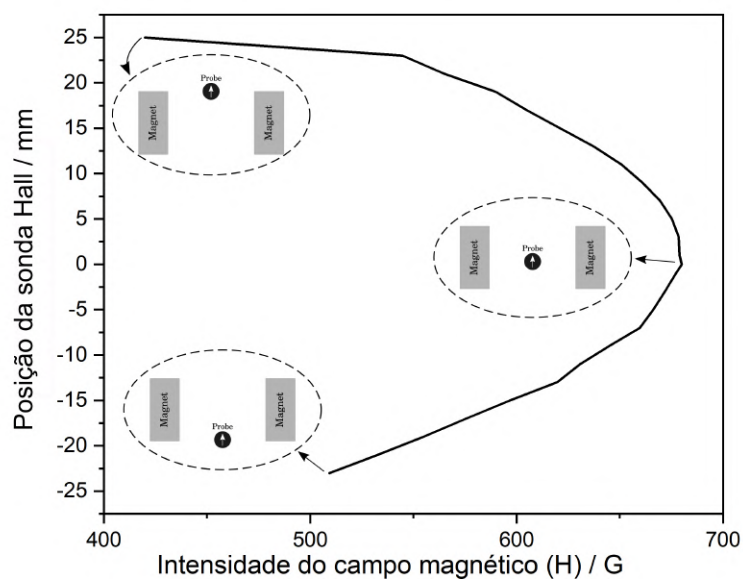


Figura 46: Intensidade do campo magnético ao longo da direção axial do ímã.

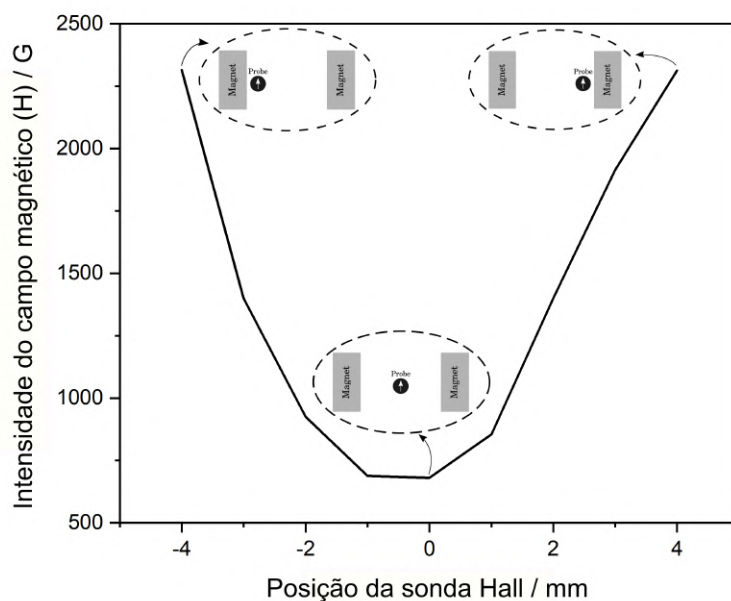
dade do campo magnético exatamente no centro entre os ímãs, que decai acentuadamente conforme a sonda é deslocada verticalmente deste ponto (Figura 47a). Isso ocorre porque na região central entre os ímãs as linhas de campo são retilíneas e estão mais concentradas, resultando em uma intensidade de 680 G no exato centro do sistema. Ao passo que, mais próximas às extremidades, as linhas de campo que saem do ímã são distorcidas, o que reduz a densidade do fluxo magnético nas regiões mais distantes verticalmente do centro. Avaliando a intensidade na direção horizontal, novamente observa-se um comportamento que se aproxima de uma simetria para a intensidade de campo em função da posição da sonda (Figura 47b). No centro do sistema, H está próximo de 680 G e conforme se aproxima a sonda da superfície do ímã, a intensidade cresce substancialmente, aproximando-se do valor medido na superfície do ímã permanente.

5.4.2 Performance de deionização e análise de forças

Inicialmente, um planejamento 2^2 com triplicata no ponto central foi realizado para avaliar o efeito da configuração do campo magnético e da vazão do



(a)



(b)

Figura 47: Intensidade do campo magnético obtida com sonda Hall transversal na direção (a) vertical e (b) horizontal.

eletrólito sobre a SAC. A análise do gráfico de Pareto mostra que ambos os fatores exercem influência significativa na quantidade de sal removida (Figura 48).

É possível observar que a SAC aumenta no sentido do aumento da vazão de eletrólito e quando se parte da configuração paralela para perpendicu-

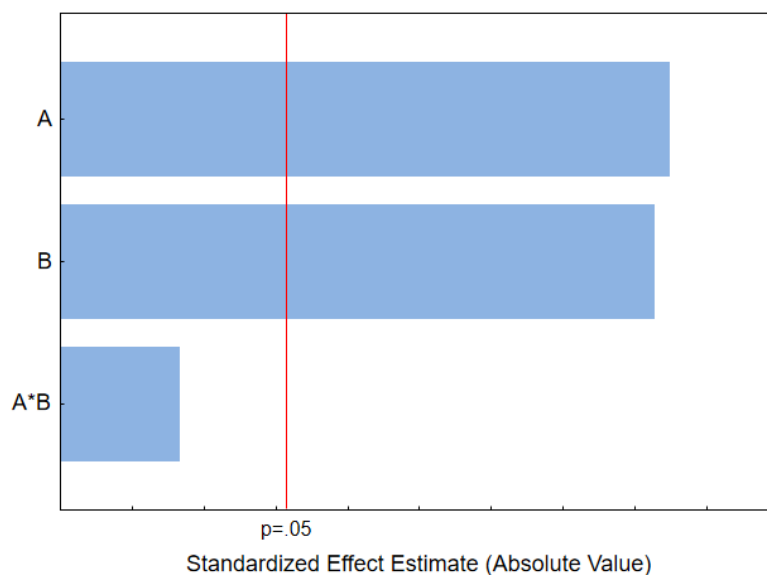


Figura 48: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento 2^2 para a SAC. A = configuração do campo magnético. B = Vazão do eletrólito.

lar (Figura 49). O efeito da vazão se deve ao aprimoramento da transferência de massa externa promovido pela maior velocidade de escoamento do eletrólito, o que já foi verificado tanto nesse trabalho de tese como também reportado na literatura.^{13,124} Já no caso da configuração do campo, a melhor performance observada para a configuração perpendicular está relacionada com a intensidade da força de Lorentz induzida pela ação de **B** e **E**. Como a força é dada pelo produto vetorial entre esses dois campos, quando a configuração é perpendicular, a intensidade da força de Lorentz atinge o seu valor máximo possível para esse sistema.

A partir das simulações computacionais, foi possível observar o perfil das linhas de campo magnético e sua intensidade distribuída pelo sistema (Figura 50). Verifica-se que as linhas que partem do centro dos ímãs são horizontais, enquanto as linhas que se encontram mais próximas das extremidades apresentam distorções que resultam em menor intensidade de campo nessas regiões, o que corrobora com as medidas experimentais obtidas com a sonda Hall transversal (Figura 47a). A simetria das linhas de campo indica também um bom alinhamento do dipolo magnético resultam também numa distribuição simétrica da intensidade de **H** entre os ímãs.

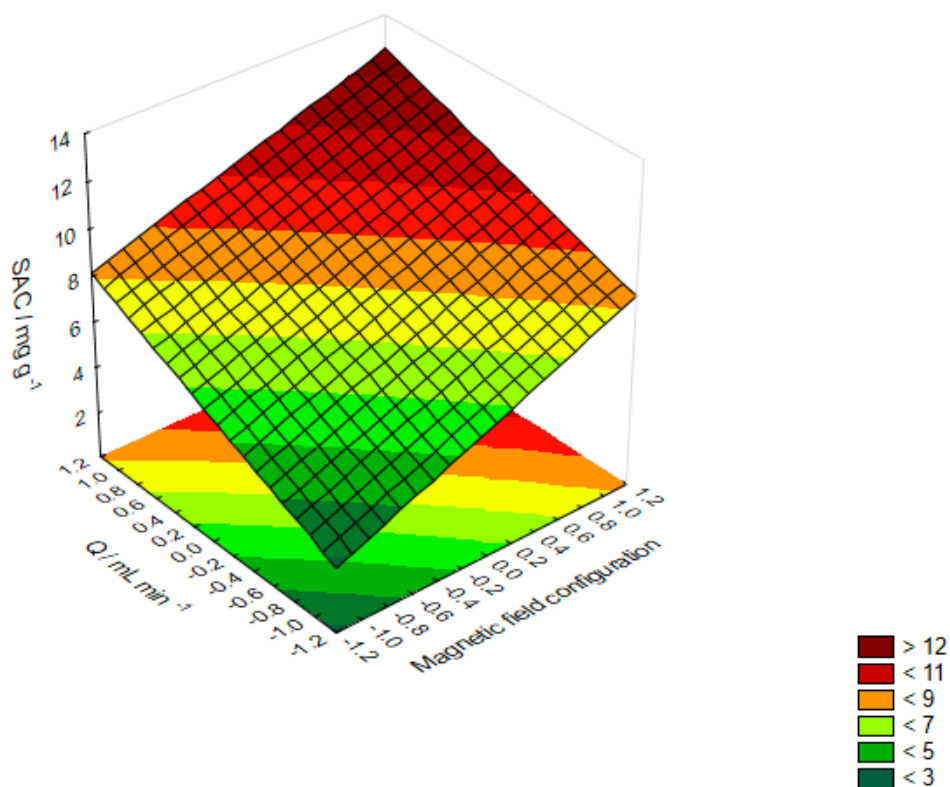


Figura 49: Superfície de resposta obtida para a SAC em função da configuração entre campo magnético e elétrico e vazão de eletrólito.

