



**Universidade de
Aveiro**
Ano 2017/2018

Departamento de Física

**Diogo Rafael
Rodrigues
Santos**

**Desenvolvimento e caracterização de elétrodos
baseados em grafeno para desionização
capacitiva**



Universidade de Aveiro
Ano 2017/2018

Departamento de Física

Diogo Rafael
Rodrigues Santos

Desenvolvimento e caracterização de elétrodos baseados em grafeno para desionização capacitiva

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física realizada sob a orientação científica da Doutora Joana Catarina Ferreira Rodrigues, Estagiária de Pós-Doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Este trabalho foi realizado em parceria com a empresa Bosch Termotecnologia S.A. Aveiro, sob a supervisão da Doutora Alexandra Gonçalves.

O presente estudo foi realizado no âmbito do Projeto Smart Green Homes [POCI-01-0247-FEDER-007678], desenvolvido em co-promoção entre a Bosch Termotecnologia S.A. e a Universidade de Aveiro, financiado pelo Portugal 2020, no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, e do projeto UID/CTM/50025/2013, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.



FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



o júri

presidente

Prof. Doutor Leonel Marques Vitorino Joaquim
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

orientadora

Doutora Joana Catarina Ferreira Rodrigues
Estagiária de Pós-Doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Doutor Filipe José Alves de Oliveira
Investigador Principal do Departamento Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à minha orientadora Doutora Joana Rodrigues pela orientação exaustiva que me prestou no decorrer deste trabalho.

Agradeço também à Prof Doutora Florinda da Costa e a todos os membros do grupo de investigação que me auxiliaram não só a nível experimental como também na discussão de resultados obtidos.

Gostaria também de agradecer à Doutora Alexandra Gonçalves, como à Bosch Termotecnologia S.A Aveiro pelo apoio dado na realização deste trabalho.

Por fim, agradeço à minha família e aos meus amigos pelo suporte e apoio ao longo destes anos.

palavras-chave

grafeno induzido por laser, eléctrodos de carbono, desionização capacitiva, caracterização eletroquímica

resumo

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de eléctrodos de grafeno induzidos por laser (LIG), com o intuito de serem testados num sistema de desionização capacitiva (CDI) para remoção de iões da água. Este estudo foi desenvolvido em colaboração com a Bosch Termotecnologia S.A (Aveiro) no âmbito do projeto "Smart Green Homes".

A síntese dos eléctrodos de LIG foi efetuada através da utilização de um polímero comercial Kapton (poliimida ($C_{22}H_{10}O_5N_2$)), sobre o qual se fez incidir um feixe laser (comprimento de onda $10,6 \mu m$). O processamento deste material foi efetuado com alteração de diversos parâmetros que influenciam a estrutura do mesmo, nomeadamente a velocidade de varrimento do feixe laser. A caracterização do LIG e de eléctrodos comerciais foi realizada através de técnicas de análises eletroquímicas (cronocoulometria e voltametria cíclica), espectroscopia de Raman e microscopia eletrónica de varrimento. De modo a caracterizar os eléctrodos num sistema de CDI, foi desenvolvido um protótipo de testes, permitindo assim o estudo do seu funcionamento tanto no modo de corrente constante, como tensão constante. Através da análise dos ciclos de carga e descarga (com fluxo de água) foi possível avaliar o desempenho do sistema em diferentes condições, variando o número de eléctrodos, o material que os constituem e a concentração de sal na água. Assim, foi possível verificar qual a influência dos diferentes parâmetros no desempenho final do sistema. Tanto para os eléctrodos de LIG, como para os comerciais, os resultados dos ciclos de carga/descarga apresentaram um comportamento capacitivo, contudo, para os primeiros o desempenho registado é significativamente inferior no que diz respeito à carga acumulada, considerando a mesma área geométrica de eléctrodo. Este facto deve-se essencialmente à diferença de cerca de 2 ordens de grandeza na área de superfície entre os dois materiais. No entanto, quando a comparação é feita em termos de área efetiva, os valores de carga acumulada são semelhantes nos dois casos. Assim, tendo em conta os resultados obtidos, complementados com o custo reduzido associado à produção do LIG, é possível afirmar que este material pode ter um papel competitivo na tecnologia de CDI, desde que a sua área de superfície seja otimizada.

keywords

laser-induced graphene, carbon electrodes, capacitive deionization, electrochemical characterization

abstract

The purpose of this work is the synthesis and characterization of laser induced graphene (LIG) to be tested as electrode in a capacitive deionization (CDI) system for water deionization. This work was developed in cooperation with Bosch-Thermotechnology S.A (Aveiro) in the scope of the project "Smart Green Homes".

The synthesis of LIG was accomplished by irradiating a commercial polymer (polyimide ($C_{22}H_{10}O_5N_2$)) with a CO_2 laser beam to promote its graphenization. The processing of this material was performed through modification of several parameters that are known to influence its structure and morphology, namely laser scanning speed. The characterization of LIG and the commercial electrodes was carried out through techniques such as electrochemical analysis (chronocoulometry and cyclic voltammetry), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. In order to characterize the electrodes on a capacitive deionization system, a prototype cell was developed, which allowed the study of the electrodes' performance both in constant current and constant voltage modes. By the analysis of the charge/discharge cycles (performed under water flux), it was possible to evaluate the influence of the different tested conditions: number of electrodes, electrode material and salt concentration in the tested water. For both electrodes, the charge/discharge curves show a capacitive behavior. However, the results of accumulated charge for LIG are significantly inferior comparing to the commercial electrode, when the geometrical area of the electrode is taken into account. Though, if one considers the effective surface area, the results for accumulated charge are similar for both materials. Thus, the obtained results, together with the reduced costs associated to the LIG production, suggest that LIG may play a significant role as electrode material for the CDI technology, provided that its surface area is optimized.

Lista de acrónimos:

RO- Osmose inversa

ED- Eletrodialise

MVC- Compressão mecânica a vapor

MED- Evaporação por multi-efeito

CDI- Desionização capacitiva

LIG- Grafeno induzido por laser

EDL- Dupla camada elétrica

PZC- Potencial de carga zero

GCS- Modelo de Gouy-Champan-Stern

IHP- Plano de Helmholtz interior

OHP- Plano de Helmholtz exterior

mD- Modelo modificado de Donnan

SAC- Capacidade adsorção de sal

mSAC- Capacidade máxima de adsorção de sal

ASAR- Taxa de adsorção de sal média

CoE- Expulsão co-iônica

CA- Adsorção co-iônica

C_t - Capacitância elétrica total

C_H - Capacidade da camada de Helmholtz

C_S - Capacidade da camada de Stern

A- Área das placas

MCDI- Desionização capacitiva com membranas

i-CDI- Desionização capacitiva invertida

SPM- Métodos de passagem única

BM- Modo de *Batch*

$SAC_{exp-única}$ - Capacidade de adsorção de sal em SPM

SAC_{Batch} - Capacidade de adsorção de sal em BM

DWL- *direct-laser writing*

SEM- Microscopia eletrônica de varrimento

AE- Eletrões de Auger

SE- Eletrões secundários

EDX- Raios-X característico

CL- Cátodoluminescência

CC- Modo de corrente constante (CDI)

CV- Modo de tensão constante (CDI)

SMU- *Source Measure/unit*

BET- *Brunauer Emmett Teller*

Índice

1. Introdução	1
2. Desionização Capacitiva (CDI)	5
2.1 Dupla camada elétrica (<i>Electric Double Layer</i>).....	6
2.2 Desempenho de uma célula CDI.....	8
2.2.1. Capacidade de adsorção de sal	8
2.2.2 Eficiência de carga	9
2.2.3 Capacidade da célula CDI	11
2.3 Configurações experimentais.....	11
2.4 Experiência de passagem única vs Modo de <i>Batch</i> :	13
3. Materiais para fabrico de elétrodos	15
3.1 Grafeno induzido por laser (LIG)	16
4. Técnicas de caracterização.....	19
4.1 Testes eletroquímicos.....	19
4.1.1 Cronocoulometria	20
4.1.2 Voltametria cíclica	20
4.2 Espetroscopia de Raman.....	21
4.3 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM):.....	22
5. Fabrico de LIG	25
6. Análise e discussão dos resultados	29
6.1 Espetroscopia de Raman.....	29
6.2 Cronocoulometria	31
6.3 Voltametria cíclica.....	33
6.4 Microscopia eletrónica de varrimento.....	35
7. Desenvolvimento, montagem e teste da célula de CDI	39
8. Conclusões e trabalho futuro	49
9. Referências.....	51

1. Introdução

O acesso generalizado da população a água potável é um dos maiores desafios a nível tecnológico, social e económico do século XXI [1], visto que apenas 2,5% da água existente no planeta é potável e dessa percentagem só cerca de 1,2% se encontra acessível para consumo [2].

Com o intuito de responder a esta adversidade, têm vindo a surgir diferentes métodos e técnicas para o tratamento de água, nomeadamente permitindo a sua dessalinização, das quais se destacam: osmose inversa (RO) [3], eletrodialise (ED) [4], compressão mecânica de vapor (MVC) [5], permuta iónica [6], evaporação por multi-efeito (MED) [7], entre outras. No entanto, devido aos elevados valores de consumo energético ou de impacto ambiental que alguns destes métodos acarretam, a sua implementação a nível residencial tem sido muito limitada. Atualmente, a dessalinização anual é de cerca 5 biliões de m³, o que representa apenas 1% do consumo anual global [8]. Com o crescente desenvolvimento de novos materiais com propriedades mais atrativas, novas abordagens têm emergido, tendo como base a capacidade de armazenamento de iões em meios microporosos, como é o caso da desionização capacitiva (CDI) [9,10].

Na Tabela 1 encontra-se um resumo com as principais características das técnicas mais usadas. Como se pode ver, existem ainda diversas limitações nas técnicas disponíveis atualmente, quer a nível económico, quer em termos de eficiência. Além disso, é necessário também considerar as questões ambientais, nomeadamente no que diz respeito à libertação de determinados compostos (por exemplo, NaCl no caso dos equipamentos de permuta iónica) para os meios aquáticos. Assim, têm surgido diversas abordagens de modo a minimizar estes problemas e tornar o processo de dessalinização mais eficiente. Por estes motivos, a tecnologia CDI surgiu como um conceito que atraiu grande interesse [11], tendo sido proposta primeiramente por Blair e Murphy em 1960 [12]. Durante esta década, os elétrodos de carbono eram classificados de acordo com os “iões-representativos” (iões específicos eram removidos de soluções aquosas e essa informação estava diretamente associada com o tipo de material de carbono utilizado). Os iões eram removidos da água apenas quando o material poroso era constituído por grupos químicos específicos, que permitiam reações de oxidação e de redução através da criação de uma camada iónica entre a solução e os grupos ionizados na superfície dos materiais de carbono.

Mais tarde, o mecanismo de “desmineralização eletroquímica” foi abordado, através de análises cronocoulométricas e de massa, por Evans e Hamilton [13,14]. Neste estudo foi referida a incapacidade de ocorrer adsorção de iões nos poros do material com ausência de uma diferença de potencial externa aplicada. Consequentemente, Evans afirmou que o primeiro passo para ocorrer desmineralização da água estava relacionado com a presença de reações de Faraday no cátodo, possibilitando assim a absorção de hidrogénio de modo a gerar iões hidroxilos [14]. De seguida, ocorreria ionização dos grupos de ácidos, acompanhada de uma reação de desmineralização, baseada no mecanismo de troca iónica. Após saturação do material, ocorreria regeneração do mesmo de forma a diminuir o pH e, consequentemente, dar-se-ia a remoção dos iões previamente adsorvidos. Com base neste mecanismo previa-se que, de modo a obter um ciclo de desmineralização funcional, a diferença de potencial teria de ser invertida durante o processo de regeneração e que a eficiência do processo era determinada pela concentração dos grupos de superfície existentes.

Tabela 1- Descrição e comparação de diferentes parâmetros para algumas tecnologias de dessalinização [10,15] .