A partir dos vetores de campo elétrico e magnético, pode-se determinar a força de Lorentz (F_L) resultante distribuída em toda a célula de deionização para as diferentes configurações avaliadas. A Figura 51a mostra os vetores de F_L e o seu módulo para a configuração paralela. Observa-se que os vetores apresentam um comportamento circular no sentido horário e uma intensidade nula em praticamente toda a célula, com exceção das extremidades onde a intensidade pode chegar até a 3 N m^{-3} . Contudo, verifica-se que a distribuição vetorial não é uniforme em toda a célula, indicando a presença de efeitos locais causados por assimetrias ou componentes estruturais, onde os vetores de B e E não estão exatamente paralelos entre si ($\alpha \neq 0$). Mantendo-se todas as condições fixadas e alterando apenas o sentido de E , é possível obter a configuração antiparalela, a qual também foi avaliada tanto pelas simulações computacionais como experimentalmente, de modo a verificar a sua influência na performance de deionização. Na Figura 51b, pode-se observar que os vetores apresentam o mesmo padrão cir-

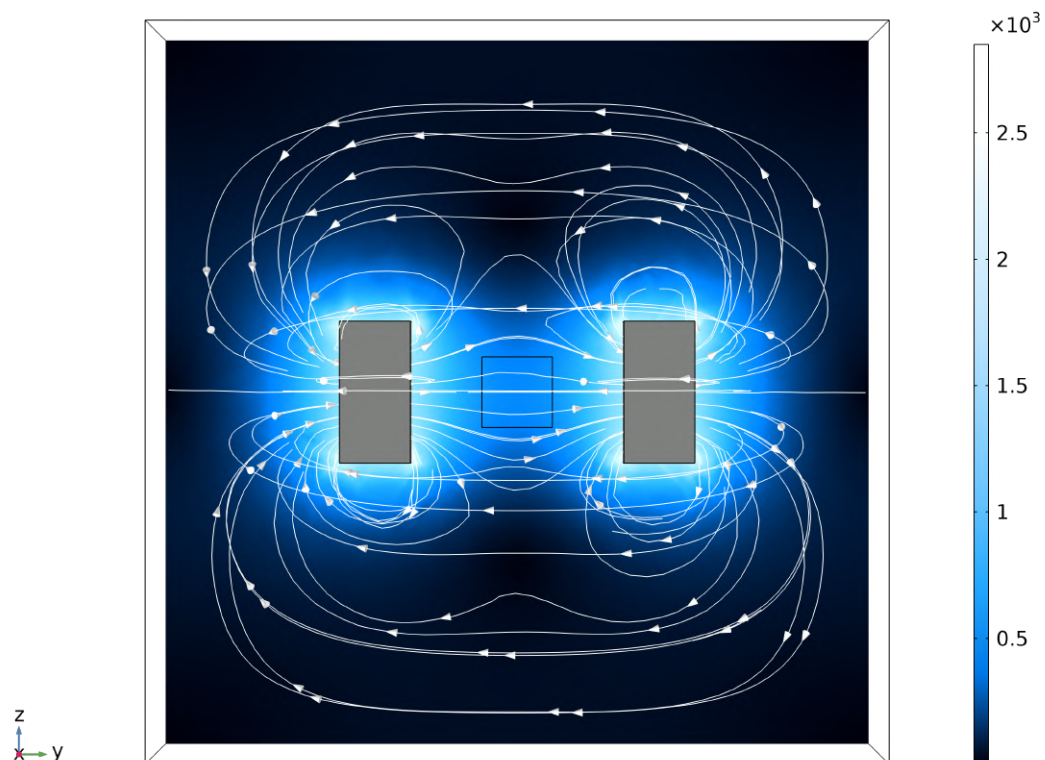


Figura 50: Linhas de campo e intensidade do campo magnético (H / G) simulada para o interior do sistema de posicionamento de ímãs permanentes.

cular, mas no sentido anti-horário, enquanto que a distribuição da intensidade é a mesma. Assim, a inversão do sentido de \mathbf{E} altera apenas o sentido dos vetores, e espera-se que não haja diferença significativa entre essas duas configurações para a SAC.

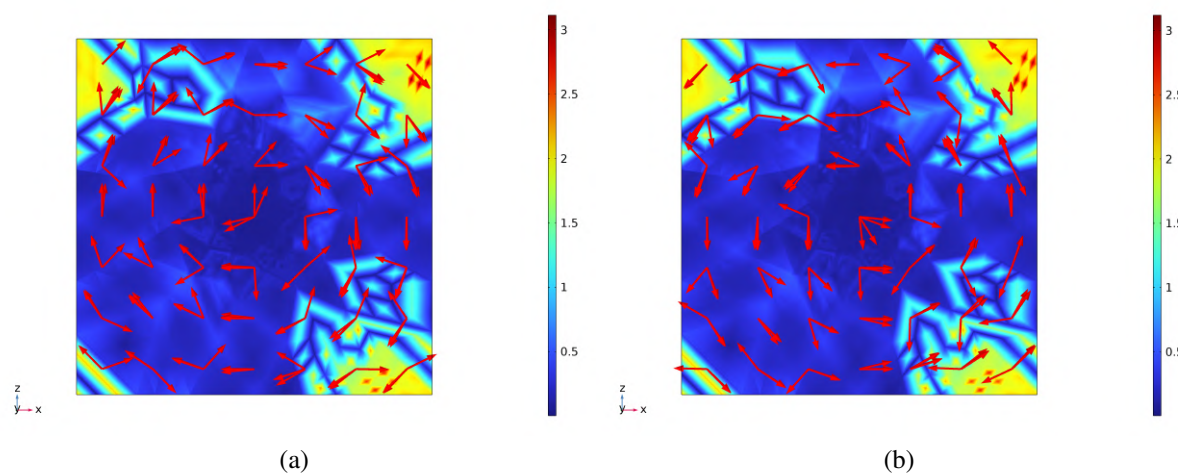


Figura 51: Resultados de simulação dos vetores e intensidade da força de Lorentz no interior da célula para as configurações (a) paralela e (b) antiparalela

A baixa intensidade da força observada nas configurações paralela e anti-paralela se fundamenta pelo fato de que f_L é determinada pelo produto vetorial entre \mathbf{B} e \mathbf{J} , e como $\alpha = 0$, espera-se uma força nula em toda a região. Entretanto, assimetrias causadas pela estrutura dos eletrodos porosos podem gerar componentes transversais de \mathbf{J} que resultam em uma força não nula. Essa assimetria na intensidade da força pode gerar movimentos convectivos que prejudicam a remoção iônica, o que é confirmado pelos valores de SAC dessas configurações. Os resultados obtidos para a configuração perpendicular mostram que o sentido de f_L pode apontar para o mesmo sentido do fluxo (f_{Lup}) ou para sentido inverso (f_{Ldown}) dependendo do sentido do campo elétrico. No caso de f_{Lup} (Figura 52a) a distribuição vetorial é homogênea em toda a célula e observa-se uma intensidade muito superior em comparação às configurações paralela e anti-paralela. Além disso, verifica-se que uma maior intensidade da força nas extremidades da célula que na região central. Isso ocorre porque as extremidades da célula estão mais próximas aos ímãs onde o campo magnético é mais intenso.

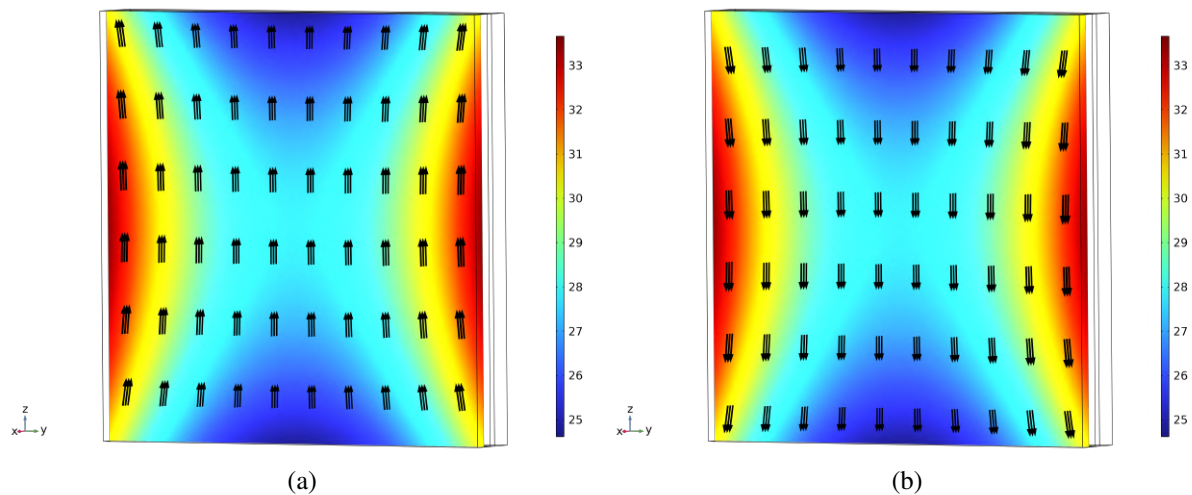


Figura 52: Resultados de simulação dos vetores e intensidade da força de Lorentz no interior da célula para as configurações (a) perpendicular - up e (b) perpendicular - down

Ao se inverter o sentido de \mathbf{E} , força de Lorentz aponta para baixo no sentido contrário ao fluxo (Figura 52b). Os vetores apresentam distribuição homogênea e o padrão da intensidade de f_L é o mesmo verificado anteriormente, maior

intensidade nas extremidades que diminui em direção ao centro da célula. A força de arraste gerada pelo fluxo de eletrólito também foi avaliada por simulações computacionais e está apresentada na Figura 53. Os vetores e a intensidade da força são uniforme na célula com pequenas variações em algumas regiões. Verifica-se que a força para 5, 10 e 20 mL min⁻¹ apresenta intensidade da ordem de $9,52 \times 10^5$, $1,9 \times 10^6$ e $3,81 \times 10^6$ N m⁻³, respectivamente. Em todos os casos, a intensidade da força de arraste é muito superior a força de Lorentz, o que poderia indicar que a aplicação do campo não traz contribuição significativa para a transferência de massa. Contudo, vale ressaltar que a o fluxo de eletrólito possui efeito apenas na transferência de massa externa à fibra do eletrodo, enquanto que a transferência de massa interna é controlada exclusivamente por difusão.^{125,126}

Desse modo, como se verificou aumento na SAC com a aplicação do campo magnético, pode-se inferir que a força de Lorentz gerada tem efeito na transferência de massa interna. Isso porque, diferente da força de arraste, que atua no fluido, a força de Lorentz gerada atua na partícula carregada. Assim, no interior dos poros do eletrodo, há uma outra força motriz para o transporte de massa além do gradiente de concentração.

No caso da força de Lorentz apontando no mesmo sentido do fluxo, o transporte dos íons pode ser impulsionado pela matriz porosa, o que pode facilitar a chegada de íons até a região da dupla camada do FCA. Quando a força de Lorentz aponta para a direção contrária ao fluxo, o processo é análogo, com a exceção de que a força contrária ao escoamento do eletrólito pode aumentar o tempo de residência dos íons no interior da matriz porosa, o que justifica o aumento na SAC observado (Figura 54). Na menor vazão testada, observa-se que o efeito do campo é muito mais pronunciado quando a força aponta para baixo, enquanto que na maior vazão esse efeito se inverte. Esses resultados corroboram com a hipótese levantada acima sobre o efeito da força. Um fluxo de eletrólito mais intenso faz com que a força de arraste do fluido aumente também, reduzindo o efeito da força

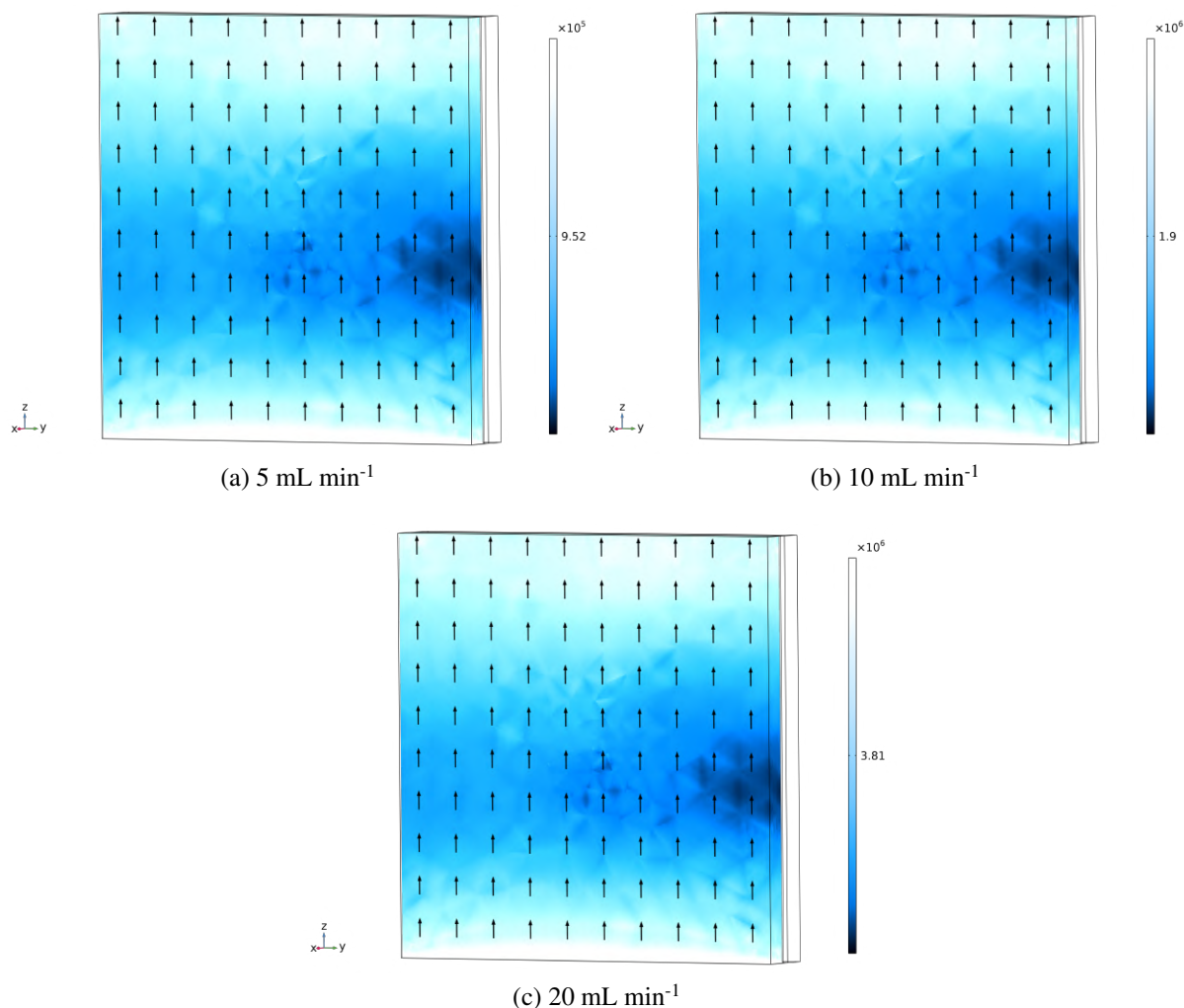


Figura 53: Simulação da força de arraste resultante no interior da célula de DIC nas diferentes condições de vazão testadas.

de Lorentz sobre o processo de transferência de massa. Além disso, dentro das condições testadas, verifica-se que a melhor condição de SAC ocorre na vazão intermediária com a força de Lorentz apontando no sentido oposto ao fluxo.

A ação da força de Lorentz também pode afetar a cinética de eletrossorção e dessorção. Observa-se na Figura 55 que a largura de meia altura do vale de dessorção é menor para a configuração perpendicular em comparação com a DIC sem campo magnético. Mesmo com uma maior capacidade de remoção de sal, o pico nessa configuração é mais estreito, o que indica uma cinética mais rápida de eletrossorção e dessorção. Esse aspecto é de grande relevância no processo de deionização, pois além de o campo promover maior remoção iônica, esse

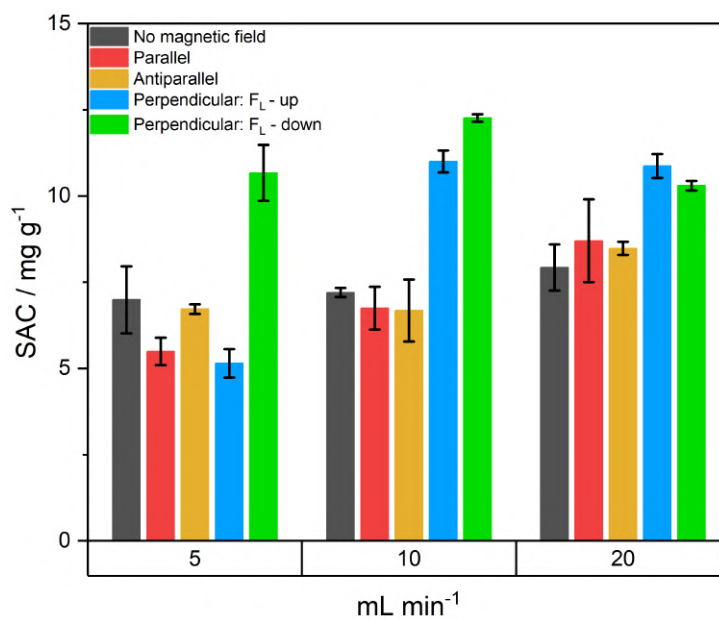


Figura 54: Valores de SAC obtidos para todas as configurações de campo magnético e vazão de eletrólito.

processo ocorre mais rapidamente comparado à DIC convencional, indicando um importante resultado para desenvolvimento dessa tecnologia.

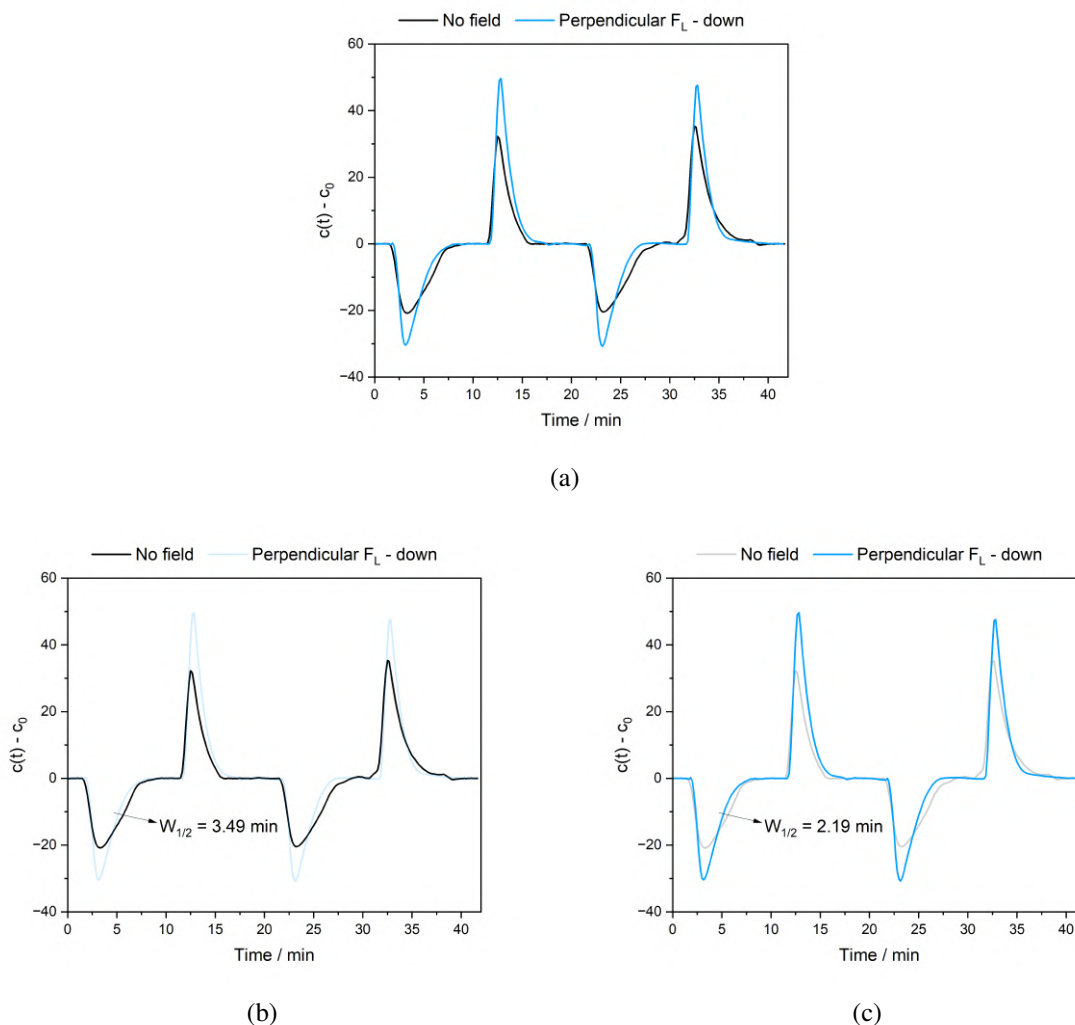


Figura 55: Largura de meia altura observada para o experimento sem campo magnético e com a configuração perpendicular down

6 Conclusões

Esta tese foi desenvolvida como uma investigação abrangente sobre a deionização capacitiva, integrando uma abordagem experimental com simulações numéricas para avaliar novas estratégias para aprimoramento do processo de deionização. O primeiro estudo avaliou por simulações computacionais uma nova configuração combinada de diodos iônicos com o sistema de deionização capacitiva. Esta configuração proposta demonstrou ser uma estratégia eficaz para evitar a saturação dos eletrodos porosos e abriu vias para o desenvolvimento de um reator eletroquímico de dessalinização com operação contínua. A utilização dos diodos iônicos resultou em um aumento de 763% na capacidade de remoção

de sal pela ejeção do excesso de íons da célula. Além disso, a presença dos diodos iônicos na base dos eletrodos induz a formação de um gradiente de concentração pronunciado que impulsiona o transporte dos íons em direção aos diodos para serem projetados para fora da célula.

O estudo de célula mostrou que a deionização capacitiva é fortemente influenciada pela interação entre variáveis dimensionais e de operação, como comprimento do eletrodo, porosidade e vazão de eletrólito. Foi verificada uma intensa interação entre essas variáveis, que afetam o tempo de residência de eletrólito e o coeficiente de transferência de massa. A utilização de múltiplas camadas de feltro eletrodo leva à formação de interfaces feltro-feltro que geram uma resistência à difusão de íons, que podem reduzir a eficiência de dessalinização. A sobreposição de 3 camadas de feltro, por sua vez, resultou em maior remoção iônica devido a condutividade elétrica aprimorada resultante da compressão dos feltros que compensa a perda ôhmica causada pelas interfaces feltro-feltro. Por outro lado, o efeito de 3 camadas não se verifica no caso de eletrodos mais curtos quando a velocidade de escoamento é de $0,8 \text{ cm s}^{-1}$, mas ao reduzir a velocidade para $0,4 \text{ cm s}^{-1}$, a SAC é mais elevada. Conclui-se, então, que há um balanço complexo entre o tempo de residência, o coeficiente de transferência de massa e os efeitos de interface que regulam a performance de deionização. Além disso, esses fatores são responsáveis também pela quantidade de água recuperada no processo.