Técnica de dessalinização	Osmose Inversa (RO)	Permuta iónica	Compressão mecânica a vapor (MVC)	Evaporação por multi-efeito (MED)	Desionização capacitiva CDI
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> -Tempo de vida de 3 a 7 anos. -Tolera a utilização de soluções com pH elevado. -Os custos podem ser reduzidos com introdução de subsistemas de recuperação energética. -Recuperação de água entre 60 e 85%. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pode operar continuamente para períodos de tempo longos (10-20 h) -Energia requerida reduzida. -Requer uma supervisão reduzida. -Elevado tempo de vida (10-15 anos) -Recuperação de água ~ 70%. 	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicável a todos os tipos de água. -Dispositivo com dimensões inferiores relativamente à MED. -Não requer tratamentos especiais. -Pré-tratamento é menos rigoroso em relação a tratamentos com membranas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Menos rigor no pré tratamento relativamente a tecnologias com utilização de membranas. -Elevado tempo de utilização (tipicamente 20 anos). -Custo significativamente inferior relativamente às técnicas que usam membranas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Elevada recuperação de água (> 90%). -Regeneração puramente elétrica, sem necessidade de aditivos. -Potencial para desinfeção de água. -Operação a baixas tensões e baixa pressão.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> -Necessita de vários estágios para recuperação de valores acima de 40%. -Altamente sensível a constituintes orgânicos e inorgânicos presentes no fluxo de água. -As membranas não suportam temperaturas superiores a 45° C. 	<ul style="list-style-type: none"> -Custos químicos e de operação elevados. -Grande sensibilidade a resíduos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Recuperação de água baixa, normalmente ~ 40%. -Não é flexível no que diz respeito à variação do fluxo do efluente. -Possibilidade de corrosão. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baixa recuperação de água, entre 20 e 35%. -Não é flexível no que diz respeito a variações no fluxo do efluente. -Possibilidade de corrosão. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pouco eficiente para desionização de água do mar -Tecnologia ainda em fase de desenvolvimento - Não existe produção em massa dos seus componentes principais (ex. elétrodos) -Não existem ainda informação suficiente sobre o tempo de vida/funcionamento dos sistemas
Potência Requerida	<p>Potência elétrica requerida de 2,86 a 4,19 kW m⁻³ SWRO <i>sea water reverse osmosis</i> e de 0,125 a 0,81 kW m⁻³ BWRO <i>brine water reverse osmosis</i>.</p>	<p>-Utiliza potência elétrica, com custos de 0,43 kW m⁻³ assumindo 752 l min⁻¹ como velocidade de fluxo.</p>	<p>-Consumo de potência elétrica de ~ 6,86 kW m⁻³. -Potência consumida de ~ 8,13 kW m⁻³.</p>	<p>-Energia elétrica consumida ~ 4 kW h⁻¹ m⁻³, e potência consumida entre 8,125 e 11,86 kW m⁻³.</p>	<p>-0,31-0,81 kW m⁻³</p>
Custo	<ul style="list-style-type: none"> -Custo de operação de BWRO ~ 0,21 € m⁻³. -Custo de operação de SWRO ~ 0,56 € m⁻³ 	<ul style="list-style-type: none"> -Custos de resina variam entre 0,25 e 0,50 € m⁻³. -Custos de operação têm em conta 70% do custo total a um fluxo específico. 	<ul style="list-style-type: none"> Custos de operação de 0,53 € m⁻³ e custo por unidade de 0,56 € m⁻³. 	<ul style="list-style-type: none"> Custo de operação ~ 0,78 € m⁻³. -Custo por unidade de 1,13 € m⁻³. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baixo custo de manutenção (regeneração puramente elétrica) -Custo de operação ~ 0,063 € m⁻³ (expectável)

Desde estas abordagens iniciais ao processo de CDI, vários desenvolvimentos científicos têm ocorrido, nomeadamente no que diz respeito aos materiais utilizados na produção dos elétrodos. Este é de facto um dos componentes principais desta tecnologia, sendo mesmo considerados como “o coração” dos sistemas de CDI. Assim, a motivação deste trabalho está associada ao interesse do estudo das propriedades do material de grafeno induzido por laser (LIG) para ser aplicado como elétrodo numa célula de desionização capacitiva. Para além da síntese e caracterização deste material, foi ainda idealizada e desenvolvida uma célula de CDI para testar o desempenho destes elétrodos e compará-lo com o desempenho de elétrodos comerciais. Importa referir que este estudo se enquadra no âmbito de um projeto a decorrer

em co-promoção entre a empresa Bosch Termotecnologia e a Universidade de Aveiro (Projeto “Smart Green Homes” – SGH), acrescentando assim interesse adicional, visto que o trabalho realizado nesta tese poderá vir a contribuir para o desenvolvimento de um sistema comercial que permita a desionização de água e que seja de fácil acesso ao público em geral.

Este documento começa com uma breve introdução e motivação para o estudo de elétrodos para a tecnologia CDI, seguindo-se de uma descrição deste processo, de modo a compreender tanto os conceitos físicos fundamentais, como os parâmetros que determinam o desempenho de células de CDI. Estes conceitos são abordados no Capítulo 2. Neste capítulo são ainda referidas algumas das geometrias que se utilizam na construção destes sistemas, bem como dos métodos de teste mais comuns. De seguida, são apresentados materiais normalmente utilizados para os elétrodos, assim como as suas propriedades, tendo em conta o propósito em questão. No Capítulo 3 é também abordado em detalhe o material escolhido (LIG), as suas propriedades, e a razão pela qual foi utilizado. Após a descrição do LIG, no Capítulo 4 são introduzidos os métodos experimentais e os seus conceitos físicos fundamentais. No capítulo 5 é apresentado o método e as montagens utilizadas para o fabrico dos elétrodos, bem como as diferentes amostras produzidas e os diferentes parâmetros que foram utilizados no seu fabrico. Após a produção de LIG, a caracterização deste é essencial, de modo a compreender que parâmetros são necessários modificar/otimizar para se obter as propriedades pretendidas para a desionização capacitiva. Assim, o Capítulo 6 é dedicado à caracterização, análise e discussão das características do material. No Capítulo 7 é introduzida a célula CDI utilizada para os testes de desionização, são apresentados e analisados os resultados de desempenho obtidos com esta célula para diferentes configurações. Por fim, no Capítulo 8 são apresentadas as principais conclusões deste estudo e são feitas sugestões de trabalho futuro.

2. Desionização Capacitiva (CDI)

Denomina-se desionização capacitiva ao processo que envolve o tratamento de água através de remoção de íões, utilizando para isso elétrodos porosos submetidos a uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial aplicada entre um par de elétrodos permite a existência de um campo elétrico uniforme que direciona os íões presentes na água para os poros do material que compõe os elétrodos (em função da sua carga), Figura 1 a), ficando assim eletrostaticamente adsorvidos enquanto a presença deste campo elétrico perdurar [16]. Os cátions e os aniões adsorvidos nos poros dos elétrodos formam uma dupla camada elétrica (*electric double-layer* - EDL), como será descrito em mais detalhe na seção 2.1. Esta etapa é referida como o momento de carga do sistema. Quando os poros dos elétrodos se encontram completamente ocupados com os íões provenientes da água, o processo de remoção é interrompido, sendo necessário proceder à sua regeneração, isto é, à libertação dos íões eletroadsorvidos para que os poros voltem a ficar disponíveis para continuar o processo de desionização (Figura 1 b). Assim, induz-se um curto-circuito no sistema de modo a remover esses íões. Durante este processo, os íões são de novo libertados para água, que é conduzida para o esgoto, sendo por isso descartada. De um modo geral, este é um processo puramente elétrico, constituindo uma vantagem relativamente a outras técnicas onde se utilizam aditivos para este propósito. Além disso, a desionização capacitiva distingue-se ainda das técnicas referidas anteriormente pelo facto de operar a valores de pressão e de tensões elétricas relativamente baixos quando comparados aos tipicamente utilizados noutras técnicas, como se pode ver na Tabela 1.

Entre os múltiplos parâmetros que influenciam a eficiência desta tecnologia, as características do eléctrodo assumem um papel fundamental. Propriedades como área efetiva, tamanho e distribuição dos poros ou resistividade elétrica, são de extrema importância no que diz respeito à quantidade de íões que os elétrodos são capazes de adsorver até à sua saturação [17]. Para além das propriedades do material que constitui os elétrodos, também a tensão aplicada, a concentração de íões presente na água a ser tratada e o fluxo/caudal da mesma têm influência no efeito de desionização [18]. De modo a avaliar o desempenho dos elétrodos porosos numa célula de CDI, várias abordagens podem ser utilizadas. Uma delas baseia-se na análise dos processos eletroquímicos presentes, tendo em conta que ambos os elétrodos devem estar sob o efeito de uma tensão elétrica devidamente apropriada, relativamente a um potencial de referência, de modo não só a obter a adsorção iónica ótima, mas também com intuito de reduzir efeitos Faradaicos, como é o caso da reação de redução do carbono, reações químicas na água e oxidação de carbono. Nestes processos, os eletrões participam em reações eletroquímicas com reagentes e produtos que fazem parte da interface carbono/electrólito (reação de redução do carbono), ou presentes na fase eletrolítica (electrólise da água e oxidação do carbono) [13]. Mais concretamente, na reação de redução do carbono alguns grupos presentes à superfície conseguem alterar o seu estado redox sem promoverem separação de carga entre a superfície e a solução, sendo, conseqüentemente adsorvidas cargas elétricas nos poros, ocupando “espaço” que seria dedicado aos íões a remover da água. Reações químicas na água também ocorrem frequentemente. Basicamente, neste processo os componentes da água (H^+/OH^- , Cl^- e O_2 dissolvido) reagem com a superfície de carbono, podendo dissolver-se nos eletrólitos. Neste tipo de reações está incluída a eletrólise da água, que ocorre a aproximadamente 1,23 V, constituindo este valor o limite máximo de tensão tipicamente utilizado nos sistemas de CDI. A quebra da molécula de água conduz à libertação de hidrogénio, a qual tende a promover a diminuição do pH, o que poderá ter uma influência significativa no funcionamento do sistema de CDI. Por fim, a oxidação do carbono refere-se à possibilidade deste material poder, não só catalisar as reações químicas descritas anteriormente, mas

também participar em processos em que é altamente oxidado, podendo ainda converter-se eletroquimicamente em CO_2 , conduzindo a perdas de massa nos elétrodos.

Visto que o potencial ótimo a aplicar a um par de elétrodos depende do seu potencial de carga zero (PZC), este valor é definido para os elétrodos de acordo com o potencial de referência, com intuito de otimizar a adsorção iónica e minimizar reações parasitas e Faradaicas [8,19]. Ao modificar este valor, por exemplo através da oxidação ou redução do material, é possível melhorar a eficiência de CDI. Isto pode ser obtido através da redução do elétrodo positivo de modo a “deslocar” o PZC negativamente. Da mesma forma, o elétrodo negativo pode ser oxidado, deslocando o PZC positivamente. Como resultado, ao aplicar uma diferença de potencial num sistema deste género, tendo em conta uma janela de tensão elétrica ótima, a expulsão de co-iões (iões com carga do mesmo sinal à aplicada no elétrodo) vai ser limitada e a adsorção de contra-iões (iões de carga oposta) deverá ser dominante.

Por fim, o fluxo da solução também tem influência no desempenho da célula CDI. De uma forma geral, o volume da solução presente na célula de desionização e o “tempo” que a água passa em contacto com os elétrodos, desempenham um papel importante no que diz respeito à adsorção dos iões.