A aplicação de um campo magnético também afetou significativamente os processos de transferência de massa na matriz porosa. Um campo magnético perpendicular ao campo elétrico aplicado gera uma força de Lorentz que atua sobre o íon e aprimora o seu transporte até a região da dupla camada elétrica dos eletrodos de feltro de carbono. As simulações numéricas permitiram avaliar o padrão dos vetores da força de Lorentz e como estes afetam a remoção de íons na eletrossorção.

Por fim, a abordagem integrada deste trabalho trouxe informações

valiosas para o aprimoramento da deionização capacitiva. Os resultados obtidos abrem caminho para o desenvolvimento de novas tecnologias de dessalinização e aprimoramento da transferência de massa em células convencionais de deionização. A utilização de duas fontes de energia se mostrou como uma alternativa relevante para o aumento da eficiência da deionização capacitiva e que não acarreta em aumento do consumo energético, uma vez que o campo magnético foi gerado por ímãs permanentes. A união desses resultados trouxe contribuições importantes para tecnologias eletroquímicas de dessalinização, possibilitando desenvolver novas soluções para permitir o acesso a água potável para todos.

Referências

- [1] HE, S.; ZHU, T.; WANG, Y.; XIONG, W.; GAO, X. & ZHANG, E. “Application of capacitive deionization technology in water treatment and coupling technology: a review”. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **10** n. 10: 2313–2340, Sept. 2024.
- [2] ALENEZI, A. & ALABAIADLY, Y. “Emerging technologies in water desalination: A review and future outlook”. *Energy Nexus*, **17**: 100373, Mar. 2025.
- [3] FEO-GARCÍA, J.; PULIDO-ALONSO, A.; FLORIDO-BETANCOR, A. & FLORIDO-SUÁREZ, N. R. “Cost Studies of Reverse Osmosis Desalination Plants in the Range of 23,000–33,000 m³/day”. *Water*, **16** n. 6: 910, Mar. 2024.
- [4] TAUKE, M.; SISTAT, P.; HABCHI, R.; CRETIN, M.; ZAVISKA, F. & BECHELANY, M. “Exploring flow-electrode capacitive deionization: An overview and new insights”. *Desalination*, **597**: 118392, Mar. 2025.
- [5] WANG, X.; SHAN, S.; ZHANG, Y.; SHI, S. Q. & XIA, C. “Enhancing capacitive deionization for water desalination: the role of activated carbon in contaminant removal”. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **10** n. 5: 1034–1060, 2024.
- [6] SUN, K.; TEBYETEKERWA, M.; WANG, C.; WANG, X.; ZHANG, X. & ZHAO, X. S. “Electrocapacitive Deionization: Mechanisms, Electrodes, and Cell Designs”. *Adv. Funct. Mater.*, **33** n. 18: 2213578, May 2023.
- [7] DATAR, S. D.; MANE, R. & JHA, N. “Recent progress in materials and architectures for capacitive deionization: A comprehensive review”. *Water Environ. Res.*, **94** n. 3: e10696, Mar. 2022.

- [8] INAGAKI, M. & HUANG, Z.-H. “Carbon materials for water desalination by capacitive deionization”. *New Carbon Mater.*, **38** n. 3: 405–431, June 2023.
- [9] XIAO, Q.; MA, J.; XU, L.; ZUO, K.; GUO, H. & TANG, C. Y. “Membrane capacitive deionization (MCDI) for selective ion separation and recovery: Fundamentals, challenges, and opportunities”. *J. Membr. Sci.*, **699**: 122650, Apr. 2024.
- [10] TAUKE, M.; BECHELANY, M.; SISTAT, P.; HABCHI, R.; CRETIN, M. & ZAVISKA, F. “Ion-selectivity advancements in capacitive deionization: A comprehensive review”. *Desalination*, **572**: 117146, Mar. 2024.
- [11] GHORBANIAN, A.; ROWSHANZAMIR, S. & MEHRI, F. “Enhanced brackish water desalination in capacitive deionization with composite Zn-BTC MOF-incorporated electrodes”. *Sci. Rep.*, **14** n. 14999: 1–12, July 2024.
- [12] LIM, J.; LEE, S.; LEE, H. & HONG, S. “Energetic Comparison of Flow-Electrode Capacitive Deionization and Membrane Technology: Assessment on Applicability in Desalination Fields”. *Environ. Sci. Technol.*, **58** n. 14: 6181–6191, Apr. 2024.
- [13] JUCHEN, P. T. & RUOTOLO, L. A. M. “Roles of mass transfer and cell architecture in electrochemical desalination performance using polyglycerol activated carbon electrodes”. *Chem. Eng. J.*, **452**: 139226, Jan. 2023.
- [14] NORDSTRAND, J.; ZUILI, L.; TOLEDO-CARRILLO, E. A. & DUTTA, J. “Predicting capacitive deionization processes using an electrolytic-capacitor (ELC) model: 2D dynamics, leakages, and multi-ion solutions”. *Desalination*, **525**: 115493, Mar. 2022.

- [15] JIANG, Z. Y.; YANG, M.; WANG, Q.; QU, Z. G. & ZHANG, J. F. “Magnetic-assisted strategy for performance enhancement of flow-by capacitive deionization”. *Desalination*, **548**: 116274, Feb. 2023.
- [16] XU, L.; PENG, S.; MAO, Y.; ZONG, Y.; ZHANG, X. & WU, D. “Enhancing Brackish Water Desalination using Magnetic Flow-electrode Capacitive Deionization”. *Water Res.*, **216:118290.**, June 2022.
- [17] “Água no mundo-gov.br”. <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>, July 2025. [Accessed 25-07-2025].
- [18] “Where is Earth’s Water-usgs.gov”. <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/where-earths-water>, July 2025. [Accessed 25-07-2025].
- [19] LUNARDI, W.; SIEGLOCH, A.; KEMPKA, A.; RECH, Â. & MAFRA, M. “Contamination by potentially toxic metals from urban rivers located in an area covered by the Guarani Aquifer in Southern Brazil”. *Ciência e Natura*, **46**: e71918, Sept. 2024.
- [20] GUERRERO, J. V.; GOMES, A.; LORANDI, R.; DI LOLLO, J. A.; MATAVELI, G. & MOSCHINI, L. E. “Vulnerability Assessment of Guarani Aquifer Using PESTICIDE-DRASTIC-LU Model: Insights from Brotas Municipality, Brazil”. *Water*, **16** n. 12: 1748, June 2024.
- [21] “Relatório Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil atualiza informações sobre águas do País”. <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/noticias-e-eventos/noticias/relatorio-conjuntura-dos-recursos-hidricos-no-brasil-atualiza-informacoes-sobre-aguas-do-pais>, Feb. 2024. [Accessed 25-07-2025].

- [22] DA SILVA TAVARES, P.; ACOSTA, R.; NOBRE, P.; RESENDE, N. C.; CHOU, S. C. & DE ARRUDA LYRA, A. “Water balance components and climate extremes over Brazil under 1.5 °C and 2.0 °C of global warming scenarios”. *Reg. Environ. Change*, **23** n. 1: 1–16, Mar. 2023.
- [23] UNESCO. “United Nations World Water Development Report 2024: Water for Prosperity and Peace”. <https://www.unesco.org/reports/wwdr/en/2024/s>, 2024. Accessed: 2025-07-24.
- [24] “Water Scarcity - UN-Water”. <https://www.unwater.org/water-facts/water-scarcity>. [Accessed 25-07-2025].
- [25] World Health Organization & Our World in Data. “Death rate attributable to unsafe water, sanitation, and hygiene [dataset]”. Global Health Observatory (GHO), World Health Organization (WHO) — processed by Our World in Data, 2019. Accessed: 2025-07-31. Archived on July 30, 2025.
- [26] WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply, Sanitation and Hygiene (JMP) & Our World in Data. “People not using safe drinking water facilities [dataset]”. Processed by Our World in Data based on data from the WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply, Sanitation and Hygiene (JMP) – Households and Regions, 2022. Accessed: 2025-07-31. Archived on June 24, 2025.
- [27] PORADA, S.; ZHAO, R.; VAN DER WAL, A.; PRESSER, V. & BIESHEUVEL, P. M. “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization”. *Prog. Mater. Sci.*, **58** n. 8: 1388–1442, Oct. 2013.
- [28] EL-SAYED M. ESSA, M.; EL-SAYED, H. S.; EL-KHOLY, E. E.; AMER, M.; ELSISI, M.; SAJJAD, U.; HAMID, K. & EL-SAYED AWAD, H. “Developments in solar-driven desalination: Technologies, photovoltaic in-

- tegration, and processes”. *Energy Conversion and Management: X*, **25**: 100861, Jan. 2025.
- [29] CHOI, J.-K.; PAUDEL, A.; SAPKOTA, S.; ALSEHLI, M.; ALSHAMRANI, A.; PARK, J.; HONG, Y. & ROMEIKO, X. “Comparative assessment of conventional and emerging desalination technologies: a holistic review for sustainable water solutions”. *Desalination*, **614**: 119140, Nov. 2025.
- [30] DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), C. N. “Resolução CONAMA n 357, de 17 de março de 2005 – classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento”. Resolução publicada no Diário Oficial da União (DOU n 053, de 18/03/2005) e disponível em PDF, Mar. 2005. Alterada pelas Resoluções CONAMA n 410/2009 e n 430/2011.
- [31] Ketav Consultant. “Multi-Stage Flash Distillation (MSF)”. <https://ketavconsultant.com/multi-stage-flash-distillation/>, 2021. Acesso em: 02 ago. 2025.
- [32] GUAN, K.; FANG, S.; ZHOU, S.; FU, W.; LI, Z.; GONZALES, R. R.; XU, P.; MAI, Z.; HU, M.; ZHANG, P. & MATSUYAMA, H. “Thin film composite membrane with improved permeance for reverse osmosis and organic solvent reverse osmosis”. *J. Membr. Sci.*, **688**: 122104, Dec. 2023.
- [33] KARIMAN, H.; SHAFIEIAN, A. & KHIADANI, M. “Small scale desalination technologies: A comprehensive review”. *Desalination*, **567**: 116985, Dec. 2023.
- [34] KHODADOUSTI, S. & KOLLIPOULOS, G. “Batteries in desalination: A review of emerging electrochemical desalination technologies”. *Desalination*, **573**: 117202, Mar. 2024.

- [35] MOHAMED TAWFIK, M. S.; METWALLY ALY, A. I. & SIRAG, N. M. “A study proposal to mitigate carbon dioxide emissions from coastal thermal power plant by using a multistage flash distillation unit followed by alkaline water electrolysis unit”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **145**: 851–861, July 2025.
- [36] Petrochem. “O que faz e como funciona uma osmose inversa”. <https://www.petrochem.pt/pt/area-de-negocio/tratamento-de-aguas/equipamentos/filtracao/osmose-inversa/o-que-faz-e-como-funciona-uma-osmose-inversa.html>, 2020. Acesso em: 02 ago. 2025.
- [37] ZUO, K.; KIM, J.; JAIN, A.; WANG, T.; VERDUZCO, R.; LONG, M. & LI, Q. “Novel Composite Electrodes for Selective Removal of Sulfate by the Capacitive Deionization Process”. *Environ. Sci. Technol.*, **52** n. 16: 9486–9494, Aug. 2018.
- [38] MUSTAFA, J.; GHASEM, N.; EL-NAAS, M. H.; BRUGGEN, B. V. D. & AL-MARZOUQI, A. H. “Synergistic approach for carbon dioxide capture and reject brine treatment: Integrating selective electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis”. *J. Cleaner Prod.*, **438**: 140578, Jan. 2024.
- [39] SIVASUBRAMANIAN, P.; KUMAR, M.; KIRANKUMAR, V. S.; SAMUEL, M. S.; DONG, C.-D. & CHANG, J.-H. “Capacitive deionization and electrosorption techniques with different electrodes for wastewater treatment applications”. *Desalination*, **559**: 116652, Aug. 2023.
- [40] ASKARI, M.; RAJABZADEH, S.; TIJING, L. & SHON, H. K. “Advances in capacitive deionization (CDI) systems for nutrient recovery from wastewater: Paving the path towards a circular economy”. *Desalination*, **583**: 117695, Aug. 2024.

- [41] SAYED, E. T.; OBAID, M.; OLABI, A. G.; ABDELKAREEM, M. A.; AL RADI, M.; AL-DAWOUD, A.; AL-ASHEH, S. & GHAFFOUR, N. “Recent progress on the application of capacitive deionization for wastewater treatment”. *J. Water Process Eng.*, **56**: 104379, Dec. 2023.
- [42] BLAIR, J. W. & MURPHY, G. W. “Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area”. *Saline Water Conversion*, **27**: 206–223, Jan. 1960.
- [43] ARNOLD, B. B. & MURPHY, G. W. “STUDIES ON THE ELECTRO-CHEMISTRY OF CARBON AND CHEMICALLY-MODIFIED CARBON SURFACES”. *J. Phys. Chem.*, **65** n. 1: 135–138, Jan. 1961.
- [44] MURPHY, G. W. & CAUDLE, D. D. “Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems”. *Electrochim. Acta*, **12** n. 12: 1655–1664, Dec. 1967.
- [45] WANG, J.; LIU, C.; DING, S. & YANG, Y. “Capacitive deionization in water treatment: A review of reactor dynamics, electrode materials, functional membranes, and modeling techniques”. *Desalination*, **600**: 118459, May 2025.
- [46] NORDSTRAND, J. & DUTTA, J. “Basis and Prospects of Combining Electroadsorption Modeling Approaches for Capacitive Deionization”. *Physics*, **2** n. 2: 309–324, June 2020.
- [47] HEMMATIFAR, A.; STADERMANN, M. & SANTIAGO, J. G. “Two-Dimensional Porous Electrode Model for Capacitive Deionization”. *J. Phys. Chem. C*, **119** n. 44: 24681–24694, Nov. 2015.
- [48] BIESHEUVEL, P. M.; HAMELERS, H. V. M. & SUSS, M. E. “Theory of Water Desalination by Porous Electrodes with Immobile Chemical Charge”. *Colloids Interface Sci. Commun.*, **9**: 1–5, Nov. 2015.

- [49] NORDSTRAND, J. & DUTTA, J. “Dynamic Langmuir Model: A Simpler Approach to Modeling Capacitive Deionization”. *J. Phys. Chem. C*, **123** n. 26: 16479–16485, July 2019.
- [50] NORDSTRAND, J.; LAXMAN, K. & DUTTA, J. “Long-term durability of commercial capacitive deionization modules”. *Desalination*, **576**: 117377, May 2024.
- [51] ZHAO, X.; HE, Z.; LI, M.; HE, C.; XU, Y.; WANG, Y.; MA, J. & YANG, H. Y. “Advanced strategies for improving the energy efficiency of capacitive deionization technologies”. *Desalination*, **597**: 118377, Mar. 2025.
- [52] KONG, X.; ZHANG, C.; HOU, C.-H.; WAITE, T. D. & MA, J. “Fouling in Capacitive Deionization: A Critical Review”. *Environ. Sci. Technol.*, **59** n. 27: 13566–13584, July 2025.
- [53] YU, F.; YANG, Y.; ZHANG, X. & MA, J. “Application of capacitive deionization in drinking water purification”. *Sep. Purif. Technol.*, **354**: 129285, Feb. 2025.
- [54] ZHANG, C.; HE, D.; MA, J.; TANG, W. & WAITE, T. D. “Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review”. *Water Res.*, **128**: 314–330, Jan. 2018.
- [55] ZHANG, B.; BORETTI, A. & CASTELLETTO, S. “Mxene pseudocapacitive electrode material for capacitive deionization”. *Chem. Eng. J.*, **435**: 134959, May 2022.
- [56] KUMAR, S.; ALDAQQA, N. M.; ALHSEINAT, E. & SHETTY, D. “Electrode Materials for Desalination of Water via Capacitive Deionization”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** n. 35: e202302180, Aug. 2023.
- [57] TAUKE, M.; FOLARANMI, G.; CRETIN, M.; BECHELANY, M.; SISTAT, P.; ZHANG, C. & ZAVISKA, F. “Recent advances in capacitive deioniza-

- tion: A comprehensive review on electrode materials”. *J. Environ. Chem. Eng.*, **11** n. 6: 111368, Dec. 2023.
- [58] WANG, X.; MA, Q.; WANG, L.; JIA, D.; LENG, C.; XU, M.; GUO, N.; AI, L. & GONG, X. “Prussian Blue/Carbon Nanofiber Amalgamated Conductive Scaffolds for Capacitive Deionization”. *ACS Appl. Nano Mater.*, **7** n. 11: 12970–12979, June 2024.
- [59] XU, Y.; ZHONG, Z.; ZENG, X.; ZHAO, Y.; DENG, W. & CHEN, Y. “Novel Materials for Heavy Metal Removal in Capacitive Deionization”. *Appl. Sci.*, **13** n. 9: 5635, May 2023.
- [60] ZHU, M.; XIANG, X. & HUSSAIN, S. “Emerging MXene based materials for capacitive deionization”. *Sep. Purif. Technol.*, **372**: 133325, Nov. 2025.
- [61] SRIMUK, P.; HALIM, J.; LEE, J.; TAO, Q.; ROSEN, J. & PRESSER, V. “Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) with Divacancy Ordering for Brackish and Seawater Desalination via Cation and Anion Intercalation”. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6** n. 3: 3739–3747, Mar. 2018.
- [62] ZHU, Y.; WANG, H.; ZHANG, B.; HU, B.; WANG, Y.; LI, M.; YANG, J. & LIU, J. “Carbon-covered Fe-pillared bentonite electrode boosting capacitive deionization”. *Desalination*, **577**: 117391, May 2024.
- [63] LUO, K.; HU, T.; XING, W.; ZENG, G. & TANG, W. “Polyaniline/activated carbon composite based flowing electrodes for highly efficient water desalination with single-cycle operational mode”. *Chem. Eng. J.*, **481**: 148454, Feb. 2024.
- [64] WANG, Y.; ZHANG, Y.; CAI, N. & XUE, J. “Enhanced adsorption performance of polypyrrole composite electrode with ionic liquid doped for low concentration heavy metals in CDI”. *J. Environ. Chem. Eng.*, **10** n. 6: 109028, Dec. 2022.

- [65] LIU, T.; FINN, L.; YU, M.; WANG, H.; ZHAI, T.; LU, X.; TONG, Y. & LI, Y. “Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes with Excellent Cycling Stability”. *Nano Lett.*, **14** n. 5: 2522–2527, May 2014.
- [66] TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; JOUYANDEH, M.; YAZDI, M. K.; ZARRINTAJ, P.; SAEB, M. R.; LIMA, E. C. & GUPTA, V. K. “Conductive polymers in water treatment: A review”. *J. Mol. Liq.*, **312**: 113447, Aug. 2020.
- [67] KHAN, S.; ALKHEDHER, M.; RAZA, R.; AHMAD, M. A.; MAJID, A. & DIN, E. M. T. E. “Electrochemical Investigation of PANI:PPy/AC and PANI:PEDOT/AC Composites as Electrode Materials in Supercapacitors”. *Polymers*, **14** n. 10: 1976, May 2022.
- [68] GAO, M.; XIAO, W.; MIAO, L.; YANG, Z.; LIANG, W.; AO, T.; YANG, Q. & CHEN, W. “Prussian blue and its analogs: A robust platform for efficient capacitive deionization”. *Desalination*, **574**: 117278, Apr. 2024.
- [69] WANG, S.; FU, Z.; FU, W.; FENG, T.; YAO, S.; LIU, Y.; LI, X.; YANG, J.; LIU, R.; XIE, J.; YANG, Z. & YAN, Y.-M. “Accelerating ion diffusion kinetics with an intensified interfacial electric field for efficient hybrid capacitive deionization”. *Sep. Purif. Technol.*, **354**: 129058, Feb. 2025.
- [70] LI, C.-P.; WU, Y.-Q.; ZHANG, F.-Y.; GAO, L.-X.; ZHANG, D.-Q. & AN, Z.-X. “Capacitive deionization of NaCl solution with hierarchical porous carbon materials derived from Mg-MOFs”. *Sep. Purif. Technol.*, **277**: 119618, Dec. 2021.
- [71] LIANG, Y.; SONG, Y.; SUN, Y.; LUO, L.; WANG, J. & HE, J. “Research on the desalination kinetics of carbon tableting electrodes for capacitive deionization water purification”. *Sci. Rep.*, **15** n. 10837: 1–9, Mar. 2025.

- [72] LIU, M.; HE, M.; HAN, J.; SUN, Y.; JIANG, H.; LI, Z.; LI, Y. & ZHANG, H. “Recent Advances in Capacitive Deionization: Research Progress and Application Prospects”. *Sustainability*, **14** n. 21: 14429, Nov. 2022.
- [73] PANG, T.; MARKEN, F.; MATTIA, D.; SHEN, J.; ZHANG, D. & XIE, M. “Advances and challenges in capacitive deionization: Materials, architectures, and selective ion removal”. *Desalination*, **592**: 118140, Dec. 2024.
- [74] TARUS, B. K.; ULLAH, Z.; JANDE, Y. A. C.; NJAU, K. N.; BYUN, J. & SON, M. “Desalination performance in versatile capacitive/battery deionization configurations using a cation intercalating electrode”. *Desalination*, **586**: 117857, Oct. 2024.
- [75] KÖLLER, N.; MANKERTZ, L.; FINGER, S.; LINNARTZ, C. J. & WESSLING, M. “Towards pilot scale flow-electrode capacitive deionization”. *Desalination*, **572**: 117096, Mar. 2024.
- [76] XIAO, B.; ZHANG, L.; MA, Q.; HUA, Z.; LUAN, X.; XIA, J.; ZHANG, W.; ZUO, Z.; YUAN, X. & LIU, Y. “Bacterial cellulose: A versatile 3D nanostructure advancing electrode engineering for high-performance capacitive deionization”. *Desalination*, **612**: 118955, Oct. 2025.
- [77] WANG, L.; LIU, Z.; WANG, Z.; MA, Q.; GUO, Z.; SHEN, G.; WANG, K.; XU, X.; LIU, Y. & YUAN, X. “Up-shifting the desalination rate limit of capacitive deionization via integrating chloride-capturing Bi nanocluster with flow-through cell architecture”. *Chem. Eng. J.*, **460**: 141726, Mar. 2023.
- [78] LI, Z.; MATHWIG, K.; AROTIBA, O. A.; TSHWENYA, L.; BATISTA CARNEIRO NETO, E.; CHAVES PEREIRA, E. & MARKEN, F. “Driving electrochemical membrane processes with coupled ionic diodes”. *Curr. Opin. Electrochem.*, **39**: 101280, June 2023.