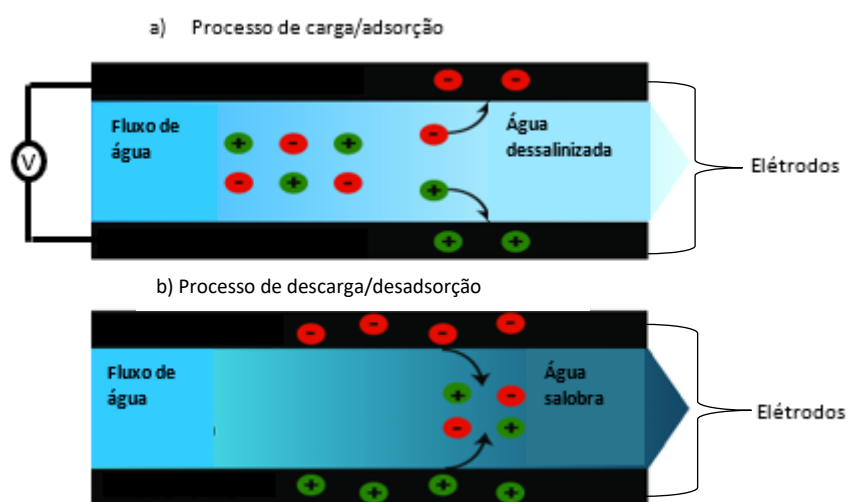


Figura 1- a) Fase de operação (carga). Ao aplicar uma tensão/corrente aos elétrodos, os iões presentes na água são atraídos na direção dos elétrodos porosos através da força de Coloumb, promovendo a sua adsorção nos poros. Este processo leva à sua remoção da água que flui entre pares de elétrodos, resultando na sua desionização. b) Fase de regeneração (descarga). Ao atingir a sua capacidade máxima de adsorção de iões, os elétrodos ficam saturados e deixam de conseguir participar no processo de remoção, sendo necessário libertar os iões adsorvidos. Esse passo é conseguido através da remoção do potencial aplicado. Os iões são novamente libertados para a água e esta solução é descartada. Imagem adaptada da referência [20].

2.1 Dupla camada elétrica (*Electric Double Layer*)

No processo CDI, os iões, ao serem eletrostaticamente adsorvidos no material do elétrodo, formam uma estrutura denominada de dupla camada elétrica (EDL).

Na teoria da EDL, quando uma superfície sólida entra em contacto com uma solução contendo um eletrólito, a superfície do material fica sujeita a uma carga elétrica devido à diferença de afinidade de eletrões (ou iões) entre a componente sólida e a solução. Isto é, a EDL representa uma zona de iões com grande concentração local de contra-iões e baixa concentração local de co-iões adjacente à superfície do elétrodo que se encontra carregada. Tipicamente, esta zona apresenta uma espessura de poucos nanómetros [21]. Como resultado, a água é purificada através da remoção das substâncias dissolvidas na solução.

Frequentemente, o modelo de Gouy-Champman-Stern (GCS) é usado para descrever os processos que ocorrem na EDL. Este modelo considera a presença de duas camadas, tal como representado na Figura 2 a), designadas por camada de Stern e camada de difusão. A primeira é definida como a região próxima da superfície onde os iões da solução não se movem longitudinalmente relativamente a esta devido a interações de Coloumb [22]. Nesta zona existem dois planos, o plano de Helmholtz interior (IHP) e o plano de Helmholtz exterior (OHP), sendo a densidade de cargas e o potencial na superfície do IHP avaliadas através de constantes de equilíbrio de reações superficiais que afetam a densidade de carga e o potencial no OHP.

A camada de difusão é a zona adjacente à camada de Stern, onde os iões presentes na solução se podem deslocar livremente em qualquer direção, sendo a região onde a distribuição de carga elétrica depende diretamente da tensão aplicada na superfície do eletrodo.

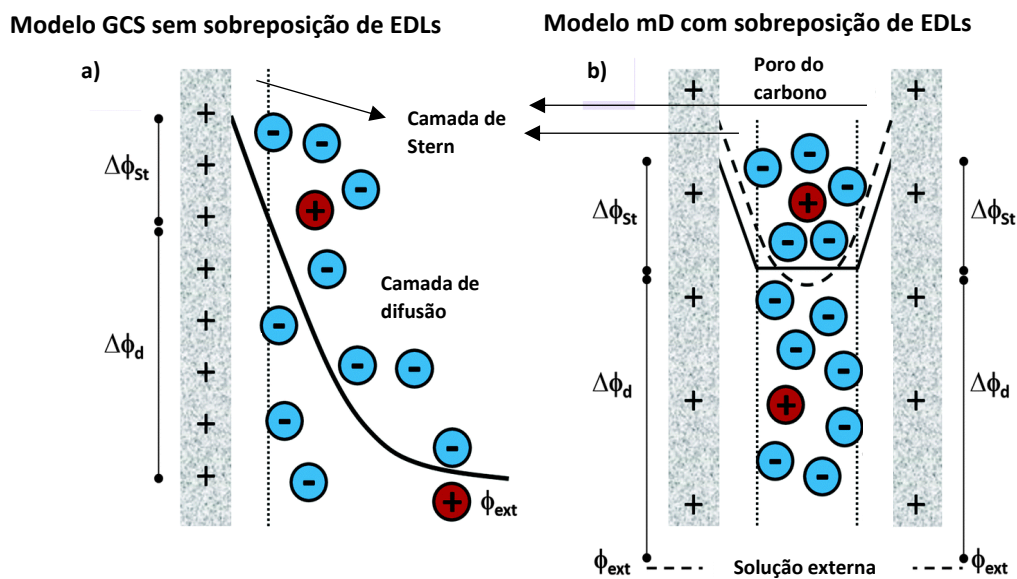


Figura 2- a) Modelo GCS para os casos onde não ocorre sobreposição de EDL. b) Modelo mD para os casos onde ocorre sobreposição de EDLs. Esta imagem foi adaptada da referência [17].

Para além do modelo GCS apresentado anteriormente, o modelo modificado de Donnan (mD) está também esquematizado na Figura 2 b) (distribuição de cargas dentro do poro). Este modelo é atualmente aceite como o que melhor descreve os fenómenos que ocorrem aquando a formação da EDL durante uma experiência de CDI. Apesar de o formalismo GCS ser amplamente aceite, este falha quando são considerados poros com dimensões à nanoescala, onde a sobreposição de EDLs é frequente. Assim, no modelo mD considera-se que o armazenamento de sal ocorre no volume dos microporos (< 2 nm) e não ao longo da superfície destes (considerado pelo modelo GCS). Neste caso, assume-se que os microporos têm EDLs fortemente sobrepostas, permitindo assim recorrer à formulação clássica de Donnan que assume a utilização de um potencial eletrostático uniforme dentro dos poros. A designação de “modificado” diz respeito ao facto de ter sido incluída a camada de Stern no modelo das EDLs dos microporos e um termo adicional associado à adsorção de iões devido a forças não relacionadas com a aplicação do campo elétrico, como por exemplo a aptidão que materiais de carbono não carregados têm para capturar iões dos eletrólitos [17,23].

2.2 Desempenho de uma célula CDI

O estudo do desempenho de uma célula de CDI requer a avaliação de diferentes parâmetros, nomeadamente em relação à escolha da tensão elétrica a ser aplicada nos elétrodos, cujo papel na otimização da adsorção iónica é fundamental [24]. Desta forma, de seguida destacam-se as principais grandezas a serem determinadas no desenvolvimento quer dos materiais a serem incorporados na célula de CDI, quer na construção da mesma.

2.2.1. Capacidade de adsorção de sal

O termo capacidade de adsorção de sal (SAC), que remete para os ciclos de carga e descarga dos elétrodos, foi introduzido pela primeira vez por Folman e Soffer em 1972 [17,25,26]. Este parâmetro pode ser definido pela seguinte expressão:

$$SAC = \frac{m_{\text{sal}}}{m_{\text{elétrodos}}}, \quad \text{eq(1)}$$

onde m_{sal} representa a massa de sal removido do fluxo de água que passa na célula de CDI e $m_{\text{elétrodos}}$ corresponde à massa dos elétrodos utilizados. Pretende-se que o valor do numerador da equação anterior seja elevado, tendo em conta que este está diretamente associado ao desempenho da adsorção iónica do eletrodo, dependente das características do material, do potencial aplicado e das características da solução [10].

De modo a alcançar o equilíbrio numa experiência de adsorção de sal é necessário, não só aplicar uma diferença de potencial fixa até que a carga dos elétrodos seja efetuada, mas também obter uma concentração de sal constante ao longo da célula. Neste tipo de medidas, os ciclos podem ter qualquer duração e, quando o equilíbrio é alcançado, mede-se, então, a capacidade máxima de sal adsorvida (mSAC), que ocorre quando a condutividade registada do efluente (fluxo de saída da célula) é invariável ao longo do tempo. A comparação entre diferentes tipos de elétrodos é geralmente feita utilizando este parâmetro. Neste caso, uma diferença de potencial constante deve ser aplicada e mantida até que o processo de “carga” dos elétrodos seja atingindo (sem gradientes de carga nos elétrodos) e a concentração de sal seja constante em toda a célula, fazendo com que não haja variações de condutividade no efluente, isto é, que seja atingida a saturação dos elétrodos, sendo necessário iniciar o processo de regeneração (tal como descrito anteriormente). A quantidade de sal removida do efluente pode ser determinada através do integral da concentração em função do tempo, tendo em conta a diferença entre a concentração do fluxo de entrada e a concentração do efluente multiplicado pelo caudal da solução ao longo da célula, desde que começa a condução elétrica até que o equilíbrio é atingido.

Em termos experimentais, a capacidade de adsorção de sal pode ser afetada por diversos parâmetros, tais como a velocidade do fluxo, a temperatura da célula, a tensão aplicada aos elétrodos e a concentração inicial de sal. Assim, para que uma comparação adequada possa ser feita, é preciso ter em atenção as condições em que as medidas foram realizadas. Para este tipo de testes é tipicamente usada uma solução de NaCl em água desionizada, uma vez que se trata de uma solução apenas com iões monovalentes, cuja massa molar é uniforme e conhecida. O uso de misturas de sais, tais como uma solução artificial de água do mar, torna as medições de mSAC mais complexas, já que as massas molares irão variar significativamente entre as espécies dissolvidas. Neste caso, as medidas de mSAC não podem ser feitas usando medições simples de condutividade iónica do efluente da célula e técnicas analíticas têm de ser usadas, como a cromatografia iónica, por exemplo, para determinar a fração de cada espécie iónica adsorvida [17].

No entanto, o valor de SAC não permite obter informação sobre a velocidade a que a adsorção de sal acontece. Consequentemente, a taxa de adsorção de sal média (ASAR) é introduzida como uma métrica relevante na avaliação do desempenho desta técnica [27]. Medidas desta grandeza têm sido relatadas em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$, representando uma medida de SAC

ao longo do tempo. Sabendo que o SAC é uma métrica que descreve especificamente o eletrodo, o parâmetro ASAR descreve o sistema na sua totalidade, dependendo assim tanto da estrutura da célula, como também do material constituinte do eletrodo (ver secção 2.4). Usualmente, este valor é obtido em experiências de passagem única (ver secção 2.4) e calcula-se da seguinte forma:

$$\text{ASAR} = \frac{\phi \int [c_i - c_0(t)] dt}{m (t_{c,f} - t_{c,i})}, \quad \text{eq (2)}$$

onde ϕ é o fluxo de água, c_i é a concentração inicial do fluxo de entrada, c_0 é a concentração final do fluxo de saída, m é a massa total dos eletrodos, $t_{c,f}$ e $t_{c,i}$ é o tempo final e inicial do período de carga, respetivamente.

A duração do processo de carga afeta o valor de ASAR, tendo em conta, mais uma vez, o modo de operação em tensão constante. Ao aplicar uma diferença de potencial fixa, a concentração de sal de um fluxo de água diminui de forma contante até chegar ao ponto de equilíbrio. Ademais, a espessura e o tamanho dos poros influenciam também os valores de adsorção dos iões.

De acordo com o que foi dito anteriormente, foi sugerido que poros com tamanhos reduzidos (por exemplo: $< 1,16 \text{ \AA}$ para Na^+ e $< 1,67 \text{ \AA}$ para Cl^-) podem limitar o transporte dinâmico dos iões no material, causando assim uma resposta lenta de remoção de sal e resultando, obviamente, em valores de ASAR inferiores [13]. A designação e importância do tamanho de poro dos eletrodos serão descritas em mais detalhe na secção 3. Além disso, a espessura do eletrodo também proporciona alterações nos valores de ASAR, já que o transporte dos iões no material é influenciado por esse parâmetro [28].

Para um dado material, o valor medido de mSAC depende da tensão aplicada na célula durante os processos de carga e de descarga. Normalmente utiliza-se $V = 0 \text{ V}$ como tensão de descarga, no entanto, esta grandeza pode assumir valores superiores ou inferiores a zero, de forma a aumentar a velocidade de descarga e a eficiência de “limpeza” dos poros dos eletrodos, permitindo um aumento da taxa de adsorção de contra-íões. Contudo, para este segundo caso, aplicar tensões elétricas inferiores a zero pode interferir com as medidas de mSAC, especialmente se a célula não for constituída por membranas de troca iónica, visto que o campo elétrico durante a descarga vai promover a libertação dos iões armazenados nos poros para fora destes, e direcioná-los para o eletrodo de carga oposta. Portanto, estas práticas são apenas utilizadas em células de desionização capacitiva com uso de membranas (MCDI) ou MCDI invertida [29]. É importante referir que, todavia, o uso destas membranas apresenta desvantagens a nível de custo, tendo também um tempo de vida limitado.

As medidas de mSAC dependem também do tipo e da concentração de sal presentes, tanto no início, como no fim do ciclo de carga, visto que para concentrações elevadas de iões ocorre uma diminuição da resistência óhmica e consequentemente pode permitir um desempenho superior da célula. De acordo com o estudo realizado na referência [30], com aumento da concentração iónica, e por sua vez com o aumento da força iónica, é possível um aumento da eficiência de dessalinização até aproximadamente 40%. No entanto, para eletrólitos mais complexos, como o NaSO_4 , observou-se que para que ocorra um aumento da eficiência de dessalinização era necessário a utilização de tensões na ordem dos 1,5 V. Contudo, nesta gama de tensões ocorrem efeitos secundários que limitam a eficiência de carga, como se poderá ver mais detalhadamente na secção 2.2.2.

2.2.2 Eficiência de carga

Tal como mencionado anteriormente, a eficiência de uma célula CDI depende de diferentes fatores. Um deles diz respeito à escolha da tensão elétrica a ser aplicada nos eletrodos, cujo papel na otimização da adsorção iónica é fundamental [13]. Tendo em conta que o potencial ótimo de um eletrodo depende do PZC do material, alterando este parâmetro, através da oxidação ou redução de amostras de carbono, como foi referido anteriormente, pode

conduzir a um aumento da eficiência do processo de CDI. Assim, com a introdução de uma diferença de potencial entre os elétrodos, previamente em curto-circuito, ambos os elétrodos irão funcionar numa janela de potenciais onde a expulsão de co-iões é limitada e a adsorção de iões com carga oposta é dominante. Na fase de operação pretende-se que os aniões e catiões sejam eletroadsorvidos nos elétrodos positivo e negativo, respetivamente. No entanto, mesmo antes de se aplicar a diferença de potencial e, por sua vez, uma força de Coulomb associada ao campo elétrico entre os elétrodos, alguns iões podem já encontrar-se adsorvidos nos poros do material [25,28]. Ora, após a introdução da tensão elétrica podem ocorrer diferentes fenómenos, tal como representado na Figura 3. Assim, os elétrodos podem receber ou fornecer iões de acordo com as suas condições iniciais. Estes fenómenos vão ter uma influência direta na eficiência de carga, Λ , que é um dos principais parâmetros que permite a caracterização da célula CDI, e pode ser definido da seguinte forma:

$$\Lambda = \frac{\Gamma_{\text{sal}}}{\Sigma}, \quad \text{eq (3)}$$

onde Γ_{sal} é a quantidade de sal removida e Σ é a carga total acumulada no par de elétrodos durante o processo de carga.

A carga elétrica que é acumulada nos elétrodos pode, simplesmente, ser dividida pela constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, de modo a obter a carga expressa em moles, permitindo assim uma comparação com valores obtidos através de medidas de SAC (também descrito em moles). O conceito da razão entre o sal removido e a carga elétrica armazenada foi descrito pela primeira vez por Jonhson e Newman em 1971 [27,31], e a designação “eficiência de carga” foi introduzida por Avraham em 2009 [27,32]. O parâmetro Λ (sempre inferior a 1) é utilizado em análises de ciclos de elétrodos estáticos, sendo uma propriedade de um ciclo na sua totalidade. Λ é descrita em função da tensão aplicada durante a carga e descarga e da concentração de sal presente no fluxo. Geralmente, Λ aumenta com o aumento de tensões de carga e descarga e diminui para menores concentrações de iões na água [32].

A Figura 3 ilustra os mecanismos fundamentais que podem ocorrer no interior dos microporos dos elétrodos de carbono, tendo cada um deles efeito na eficiência de carga. Na Figura 3 a) está representado um poro eletricamente neutro, ou seja, com a presença do mesmo número de co-iões e contra-iões. Este é considerado o estado inicial do eletrodo antes da aplicação da diferença de potencial. Na Figura 3 b) encontra-se esquematizada a expulsão co-iónica. Neste caso, a carga que é medida não está associada à remoção de iões da solução, mas sim à remoção de iões do poro (que conseqüentemente serão libertados na água), resultando num valor de eficiência de carga negativo, $\Lambda < 0$. Conseqüentemente, a concentração iónica na solução durante o processo de carga irá aumentar. No caso da Figura 3 c), está representado o efeito de troca iónica, havendo apenas troca de iões entre os poros e a água, sendo que a quantidade de iões presente nos poros permanece constante. Neste cenário, a concentração iónica na solução não varia durante a carga, conduzindo para o caso em que $\Lambda = 0$. Por fim, na Figura 3 d) está esquematizado o processo que permite um aumento da eficiência de carga, $\Lambda > 0$, com a adsorção de contra-iões que são eletrostaticamente adsorvidos dentro dos poros. Este é o processo que, de facto, conduz à desionização de uma solução. Importa referir que todos estes processos competem entre si durante a realização de uma experiência de CDI, afetando o seu desempenho, sendo, portanto, necessário promover métodos que minimizem os fenómenos não desejados.

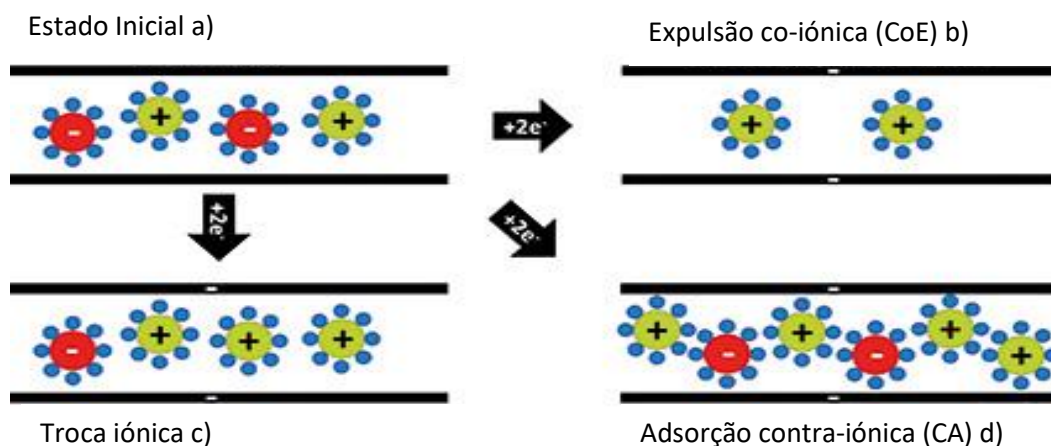


Figura 3- Representação esquemáticas dos possíveis fenômenos que podem ocorrer com a introdução de um campo elétrico entre os eletrodos. Estes fenômenos irão contribuir de forma distinta para a eficiência de carga de uma célula de CDI. Imagem adaptada da referência [33].

2.2.3 Capacidade da célula CDI

Como visto anteriormente, assumindo o modelo da EDL existem duas camadas que contribuem individualmente para a capacidade total. A capacitância elétrica da interface pode ser descrita como o somatório de dois condensadores em série, obtendo então a seguinte equação [10]:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_S}, \quad \text{eq(4)}$$

onde C_H (F) é a capacidade da camada de Helmholtz e C_S (F) é a capacidade da camada de Stern. Nesta aproximação a condensadores de placas paralelas, o valor de C_H (F) é diretamente proporcional à área das placas, A (m^2), e inversamente proporcional à distância, D (m), entre estas:

$$C_H = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{D}, \quad \text{eq(5)}$$

Este valor depende também da permeabilidade eletrostática do meio dielétrico, ϵ_r e da permissividade eletrostática do vácuo, ϵ_0 , que apresenta um valor aproximado de $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

2.3 Configurações experimentais

A Figura 4 resume vários tipos de geometria que foram já reportados na literatura para sistemas de CDI [7,17]. À exceção das configurações G, H e I (última linha da figura), que correspondem a configurações mais recentes e ainda pouco exploradas, a maioria das arquiteturas apresentadas são baseadas em eletrodos estáticos, em que a célula pode apenas dessalinizar durante um tempo finito, até que as EDLs dos poros dos eletrodos estejam completamente carregadas.

Na primeira geometria apresentada na Figura 4 A, o fluxo de água percorre o espaço entre o par de eletrodos, sendo a direção deste fluxo perpendicular ao campo elétrico aplicado entre eles. Esta geometria é tipicamente designada por *flow-by* e foi introduzida inicialmente por Blair e Murphy em 1960, permitindo estudos na área da desmineralização eletroquímica, como mencionado anteriormente [12,24]. De entre as várias geometrias reportadas na literatura e representadas na Figura 4, esta é a utilizada mais frequentemente devido à facilidade de montagem e também à eficiência que apresenta no teste de novos materiais (ex.

elétrodos), bem como no comportamento da adsorção de iões. De modo a maximizar a desionização de um fluxo de água com esta geometria, normalmente são colocados múltiplos pares de elétrodos, de modo a aumentar a sua área efetiva e, conseqüentemente, a adsorção de iões. Este tipo de montagem corresponde aquela que foi adotada neste trabalho devido à sua simplicidade experimental.

No início de 1970, Johnson desenvolveu uma célula CDI onde o fluxo era direcionado diretamente entre os elétrodos, paralelamente ao campo elétrico (Figura 4 B) [31,34]. Este tipo de geometria designa-se por *flow-through* e aparenta ter uma eficiência superior para remoção de iões, dado que permite eliminar a necessidade de utilização de um separador (200-500 μm) entre cada camada, para além de possibilitar um maior contacto entre a água e os elétrodos, uma vez que estes são atravessados pelo fluxo. Como consequência, é possível obter células com menor resistência iónica e, potencialmente, uma dessalinização mais rápida, devido à redução da escala de tempo dos processos de difusão dos iões [12]. Esta arquitetura requer o uso de elétrodos com porosidades de diferentes dimensões para que os macroporos permitam a passagem do fluxo de água a pressões fluídicas moderadas e os microporos possibilitem a adsorção dos iões. A definição de macro, meso e microporos será descrita em mais detalhe no Capítulo 3. Um exemplo de utilização deste tipo de geometria foi reportado por Suss *et al.* em 2012 [35]. Estes autores estudaram a eficiência de CDI utilizando uma montagem onde se utilizavam elétrodos constituídos por *hierachical carbon aerogel monolith*, tendo conseguido uma redução na concentração de iões até 70 mM relativamente à concentração inicial, utilizando para estes testes uma solução de NaCl. Neste caso, a experiência foi realizada sem fluxo da solução durante o ciclo de carga, obtendo assim valores médios de ASAR na ordem de $1\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}$.