- [79] PUTRA, B. R.; TSHWENYA, L.; BUCKINGHAM, M. A.; CHEN, J.; AOKI, K. J.; MATHWIG, K.; AROTIBA, O. A.; THOMPSON, A. K.; LI, Z. & MARKEN, F. “Microscale Ionic Diodes: An Overview”. *Electroanalysis*, **33** n. 6: 1398–1418, June 2021.
- [80] MFENGUZA, A.; TSHWENYA, L.; SIPUKA, D. S.; NKWACHUKWU, O. V.; SIKHWIVHILU, K. K.; MARKEN, F. & AROTIBA, O. A. “Rectified Ion Transport with Low-Cost Ionic Diodes Based on Sulfonated Poly(Phenylene-Oxide)”. *Electroanalysis*, **37** n. 2: e12033, Feb. 2025.
- [81] MATHWIG, K.; AARONSON, B. D. B. & MARKEN, F. “Ionic Transport in Microhole Fluidic Diodes Based on Asymmetric Ionomer Film Deposits”. *ChemElectroChem*, **5** n. 6: 897–901, Mar. 2018.
- [82] CARNEIRO-NETO, E. B.; LI, Z.; PEREIRA, E.; MATHWIG, K.; FLETCHER, P. J. & MARKEN, F. “Understanding Transient Ionic Diode Currents and Impedance Responses for Aquivion-Coated Microholes”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** n. 33: 39905–39914, Aug. 2023.
- [83] SHI, Z.; LIU, P.; ZHU, G.; QU, X.; CUI, Y.; WANG, W.; ZHANG, Y. & DONG, X. “Ionic Diodes: Pioneering the Future of Ionotronics in Electronics and Beyond”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17** n. 24: 34892–34914, June 2025.
- [84] XU, P.; WU, X.; ZHANG, Z.; PAN, P. & LIU, X. “Enhancing the rectification effect of hydrogel-based stretchable ionic diodes through incorporating cations with high valence”. *Microsyst. Nanoeng.*, **11** n. 139: 1–12, July 2025.
- [85] WU, Z.-Q.; ZHOU, T.; WANG, K.; ZHANG, J.-R. & XIA, X.-H. “Current distribution at electrode surfaces as simulated by finite element method”. *Electrochim. Acta*, **55** n. 17: 4870–4875, July 2010.

- [86] G. H., G. NUMERICAL MATHEMATICS AND SCIENTIFIC COMPUTATION. Oxford, England, UK: oxford university, 2007.
- [87] ZIENKIEWICZ, O. C. & TAYLOR, R. L. The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals. Oxford, England, UK: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [88] GAVAGHAN, D. J.; GILLOW, K. & SÜLI, E. “Adaptive Finite Element Methods in Electrochemistry”. *Langmuir*, Washington, **22** n. 25: 10666–10682, Dec. 2006.
- [89] MORAES, C. V. & KELLY, R. G. “A comparison of FEM results from the use of different governing equations in a galvanic cell part I: In the presence of a supporting electrolyte”. *Electrochim. Acta*, **469**: 143146, Nov. 2023.
- [90] BAU, H. H. “Applications of Magneto Electrochemistry and Magnetohydrodynamics in Microfluidics”. *Magnetochemistry*, **8** n. 11: 140, Oct. 2022.
- [91] NORDSTRAND, J. & DUTTA, J. “A new automated model brings stability to finite-element simulations of capacitive deionization”. *Nano*, **3** n. 6: 1021–1035, June 2022.
- [92] BAUER, G.; GRAVEMEIER, V. & WALL, W. A. “A stabilized finite element method for the numerical simulation of multi-ion transport in electrochemical systems”. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, **223-224**: 199–210, June 2012.
- [93] NORDSTRAND, J. & DUTTA, J. “ELC: Software and tutorial for finite-element modeling of electrochemical desalination”. *SoftwareX*, **20**: 101234, Dec. 2022.
- [94] NORDSTRAND, J. “SofTer: Theory, software, and video tutorial for simulating capacitive deionization with tertiary current distributions”. *Desalination*, **566**: 116899, Nov. 2023.

- [95] XIAOBING, W.; JINQIU, L.; YANG, L.; SEN, L.; DONG, L.; TINGTING, M.; AN, J.; YANSHE, H. & FENGWEI, G. “Numerical Analysis of Capacitive Deionization Process Using Activated Carbon Electrodes”. *Water Air Soil Pollut.*, **232** n. 9: 1–10, Sept. 2021.
- [96] NEKRASOV, S. A. “Ion transport in electrolyte flux under magnetic field”. *Russ. J. Electrochem.*, **49** n. 4: 307–312, Apr. 2013.
- [97] SEBASTIAN, J. M.; PALANIAPPAN, S.; KALIYAPERUMAL, S.; MOORTHY, P.; RAMACHANDRAN, B.; GADDAM, A. & SARIGAMALA, K. K. “Magnetic field-driven nanomaterial fabrication and redox kinetics manipulation for next-generation supercapacitors”. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **219**: 115876, Sept. 2025.
- [98] TSCHULIK, K.; CIERPKA, C.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L.; KÄHLER, C. J. & UHLEMANN, M. “In Situ Analysis of Three-Dimensional Electrolyte Convection Evolving during the Electrodeposition of Copper in Magnetic Gradient Fields”. *Anal. Chem.*, **83** n. 9: 3275–3281, May 2011.
- [99] ALIM, F. “Influence of Magnetic Field on Calcium Carbonate Precipitation: A Critical Review”. *Magnetochemistry*, **10** n. 11: 83, Oct. 2024.
- [100] FOGAÇA, W.; IKEDA, H.; MISUMI, R.; KURODA, Y. & MITSUSHIMA, S. “Enhancement of oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis by Lorentz forces generated by an external magnetic field”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **61**: 1274–1281, Apr. 2024.
- [101] DE LUCA, R. “Lorentz force on sodium and chlorine ions in a salt water solution flow under a transverse magnetic field”. *Eur. J. Phys.*, **30** n. 3: 459, Mar. 2009.
- [102] QIAN, S. & BAU, H. H. “Magnetohydrodynamic flow of RedOx electrolyte”. *Phys. Fluids*, **17** n. 6: 067105, June 2005.

- [103] XU, L.; PENG, S.; WU, K.; TANG, L.; WU, M.; ZONG, Y.; MAO, Y. & WU, D. “Precise manipulation of the charge percolation networks of flow-electrode capacitive deionization using a pulsed magnetic field”. *Water Res.*, **222**: 118963, Aug. 2022.
- [104] ZHANG, C.; WANG, M.; XIAO, W.; MA, J.; SUN, J.; MO, H. & WAITE, T. D. “Phosphate selective recovery by magnetic iron oxide impregnated carbon flow-electrode capacitive deionization (FCDI)”. *Water Res.*, **189**: 116653, Feb. 2021.
- [105] XU, L.; TANG, L.; PENG, S.; MAO, Y. & WU, D. “Magnetic array for efficient and stable Flow-electrode capacitive deionization”. *Chem. Eng. J.*, **446**: 137415, Oct. 2022.
- [106] NORDSTRAND, J.; LAXMAN, K.; MYINT, M. T. Z. & DUTTA, J. “An Easy-to-Use Tool for Modeling the Dynamics of Capacitive Deionization”. *J. Phys. Chem. A*, **123** n. 30: 6628–6634, Aug. 2019.
- [107] CHUNG, D.-W.; EBNER, M.; ELY, D. R.; WOOD, V. & GARCÍA, R. E. “Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes”. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **21** n. 7: 074009, Oct. 2013.
- [108] JINITHA, C. G.; ABISHA, P.; SONIA, S. & BHARATH, G. “A critical review of activated carbon for CDI electrodes, emphasizing its biomass and commercial sources, activation methods, performance analysis, and future advancements”. *Biomass Convers. Biorefin.*, **15** n. 11: 16273–16306, June 2025.
- [109] NAKAYAMA, Y.; IMAMURA, E. & NODA, S. “Capacitive deionization characteristics of compressed granular activated carbon”. *Sep. Purif. Technol.*, **277**: 119454, Dec. 2021.