Posteriormente, uma modificação realizada aos sistemas de CDI na configuração *flow-by* foi a introdução de membranas (MCDI, Figura 4 C). Esta abordagem foi utilizada pela primeira vez em 2006 por Lee *et al.* [36], utilizando membranas de troca iónica que apenas permitem a passagem de iões com carga negativa (*anion exchange membrane*) ou positiva (*cation exchange membrane*) junto a cada um dos elétrodos. A principal conveniência da utilização destas membranas advém do aumento da eficiência de carga, pois bloqueiam os co-iões de transportar correntes parasitas, o que pode possibilitar o aumento da adsorção de sal nos macroporos dos elétrodos. Além disso, quando estes iões são expulsos dos microporos, tendem a permanecer nos macroporos, aumentando assim a concentração de co-iões nessa região. Devido à neutralidade de carga necessária nessa região, essa acumulação de co-iões leva a uma maior atração de contra-iões, contribuindo para o processo de desionização. Enquanto no caso do CDI tradicional, ao operarmos no modo de corrente constante, a corrente elétrica é parcialmente compensada pela adsorção dos contra-iões e, por outro lado, pela expulsão de co-iões, fazendo com que a taxa de adsorção varie em função do tempo, no caso do MCDI não há expulsão dos co-iões para a água, possibilitando assim manter uma concentração de sal no efluente constante, permitindo um maior controlo do processo de desionização [37].

Recentemente, através do uso de ânodos de carbono com um tratamento de superfície, foi possível obter uma outra geometria de CDI denominado CDI invertido (i-CDI, Figura 4 D). Esta designação deve-se ao facto de durante o processo de carga da célula ocorrer a desadsorção dos iões dos elétrodos e, inversamente, na descarga observou-se a eletroadsorção dos iões.

Um outro sistema que combina uma bateria (manganês de sódio oxidado) e um elétrodo capacitivo (poroso) numa só célula de dessalinização (Figura 4 E) [38] foi também introduzido nos últimos anos. Este tipo de arquitetura “híbrida” permitiu uma SAR de aproximadamente 31 mg g^{-1} , superior às células CDI típicas, onde foram obtidos valores até 15 mg g^{-1} . Utilizando dois elétrodos Faradaicos obtém-se um sistema designado por bateria de desionização (Figura 4 F).

Por fim, existe ainda uma outra configuração para CDI, denominada de CDI de fluxo (FCDI- Figura 4 G-I). Neste caso, os elétrodos são constituídos por uma “pasta” de carbono, onde

ocorre o armazenamento de energia eletroquímica [39], à semelhança de um condensador de fluxo eletroquímico e das baterias semi-sólidas de íons de lítio [39]. Um dos benefícios da utilização do FCDI é que, ao introduzir continuamente partículas de carbono não carregadas na célula, é possível aumentar efetivamente a capacitância disponível para a dessalinização, comparativamente aos sistemas CDI com elétrodos estáticos. Portanto, esta arquitetura permite dessalinizar fluxos com maiores concentrações de íons relativamente a sistemas estáticos, permitindo assim a utilização desta tecnologia para dessalinização de água do mar. Este último caso foi estudado por Jeon, com utilização de um fluxo de alimentação da “pasta” de 50 mL min^{-1} e um fluxo de alimentação de 3 mL min^{-1} .

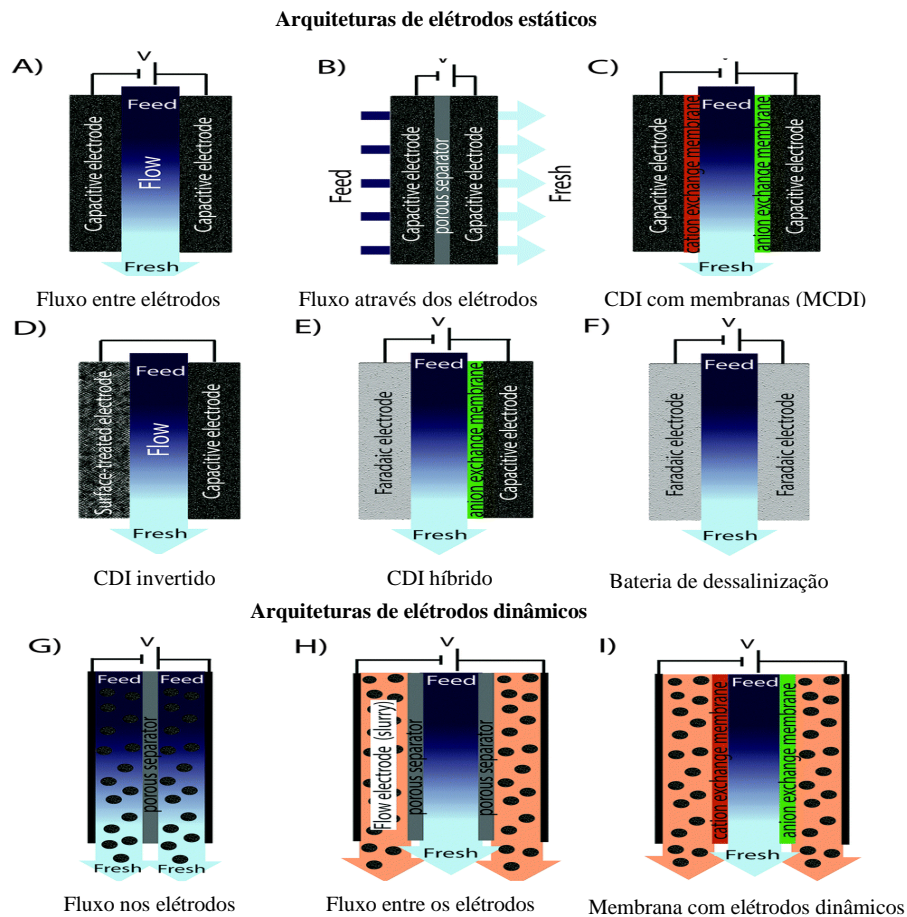


Figura 4- Representação esquemática de diversas arquiteturas de células de desionização capacitiva. Imagem adaptada da referência [17].

2.4 Experiência de passagem única vs Modo de *Batch*:

De modo a avaliar o desempenho de um sistema de CDI, podem ser empregues diferentes abordagens experimentais, sendo mais usualmente reportados na literatura os métodos de passagem única (*single pass mode*-SPM) e modo de *Batch* (BM). Em ambos os casos, o objetivo é a monitorização da concentração de íons presentes no efluente (condutividade) em função do tempo. O primeiro método caracteriza-se pela presença de um fluxo de água que circula de um reservatório para a célula CDI. Neste caso, a concentração de sais/conductividade da água de entrada é conhecida, medindo-se apenas a condutividade da solução à saída da célula. Depois de efetuada a medida, a água é tipicamente conduzida para outro tanque, não havendo mistura com a água de entrada. Este é o método cujo procedimento mais se assemelha ao processo real. No entanto, caso o reservatório inicial possua um volume suficientemente

elevado para que pequenas adições de água não influenciem significativamente a condutividade inicial, a água tratada pode voltar ao tanque original [28]. Importa referir aqui que este será o procedimento escolhido para os testes de desempenho da célula (e elétrodos) de CDI desenvolvida no decorrer deste trabalho.

Quando se efetua este tipo de experiência é possível obter a SAC através da seguinte equação:

$$SAC_{\text{exp-única}} = \frac{\phi \int [c_i - c_o(t)] dt}{m}, \quad \text{eq(6)}$$

onde m representa a massa total dos elétrodos, ϕ é a taxa de fluxo de água, c_i e c_o são as concentrações do afluente (fluxo de entrada da célula) e do efluente. A Figura 5 a) corresponde a uma representação esquemática de como é feita a circulação de água durante a experiência, e de como são medidos os parâmetros de interesse (caudal, I vs t , σ vs t) [13].

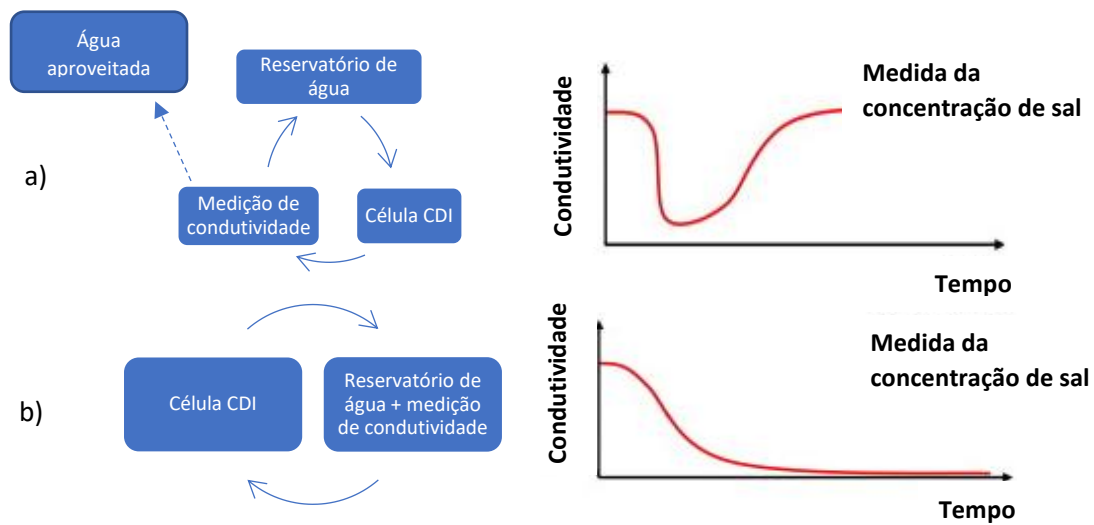


Figura 5- Representação esquemática de dois dos modos empregues nos testes de desionização capacitiva. Em a) está apresentado o modo de passagem única e em b) está apresentado o modo de *Batch*. É possível observar que em b) a condutividade da solução atinge valores inferiores relativamente a a), uma vez que a mesma solução está continuamente a passar pela célula de CDI até à sua completa desmineralização. Esquema baseado nas referências [13] [1].

Na segunda abordagem referida acima, BM, o tanque utilizado é consideravelmente menor relativamente ao utilizado no SPM e a medição de condutividade é feita dentro desse recipiente. Neste caso, o ciclo de água é fechado, ou seja, a água vai do recipiente para a célula CDI, e volta para o tanque, tendo em conta que este processo acontece até que a condutividade desta atinja um valor mínimo, como se pode observar na Figura 5 b).

Este método é menos utilizado do que o anterior, visto que é difícil fazer comparações entre experiências, uma vez que a concentração inicial em cada ensaio é diferente [1]. De modo a obter o SAC com utilização do modo de *Batch*, utiliza-se a seguinte equação [28]:

$$SAC_{\text{batch}} = \frac{(c_i - c_o)V_s}{m}, \quad \text{eq(7)}$$

3. Materiais para fabrico de eléctrodos

Neste capítulo vão ser abordadas brevemente as características que os eléctrodos devem ter para que sejam considerados adequados para aplicação em CDI. Como estes são responsáveis pela adsorção de iões nos seus poros, vão desempenhar o papel mais importante na célula CDI. Assim, as características mais relevantes nestes materiais são [34]:

- **Elevada condutividade eléctrica**
A condutividade eléctrica elevada garante que toda a superfície dos eléctrodos e de todas as partículas são carregadas sem grandes gradientes de tensão no interior do eléctrodo.
Com uma alta condutividade eléctrica garante-se uma baixa dissipação de energia e um aquecimento do material reduzido.
- **Elevada área específica**
A capacidade de eletroadsorção dos iões está diretamente relacionada com a sua área efetiva.
- **Baixo contacto resistivo entre o coletor de corrente e o eléctrodo**
Um contacto resistivo baixo nesta interface evita elevadas quedas de potencial do eléctrodo para o coletor de corrente.
- **Elevada molhabilidade**
Esta característica é relevante no sentido em que existe um aproveitamento mais efetivo de todo o volume/área do eléctrodo para o processo de CDI
- **Baixos custos e fácil fabrico**
Fabrico rápido e reproduzível com custos associados reduzidos.
- **Elevada mobilidade iónica dentro dos poros**
Tamanhos de poros demasiados pequenos podem afetar a cinética dos iões, dificultando o movimento destes.

Como referido atrás, a elevada mobilidade de iões dentro dos poros do material é um dos parâmetros importantes a ter em conta na escolha do eléctrodo. Desta forma, o tamanho dos seus poros revela um papel crucial no processo de adsorção. Os poros podem apresentar diferentes dimensões, sendo que para valores > 50 nm, 2-50 nm e < 2 nm, são atribuídas as designações de macroporos, mesoporos e microporos respetivamente [40]. A Figura 6 apresenta uma ilustração esquemática desse tipo de poros num material de carbono.

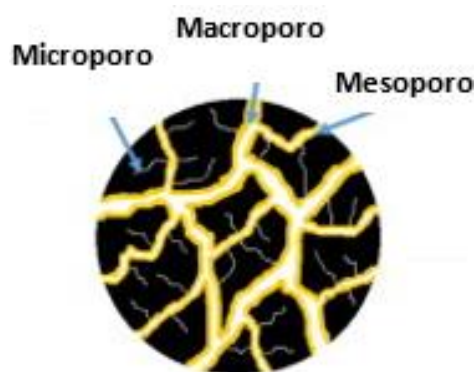


Figura 6- Representação esquemática dos tipos de poros que podem existir na estrutura de um eléctrodo. Figura adaptada das referências [41] [42].

Ao considerar a porosidade do material de modo a obter a melhor eficiência possível, é tipicamente aceite que os poros deverão ser suficientemente largos para que apenas aconteça

uma sobreposição fraca da EDL, sugerindo que macro e mesoporos devem predominar relativamente aos microporos. No entanto, em alguns materiais de carbono, tais como é o caso do carvão ativado e outros derivados de carbono [25,43], os microporos têm revelado melhores resultados de desionização que os mesoporos. Portanto, é esperado que elétrodos que combinem um elevado volume de microporos com uma rede de meso e macroporos, apresentem melhores resultados em processos de desionização.

São múltiplos os tipos de materiais que apresentam as características atrás apresentadas, podendo ser empregues como elétrodos em desionização capacitiva. Os materiais à base de carbono destacam-se para este efeito. A Figura 7 demonstra a variedade de materiais à base de carbono usualmente utilizados neste tipo de tecnologia.

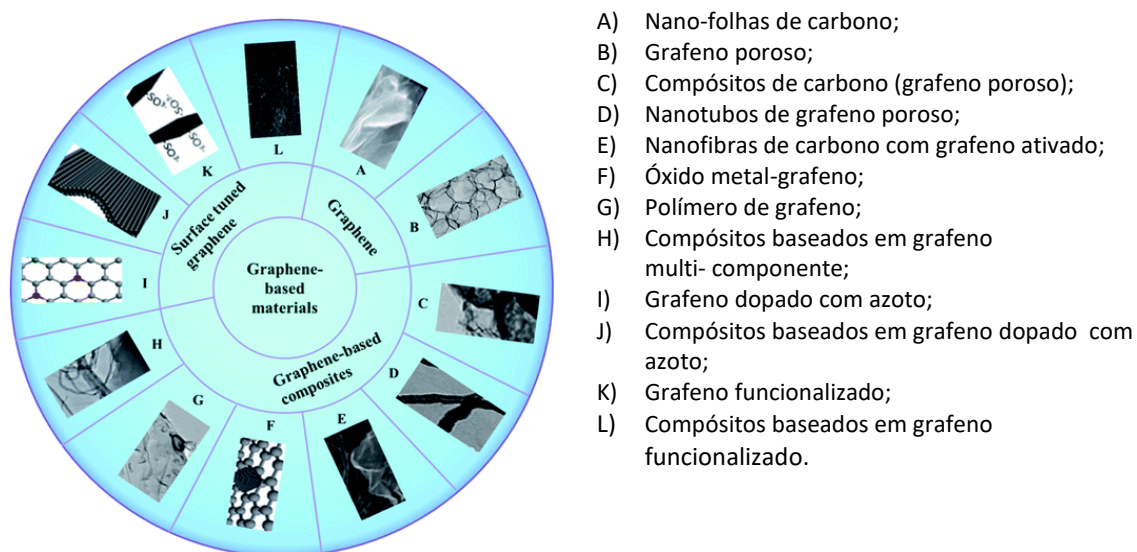


Figura 7- Exemplos de materiais à base de carbono utilizados como elétrodos em células CDI. Figura adaptada da referência [44].

Dos materiais apresentados na Figura 7, existem alguns que se destacam devido a apresentarem parâmetros mais relevantes para técnica de desionização capacitiva, nomeadamente em relação à área de superfície específica, tensão aplicada que compense as quedas de potencial dentro do próprio elétrodo e capacidade de adsorção de sal. A título de exemplo refira-se que o grafeno poroso, Figura 7 B), apresenta uma área específica de $14,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor é considerado relativamente baixo em comparação com o grafeno microporoso ($3153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ou o grafeno dopado com azoto ($358,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No entanto, tendo em conta a tensão que é necessária aplicar no processo de desionização em si, para o primeiro caso e para o último utilizam-se potenciais na ordem dos 1,2 V, enquanto para o grafeno microporoso são necessários potenciais aproximadamente de 2 V.

Tendo em conta estes parâmetros, o capítulo seguinte é dedicado ao grafeno induzido por laser, que foi o material escolhido como elétrodo na célula de CDI desenvolvida neste trabalho.

3.1 Grafeno induzido por laser (LIG)

O grafeno permite o fabrico de nanodispositivos e pode ser utilizado em inúmeras aplicações devido à grande estabilidade química e mecânica que apresenta. Na última década, nanomateriais baseados em grafeno têm sido estudados devido às suas propriedades físicas e químicas. Dependendo do método de síntese, o grafeno pode apresentar poros e estruturas tri-dimensionais (3D) conduzindo a um elevado número de aplicações, desde compósitos

(derivados de grafeno como grafite exfoliada, grafeno oxidado, nanoplaquetas, entre outras [45]) até dispositivos de armazenamento [46], como é o caso de baterias de lítio recarregáveis [47,48]. Apesar dos inúmeros avanços, os métodos atuais de síntese de grafeno poroso requerem, frequentemente, um processamento a temperaturas elevadas [49] ou processos múltiplos de síntese química, como dopagem de nitrogênio e/ou boro, entre outros [50]. Assim sendo, a síntese direta e, especialmente, a possibilidade de padronização de materiais baseados em grafeno à nanoescala, é ainda um objetivo tecnologicamente importante para várias aplicações. A utilização de tratamento laser em polímeros tem sido um foco de estudo desde o início de 1980 [51], no entanto, apenas recentemente, devido aos avanços da tecnologia laser, vários relatos deste tipo de técnica têm sido reportados, culminando na utilização da técnica de *direct-laser writting* (DLW) para a produção de um material à base de grafeno, ao qual foi atribuída a designação de grafeno induzido por laser (LIG) [52].

Em 2010, foi demonstrado, pela primeira vez, a produção de filmes de grafeno poroso a partir de uma poliimida ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) comercial (Kapton[®]) através do varrimento com um laser de CO_2 . Lin *et al.* [53] provaram que através da irradiação a laser de folhas poliméricas é possível fabricar elétrodos de LIG com áreas de superfície ($340\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [54], $70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [55]), capacitância (37 mF cm^{-2} [56], $> 4\text{ mF cm}^{-2}$ [54]) e condutividade elétrica elevadas ($\leq 5\ \Omega\text{ sq}^{-1}$ resistência de folha [57]). Estes parâmetros apresentam um elevado grau de importância em dispositivos como o que se pretende desenvolver. Foi proposto que a formação de LIG se deve à presença de elevadas temperaturas locais ($> 2500\text{ }^\circ\text{C}$) resultantes da utilização de feixes laser devidamente focados, que, como consequência, conduzem à ocorrência de processos de carbonização foto-térmicos [58]. A energia fornecida pelo laser induz vibrações da rede através do aquecimento local, quebrando assim ligações atômicas da rede polimérica. Estes átomos vão recombinar ou ser libertados em forma de gases. Em particular, os compostos aromáticos (constituídos por hexágonos de carbono) tendem a sofrer um rearranjo, conduzindo à formação de algumas camadas de grafeno. Ademais, o uso de feixes com comprimentos de onda na região espectral do infravermelho parece favorecer esta conversão foto-térmica em LIG, devido à absorção preferencial pelas ligações C-C do substrato precursor. Contudo é possível fabricar LIG com outros comprimentos de onda, nomeadamente utilizando lasers com comprimentos de onda na região do ultravioleta [59]. De um modo geral, a carbonização de poliimididas ocorre em dois passos principais: primeiro dá-se a rutura dos grupos carbonil na parte da imida, para temperaturas entre 500 e $650\text{ }^\circ\text{C}$, causando uma libertação abrupta de gases de CO e CO_2 , acompanhada por uma perda de massa elevada do polímero. Gases como H_2 , N_2 e também uma pequena quantidade de CH_4 são libertados durante o segundo passo, que ocorre numa gama de temperaturas entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ e valores superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [60]. A libertação de azoto é atribuída à decomposição dos anéis da imida. Este processo observa-se a temperaturas acima de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [61]. Para além da libertação de azoto, verifica-se ainda a libertação de pequenas quantidades de vapor de água. Depois da libertação destes gases, os compostos aromáticos são rearranjados de modo a formar algumas nanocamadas de grafeno, sendo as reações de oxidação reduzidas devido à presença de um plasma formado pelos gases envolvidos na reação [62]. No caso do DLW, o processo de carbonização ocorre muito rapidamente, já que o processamento laser utiliza elevados valores de velocidade de varrimento e de potência do laser. Quando os gases formados são expelidos do material de carbono, forma-se uma estrutura de elevada porosidade. No caso específico deste trabalho, foi utilizado um laser de CO_2 com um comprimento de onda de $10,6\ \mu\text{m}$ para obter LIG a partir de Kapton, tal como está representado na Figura 8. Contudo, existem outros materiais que podem ser utilizados de forma semelhante ao Kapton para obter LIG, nomeadamente papel, têxteis e até mesmo alimentos, como por exemplo pão [57].

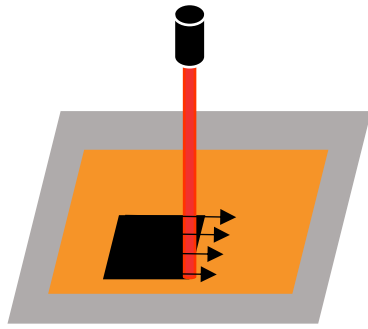


Figura 8- Esquema da utilização de um laser de CO₂ (comprimento de onda 10,6 μm) para fabrico de LIG (esquerda). Imagem representativa de uma das amostras produzida (direita).

4. Técnicas de caracterização

Depois de introduzido o tipo de material que será usado como elétrodo no dispositivo de CDI, é necessário compreender as suas propriedades específicas. Deste modo, este capítulo aborda as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os elétrodos produzidos neste trabalho: testes eletroquímicos, espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varrimento (SEM). De seguida, é feita uma breve descrição de cada uma das técnicas mencionadas.

4.1 Testes eletroquímicos

Durante este trabalho foram utilizadas técnicas eletroquímicas que permitiram o estudo de várias características das amostras relevantes para a aplicação em vista, das quais se destacam a área eletroquímica efetiva e a capacidade por unidade de área do material. De forma a aceder a estes parâmetros, visto que apresentam um papel importante no estudo da eficiência dos elétrodos, foram realizados testes de cronocoulometria e voltametria cíclica.

Esta secção é dedicada a estas medidas, onde são explicados brevemente os fenómenos associados às medidas e é apresentada a montagem experimental utilizada para este fim.

Tanto as espécies atômicas como as moleculares têm potenciais característicos de oxidação e redução, onde eletrões são removidos ou adicionados, respetivamente. Com a utilização de cronocoulometria e voltametria cíclica, estes processos são obtidos com transferência de eletrões de ou para o elétrodo [63], criando uma corrente que flui para um circuito externo, permitindo a medida de uma diferença de potencial que pode ser utilizada para a identificação das espécies redox ativas presentes em solução. Adicionalmente, a intensidade de corrente pode também ser utilizada para determinar a concentração da solução que sofre reações redox, sabendo que o número de moles de eletrões que percorre o circuito externo é proporcional ao número de moles de reagente reduzido ou oxidado [64].