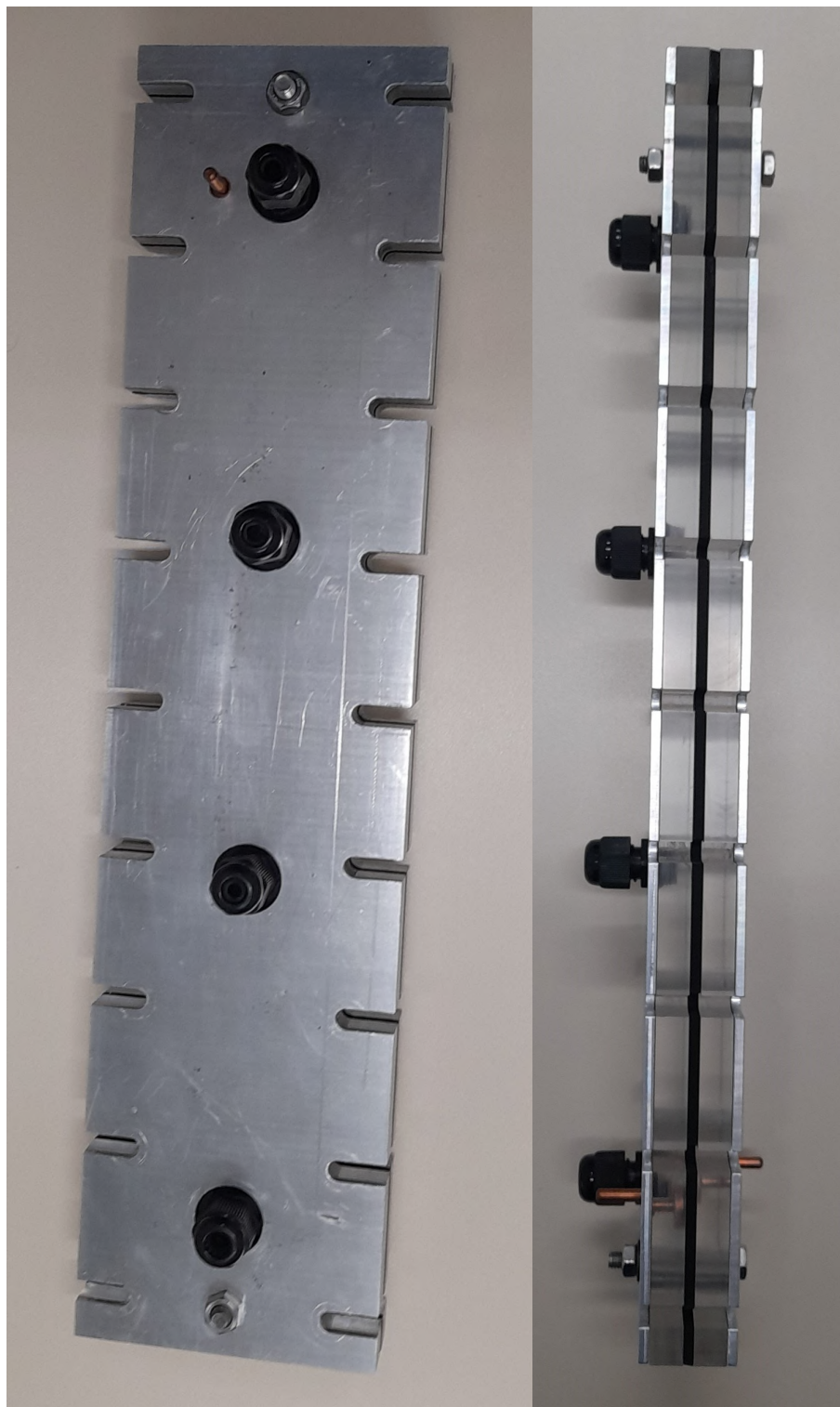
- [110] HUANG, Q.; SHENG, L.; WU, T.; HUANG, L.; YAN, J.; LI, M.; CHEN, Z. & ZHANG, H. “Research progress on the application of carbon-based composites in capacitive deionization technology”. *Desalination*, **593**: 118197, Jan. 2025.
- [111] ZHAO, C. & ZHENG, W. “A Review for Aqueous Electrochemical Supercapacitors”. *Front. Energy Res.*, **3**: 128918, May 2015.
- [112] CHENG, Y.; HAO, Z.; HAO, C.; DENG, Y.; LI, X.; LI, K. & ZHAO, Y. “A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization”. *RSC Adv.*, **9** n. 42: 24401–24419, Aug. 2019.
- [113] YOON, H.; MIN, T.; KIM, S.-H.; LEE, G.; OH, D.; CHOI, D.-C. & KIM, S. “Effect of activated carbon electrode material characteristics on hardness control performance of membrane capacitive deionization”. *RSC Adv.*, **13** n. 45: 31480–31486, 2023.
- [114] ZHAO, X.; ZHENG, Y.; ZHENG, Z.; GUO, Z.; SUN, T.; QIN, J.; QIU, N.; ZHANG, Z. & WEN, W. “Pre-oxidized ultramicroporous carbon cloth with ultrahigh volumetric capacity and ultralong lifespan for capacitive desalination”. *npj Clean Water*, **6** n. 71: 1–8, Oct. 2023.
- [115] GRGUR, B. N.; RADMILOVIĆ, V. V.; ZHANG, H.; RAKOČEVIĆ, L. & POPOVIĆ, A. S. “Low-Cost and Eco-Friendly method for activating carbon felt using hypochlorite for electrochemical applications”. *J. Electroanal. Chem.*, **976**: 118816, Jan. 2025.
- [116] CHOI, W.; SHIN, H.-C.; KIM, J. M.; CHOI, J.-Y. & YOON, W.-S. “Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries”. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **11** n. 1: 1–13, Jan. 2020.

- [117] BANERJEE, R.; BEVILACQUA, N.; MOHSENINIA, A.; WIEDEMANN, B.; WILHELM, F.; SCHOLTA, J. & ZEIS, R. “Carbon felt electrodes for redox flow battery: Impact of compression on transport properties”. *J. Energy Storage*, **26**: 100997, Dec. 2019.
- [118] AVERBUKH, M. & LUGOVSKOY, S. “Theoretical Description of Carbon Felt Electrical Properties Affected by Compression”. *Appl. Sci.*, **9** n. 19: 4030, Sept. 2019.
- [119] DANZER, M. A. “Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra”. *Batteries*, **5** n. 3: 53, July 2019.
- [120] HEIM, C.; WAGNER, N. & FRIEDRICH, K. A. “Analytical distribution function of relaxation times for porous electrodes and analysis of the distributions of time constants”. *Solid State Ionics*, Amsterdam, **383**: 115960, Oct. 2022.
- [121] GUO, Y.; LI, X.; QIN, Q.; WANG, Z.; GUO, H.; WANG, J. & YAN, G. “Determination of the tortuosity and contact resistances in thick graphite anodes via electrochemical impedance spectroscopy”. *J. Power Sources*, **569**: 233003, June 2023.
- [122] QU, D.; JI, W. & QU, H. “Probing process kinetics in batteries with electrochemical impedance spectroscopy”. *Commun. Mater.*, **3** n. 61: 1–9, Sept. 2022.
- [123] HOSSEINZADEH, M.; MOZAFFARI, S. A. & EBRAHIMI, F. “Porous 3D-graphene functionalized with MnO₂ nanospheres and NiO nanoparticles as highly efficient electrodes for asymmetric capacitive deionization: Evaluation by impedance-derived capacitance spectroscopy”. *Electrochim. Acta*, **427**: 140844, Sept. 2022.

- [124] REMILLARD, E. M.; SHOCRON, A. N.; RAHILL, J.; SUSS, M. E. & VECITIS, C. D. “A direct comparison of flow-by and flow-through capacitive deionization”. *Desalination*, **444**: 169–177, Oct. 2018.
- [125] FORNI, L. “Mass and heat transfer in catalytic reactions”. *Catal. Today*, **52** n. 2: 147–152, Sept. 1999.
- [126] BIESHEUVEL, P. M.; FU, Y. & BAZANT, M. Z. “Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes”. *Phys. Rev. E*, **83** n. 6: 061507, June 2011.

A Apêndice

A.1 Célula de deionização com comprimento ajustável



(a) Vista frontal.

(b) Vista lateral.

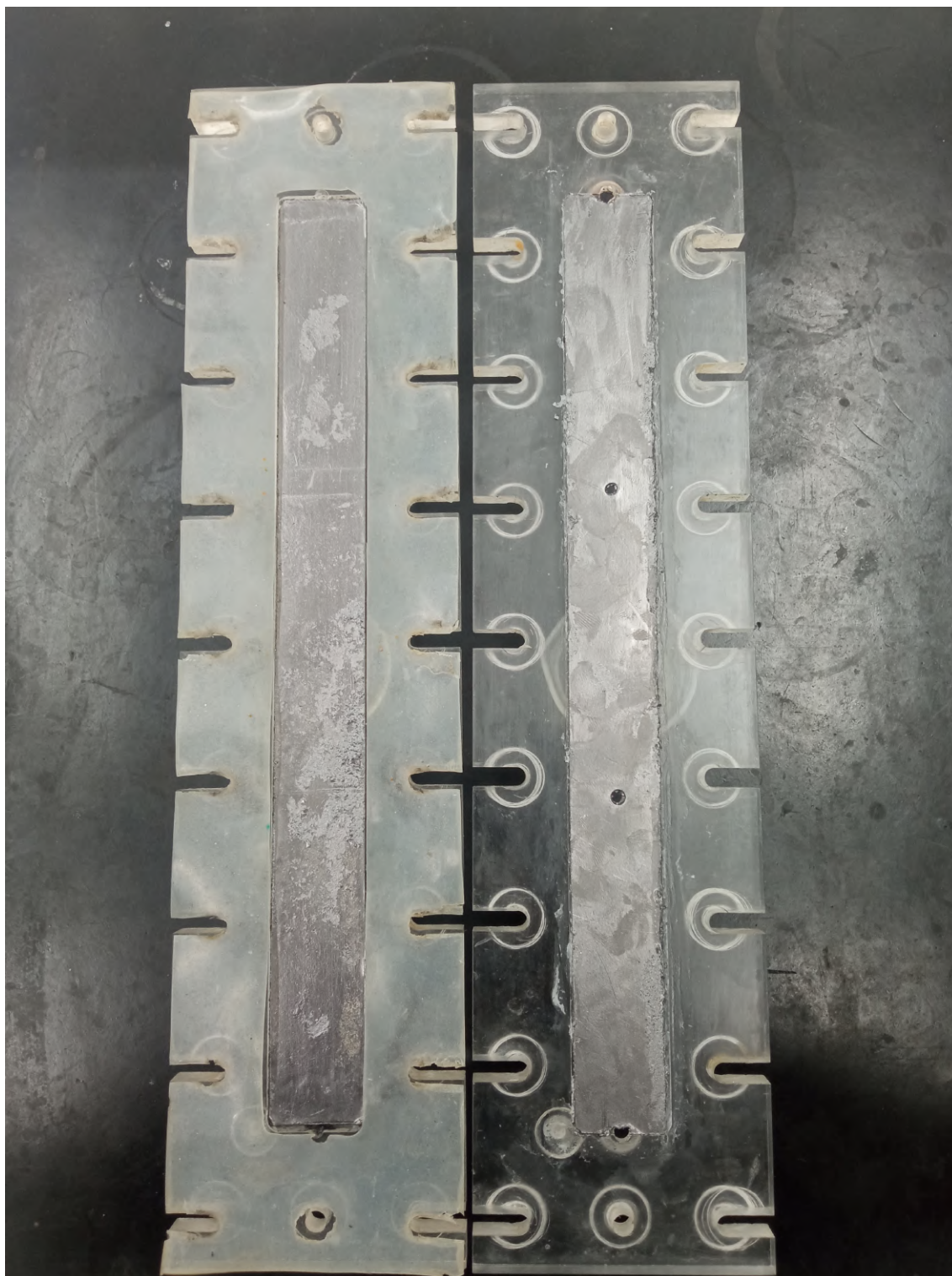


Figura 56: Interior da célula.