Neste tipo de experiências eletroquímicas, são usualmente utilizadas montagens com três elétrodos, como se mostra na Figura 9. O fluxo de corrente e a tensão são medidos entre o elétrodo auxiliar de platina (contra-elétrodo) e o elétrodo de LIG (elétrodo de trabalho), sendo que estes funcionam como cátodo e ânodo, respetivamente. O elétrodo de referência (Ag/AgCl) tem um potencial constante conhecido onde a reação redox ocorre (200 mV). Para efetuar estas medições foi utilizado um potencióstato (VersaSTAT3 Ametek) com auxílio do programa VersaStudio.

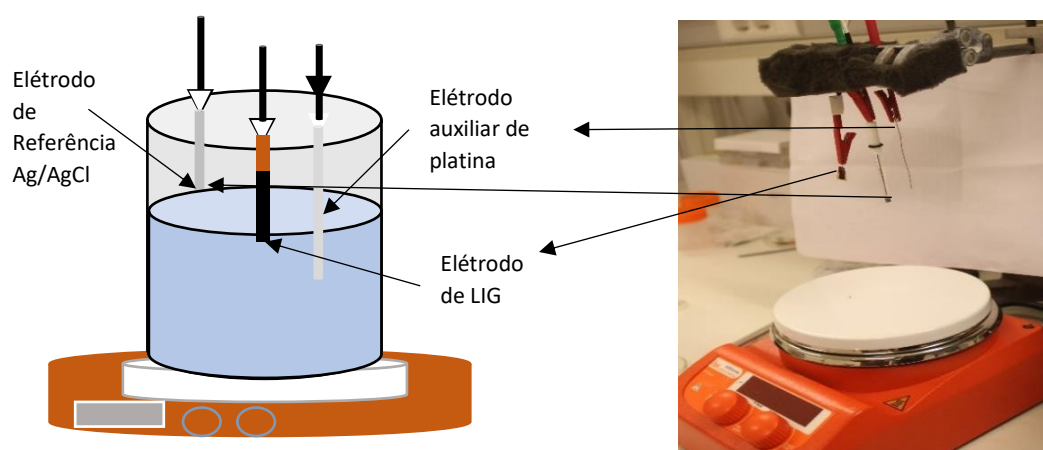


Figura 9- Representação esquemática da montagem utilizada para testes eletroquímicos (esquerda) e foto do aparato experimental (direita).

4.1.1 Cronocoulometria

A área efetiva de um eletrodo, onde as trocas de carga ocorrem, é diferente da área geométrica, uma vez que o eletrodo é poroso e apresenta volume. Assim, os íons não são apenas captados na superfície, mas também em profundidade, existindo assim mais zonas eletroquimicamente ativas. Assim, e tendo em conta que os eletrodos são mais eficientes quanto maior for a captação de íons, as medições de área efetiva são relevantes e obtém-se através da técnica de cronocoulometria, onde os resultados são obtidos em unidades de carga por unidade de tempo.

Nesta técnica, a experiência tem início a uma tensão onde nenhuma reação de oxidação ou redução ocorre, passando instantaneamente para um potencial onde essas reações têm lugar (0,45 V). Consequentemente, o eletrodo é carregado e posteriormente descarregado. Através das curvas de carga em função de tempo, é possível obter a área eletroquimicamente ativa do eletrodo de LIG, utilizando para isso o integral em ordem ao tempo da corrente, o que equivale à carga acumulada no eletrodo [65].

$$i_p = \frac{(2nFAD^{\frac{1}{2}}C_0t^{\frac{1}{2}})}{\pi^{\frac{1}{2}}}, \quad \text{eq(8)}$$

$$Q = 2nFAD^{\frac{1}{2}}C_0t^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}, \quad \text{eq(9)}$$

onde, i_p é a corrente medida, Q (Coloumb) é a carga, t é o tempo medido, n é o número de eletrões transferidos por íão, F é a constante de Faraday (Coloumb mol⁻¹), A é a área efetiva (cm²), D é a constante de difusão das espécies iónicas na solução (cm² s⁻¹), cujo valor tabelado é 6,67x10⁻⁶ [63], e C_0 é a concentração da solução (moles cm⁻³).

4.1.2 Voltametria cíclica

Nesta abordagem, o formato da onda de potencial aplicado no eletrodo em estudo é usualmente triangular. Este parâmetro sofre um aumento até uma determinada tensão previamente definida (600 mV), diminuindo de seguida até ao valor inicial (-200 mV), provocando alterações na corrente medida no eletrodo em estudo, fornecendo assim informação que mais tarde permite obter a capacidade por unidade de superfície. Num contexto onde se pretende obter a capacidade por unidade de superfície de um material, utiliza-se a voltametria cíclica tipicamente usando uma solução estática (i.e. durante a medida a solução está estabilizada). Sob estas condições, a corrente de redução medida é determinada através de diversos parâmetros, incluindo a concentração do reagente, a área do eletrodo, o coeficiente de difusão e a gama de potencial utilizado.

Com a utilização de uma solução estática existem diferentes fatores que é necessário ter em consideração [63]. Visto que tanto a solução como o eletrodo se encontram estáticos, as espécies que são oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo são direcionadas para a região mais próxima deste. Então, quando se ultrapassa o potencial de redução das espécies em solução, a intensidade de corrente aumenta e de seguida diminui à medida que o reagente é totalmente utilizado (reagente próximo do eletrodo). Para um varrimento de potencial na direção do cátodo (ou do ânodo), o analito é reduzido (ou oxidado) no eletrodo. Posteriormente, ao inverter o varrimento, o analito reduzido é re-oxidado (ou re-reduzido). Consequentemente, as correntes positivas e negativas dos picos são facilmente obtidas. Assumindo um regime de reversibilidade na reação que ocorre no eletrodo, então a corrente do pico pode ser dada por [63]:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^3 A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C, \quad \text{eq(10)}$$

onde n é o número de estequiometria que representa quantos elétrons passaram para a superfície específica do eletrodo ($n=1$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$), v é a velocidade de varrimento dado em V s^{-1} , e, por fim C é a concentração das espécies de redução-oxidação dada em mol cm^{-3} [64]. De facto, num sistema reversível, i_{pc} e i_{pa} , que correspondem aos máximos de corrente medida tanto para o cátodo como para o ânodo, respetivamente, devem ser semelhantes [63]. Ainda pode ser demonstrado que, para sistemas reversíveis, isto é, onde a diferença de potencial entre os picos do ânodo e do cátodo deve ser calculada através de sistemas de difusão limitada [63]:

$$E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p = \frac{59}{n}, \quad \text{eq(11)}$$

onde ΔE_p é dado em mV, a equação 9 pode ser aplicada, dependendo dos valores de v escolhidos. De facto, é possível mudar um processo de quasi-irreversível para reversível através da diminuição deste parâmetro. Para processos de redução-oxidação reversíveis é possível obter a "identidade" das espécies que estão a ser oxidadas/reduzidas.

4.2 Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional muito útil na caracterização de materiais, para obter informação relacionada com a simetria, estrutura, morfologia, com o ambiente eletrónico e com as ligações moleculares da estrutura do material em estudo [66].

Este método tem como base a interação luz/matéria, tendo em conta que sempre que um fóton de energia $h\nu$ interage com a amostra pode promover um dos três tipos de dispersão: Rayleigh, Stokes ou anti-Stokes. No caso da dispersão de Rayleigh, o material é excitado para um estado de energia superior (estado virtual), porém sofre um decaimento rápido para o estado vibracional inicial, emitindo assim um fóton com a mesma energia do fóton absorvido. Na dispersão de Stokes, a interação do campo eletromagnético com o material promove um aumento da energia da molécula, que, por sua vez, causa uma redução de frequência da luz dispersa relativamente à luz incidente, sendo a energia descrita por $h\nu - E_v$. Este fenómeno deve-se a uma relaxação do fóton para um nível de energia vibracional superior comparativamente ao estado inicial. Por fim, na dispersão de anti-Stokes, observam-se emissões de fótons com energia associada de $h\nu + E_v$, o que significa que o material relaxa para um nível de energia vibracional inferior ao estado original. Neste caso, o estado inicial do sistema não correspondia ao estado fundamental, mas sim a um estado vibracional de energia superior. Os modos anti-Stokes possuem geralmente uma intensidade mais fraca do que a dos modos de Stokes, uma vez que a população dos níveis vibracionais de maior energia é inferior. Sendo assim, são estes últimos que normalmente são monitorizados [67]. A Figura 10 representa um esquema onde estes tipos de dispersão estão representados.

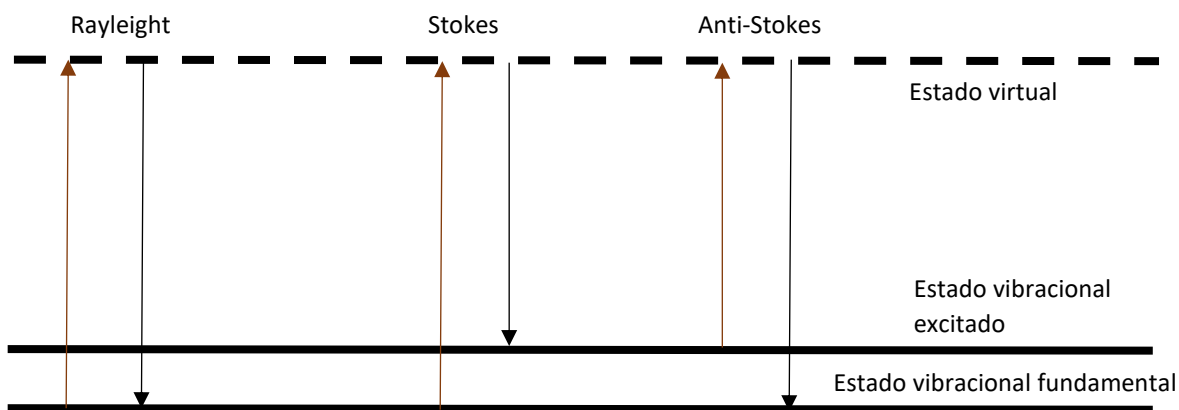


Figura 10- Representação esquemática das diferentes dispersões que podem ser observadas durante a realização da espectroscopia de Raman. Esquema adaptado da referência [68].

No caso deste estudo, a espectroscopia de Raman é uma técnica bastante útil, já que é um método não invasivo que permite manter a integridade do material e não requer uma preparação específica da amostra a analisar. Para materiais à base de carbono esta é uma técnica particularmente relevante, permitindo obter informação importante acerca do tipo de ligações presentes, bem como da presença/densidade de defeitos. Tipicamente, nas amostras de LIG formado a partir de Kapton, surgem dois picos principais no espectro de Raman, correspondentes às bandas D e G, localizados aproximadamente a 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respetivamente [69]. Em particular, a banda D revela a presença de defeitos em sistemas de hibridização sp^2 [70], enquanto a banda G indica a presença de uma estrutura que contém derivados de grafite. Para além destas bandas, a presença da banda 2D ($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$) é também frequente, podendo fornecer informação sobre o número de camadas da estrutura de grafeno [71]. No grafeno puro, a banda 2D corresponde a um sobretom de D, sendo tipicamente o modo mais intenso, enquanto 2D' ($\approx 3222\text{ cm}^{-1}$) é um sobretom de D', que usualmente surge a 1620 cm^{-1} . As bandas D e 2D aparecem em espectros de grafeno puro, pois estas são originadas em processos onde ocorre conservação de momento, que permitem satisfazer as regras de seleção. Por outro lado, as bandas D+D', D+D'' e 2D', são tipicamente encontradas em materiais à base de grafeno, correspondendo a sobretoms e modos combinados.

Neste trabalho a espectroscopia de Raman foi realizada com recurso a um espectrómetro Jobin Yvon HR800, com uma linha de laser de 442 nm e objetiva x50.