A.2 Célula de deionização utilizada nos ensaios com campo magnético

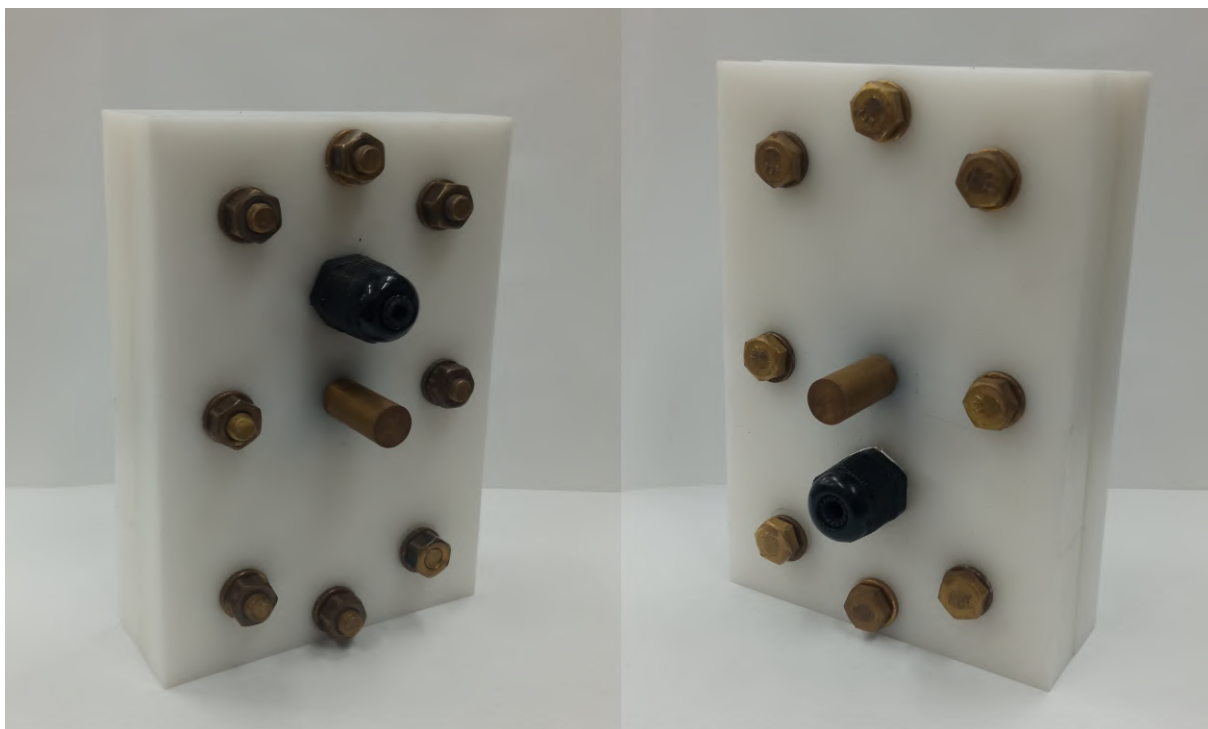


Figura 57: Vista frontal

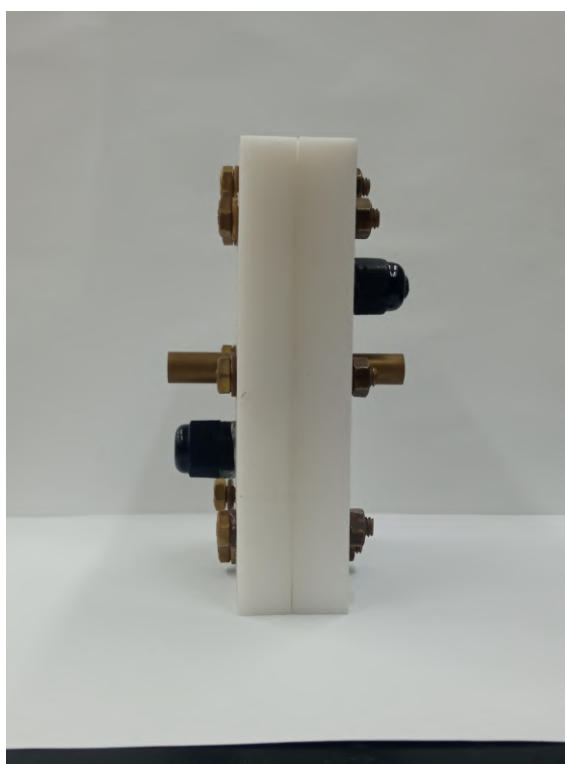


Figura 58: Vista lateral.

A.3 Célula Swagelok - Caracterizações eletroquímicas

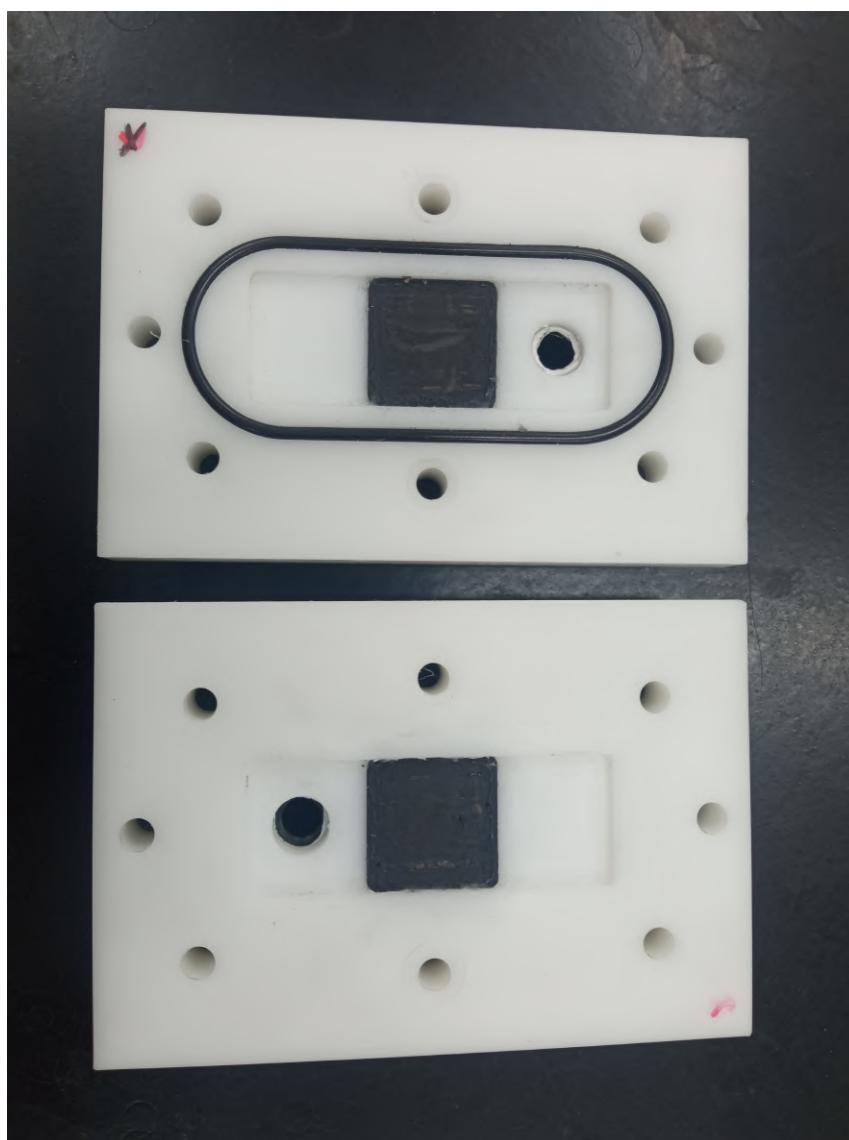


Figura 59: Interior da célula.

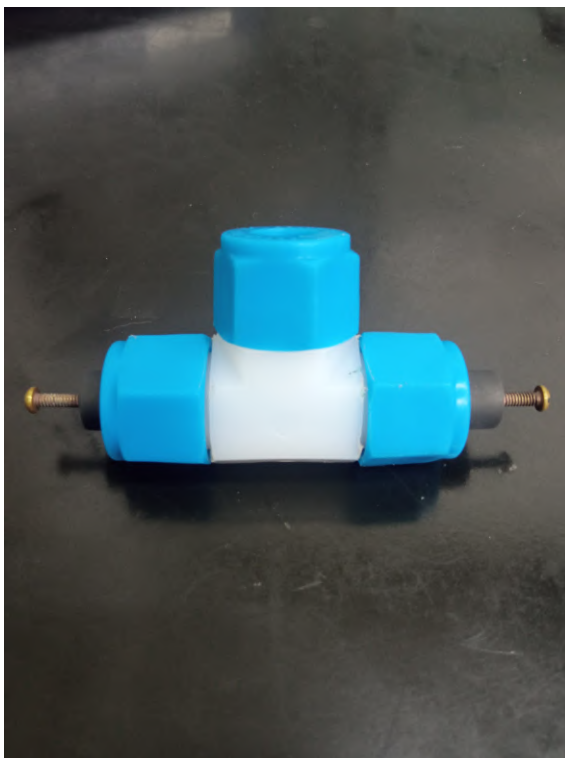


Figura 60: 1

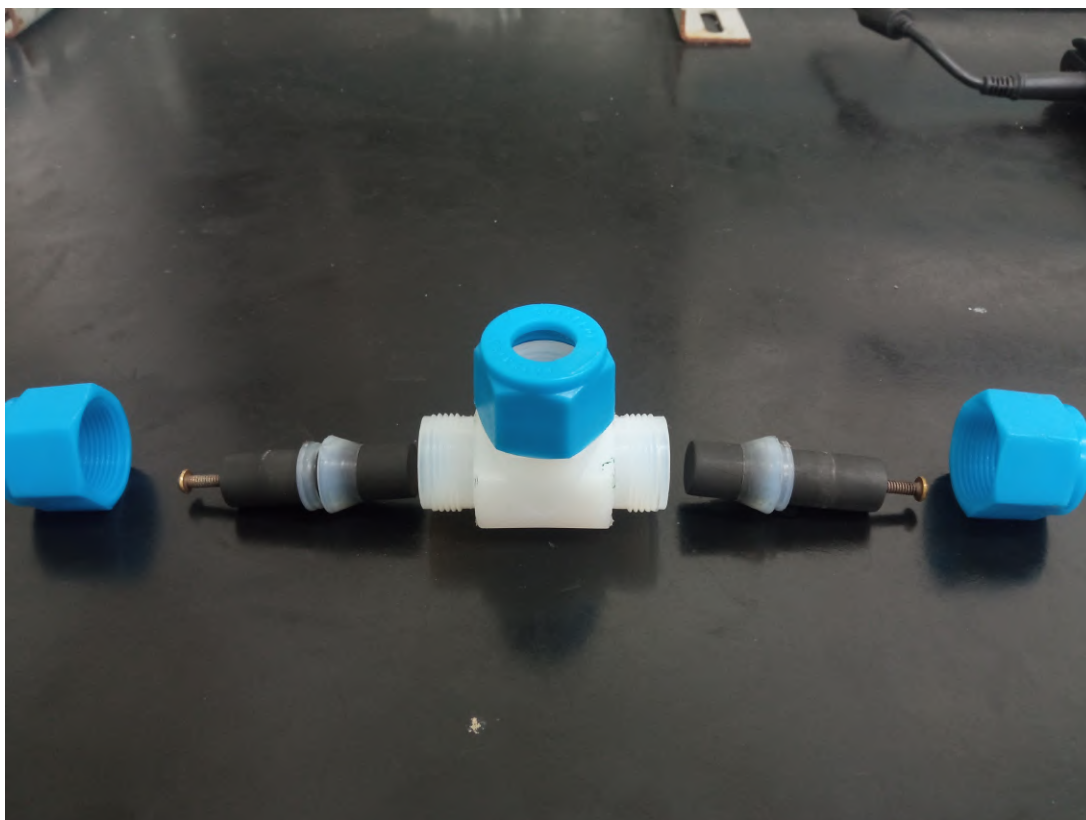


Figura 61: 2