4.3 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM):

O microscópio eletrónico de varrimento é capaz de produzir imagens à micro e nanoescala, muito útil na caracterização de materiais, já que permite caracterizar a sua morfologia. Para isso, é utilizado um feixe de eletrões devidamente focado, que irá interagir com o material, dando origem a diferentes sinais que contém informação relativa à topografia e morfologia do material, entre outra informação útil para a sua caracterização. Tal como se pode ver na Figura 11, existem diferentes sinais possíveis quando o feixe de eletrões interage com uma amostra. Particularmente, os eletrões perdem energia por espalhamento aleatório e por absorção dentro de um certo volume, designado por volume de interação. Este volume depende da energia cinética que os eletrões possuem, do número atómico e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de eletrões e a amostra resulta não só de processos de reflexão de eletrões com energia elevada por espalhamento elástico, mas também através da emissão de eletrões secundários por espalhamento inelástico e emissão de radiação eletromagnética, cuja deteção é efetuada com detetores adequados.

Tipicamente, o feixe é emitido através de um canhão de elétrons, utilizando um filamento de tungstênio. O feixe de elétrons possui energias que podem variar entre várias centenas de eV a algumas dezenas de keV [72]. Este feixe é direcionado por um conjunto de lentes que permite um varrimento nas coordenadas x e y.

Com a utilização desta técnica, com auxílio do SEM TESCAN VEGA3, foi possível obter imagens da morfologia das amostras produzidas, nomeadamente estimar tamanho e densidade de poros, bem como a espessura típica das amostras de LIG.

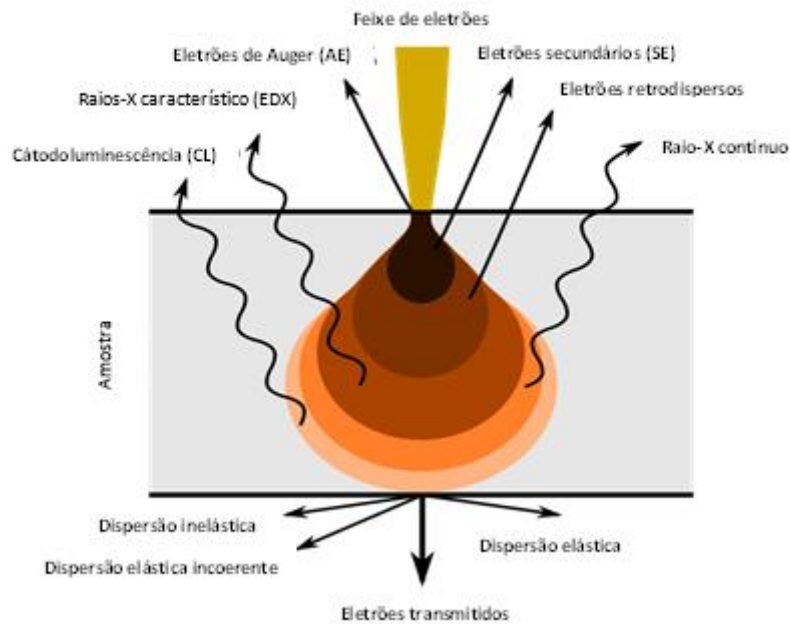


Figura 11- Representação esquemática dos diferentes tipos de interações que se podem observar através do uso de microscopia eletrônica de varrimento. Esquema adaptado da referência [73].

5. Fabrico de LIG

Dado que o objetivo principal deste trabalho é a produção de elétrodos porosos à base de LIG para serem incorporados em células de CDI, foram estudados vários parâmetros de processamento por DLW, de forma a inferir quais os que dão origem às características desejáveis para este tipo de aplicações (de acordo com o mencionado no capítulo 3).

Os parâmetros que revelaram ter uma maior influência na produção e estrutura do LIG foram: velocidade de varrimento do feixe e potência do laser. Estes parâmetros foram controlados através do software RDWorksV8, cuja interface se encontra representada na Figura 12. Ao longo de todo este trabalho foi mantida uma distância entre linhas de varrimento de 0,085 mm.

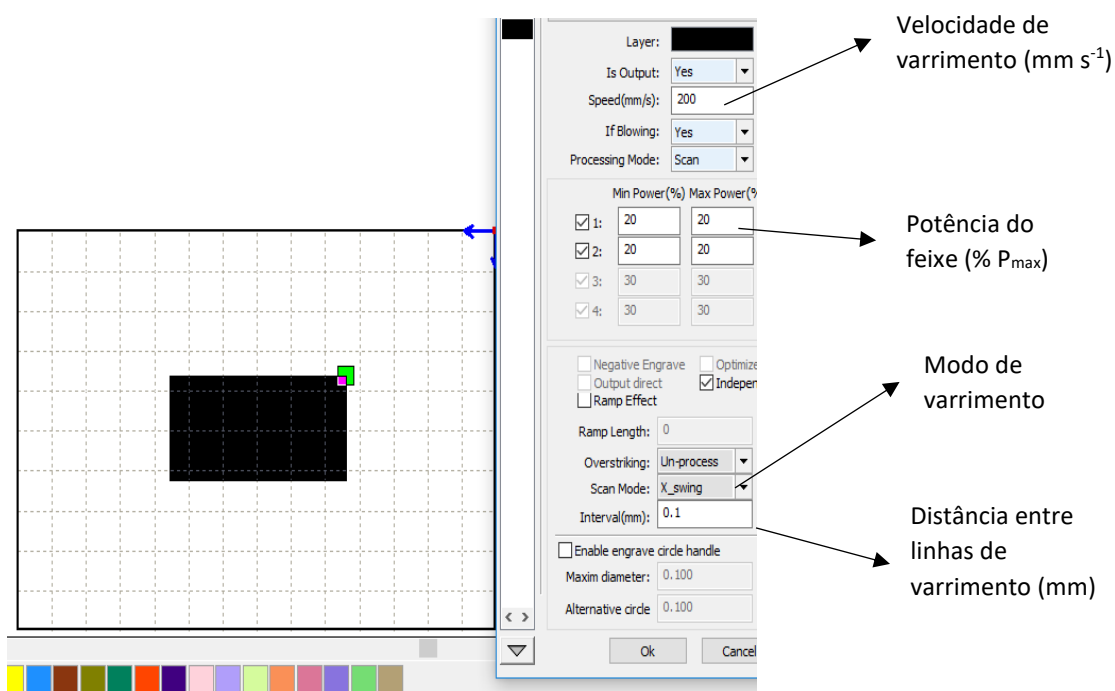


Figura 12- Software utilizado, RDWorksV8, para controlo do fabrico do LIG.

É importante referir que foi já realizado um trabalho prévio neste tipo de material, precisamente para aplicação em CDI [74] e que, embora a espessura do material precursor (Kapton) utilizado tenha sido diferente da usada neste trabalho, os resultados obtidos serviram de base para o trabalho aqui apresentado.

O trabalho mencionado constitui o primeiro estudo dedicado ao processamento deste material e sua aplicação em sistemas de CDI pelo grupo de investigação, não existindo qualquer experiência prévia, quer em relação ao processamento, quer ao funcionamento do equipamento de desionização. Deste modo, parâmetros como potência do laser e velocidade de varrimento foram testados até se considerar que o LIG produzido adquiria propriedades próximas das pretendidas para a sua aplicação em CDI. Os resultados obtidos através de diferentes tipos de caracterização, nomeadamente por espectroscopia de Raman e SEM, permitiram determinar qual a gama de condições mais adequada para o processamento do LIG. Assim, foi possível, por exemplo, excluir as condições em que a potência ultrapassava 30% (relativamente à potência máxima que o laser pode fornecer, 50 W) e também para velocidades de varrimento superiores a 100 mm s^{-1} . Apesar de, para este último caso ($> 100 \text{ mm s}^{-1}$), ser possível obter LIG através de uma conjugação adequada de parâmetros de potência/varrimento,

estas amostras não foram consideradas adequadas para serem utilizadas como elétrodos de CDI devido ao aparecimento de fibras de carbono na superfície do material. O aparecimento destas fibras resultou num aumento do valor de resistência de folha (amostra com velocidade de fabrico de $V_{\text{varrimento}}=300 \text{ mm s}^{-1}$ com respetiva resistência de folha de $R_{\text{folha}}= 530,93 \Omega$), o que não era desejável para a aplicação em vista. Ademais, através da espectroscopia de Raman, foi possível identificar uma maior densidade de defeitos nos casos atrás referidos ($V_{\text{varrimento}}$ de 150 mm s^{-1} a 300 mm s^{-1}), onde as razões entre bandas I_D (intensidade correspondente a *breathing modes* sp^2) e I_G (intensidade correspondente às *bond-stretching* sp^2 C-C) eram demasiado elevadas. Esta relação permite obter uma boa estimativa relativa dos defeitos presentes na rede de carbono sp^2 . Os valores elevados obtidos apontam para uma quantidade significativa de defeitos, os quais poderão ter origem numa parcial oxidação do material. A razão I_D/I_G é de facto um parâmetro que fornece uma informação fiável e rápida da qualidade das amostras.

Face ao trabalho prévio realizado, foi possível reduzir a gama de potências a ser testada no presente trabalho, tendo-se concluído que a potência mais adequada para o processamento do LIG, neste caso, seria de 20% da potência máxima do laser (cerca de 6,5 W). Assim, apenas as dimensões (entre $1 \times 0,5 \text{ cm}^2$ e $8 \times 4 \text{ cm}^2$) e a velocidade de varrimento (entre 100 mm s^{-1} e 275 mm s^{-1}), foram objeto de estudo para o fabrico dos novos elétrodos, de modo a tentar obter uma área efetiva suficientemente elevada para uma desionização eficiente.

Nos primeiros testes foram processados elétrodos com tamanhos entre $1 \times 0,5 \text{ cm}^2$ e $2,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$, como se pode verificar na Tabela 2. Este estudo foi efetuado de forma a averiguar se a variação do comprimento das amostras poderia ter influência na própria estrutura do material e, por sua vez, influenciar a área efetiva das amostras. Num primeiro estudo, aparentava haver alguma influência nos valores de área efetiva obtida através da caracterização eletroquímica, pois estes aumentavam ligeiramente com o aumento das dimensões das amostras. Porém, mais tarde verificou-se que as alterações nestes valores não eram reprodutíveis e que as dimensões das amostras não afetavam de forma significativa este parâmetro. No entanto, tendo em conta os primeiros resultados obtidos, em que se observou uma variação da área efetiva dependente das dimensões das amostras (inicialmente atribuído à forma como a dissipação de calor ocorre para as diferentes condições), foram produzidas amostras com uma largura de 0,5 cm e 8 cm comprimento, já que pretendíamos manter o comprimento dos elétrodos que seriam usados nos testes de desempenho no protótipo da célula de CDI. A largura de 0,5 cm foi estabelecida de modo a minimizar a necessidade de corte das amostras, o que poderia introduzir efeitos adicionais e induzir erros na caracterização do material. Esta abordagem permitiu que o corte fosse feito apenas na zona da amostra onde seria colocado o fio de cobre e posteriormente coberta com o verniz isolador, de forma a minimizar a sua contribuição para as medidas. Assim, uma vez que no caso das medidas eletroquímicas era importante definir uma área geométrica de medida que fosse constante em todas as amostras (para que uma comparação adequada dos diferentes parâmetros de processamento pudesse ser realizada), definiu-se uma área de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ para a realização destas medidas, tal como será detalhado no capítulo 6.

A caracterização por espectroscopia de Raman destas amostras permitiu verificar que estas apresentam alguma densidade de defeitos, visto que através da análise dos espectros obtidos se verificavam razões entre as bandas D e G entre 0,390 e 0,662. Como já referido atrás, valores elevados para esta razão guiam-nos para uma possível oxidação do material e presença de defeitos nas estruturas devido à utilização de velocidade elevadas, que possivelmente provocam sobreaquecimento de determinadas zonas, promovendo assim a formação de defeitos locais na estrutura. Assim, optou-se por diminuir a velocidade de varrimento do laser durante o processamento do LIG. Como consequência, foram efetuados novos testes com três velocidades diferentes: 100, 150 e 200 mm s^{-1} (Tabela 3). Para estes novos elétrodos foram realizados testes eletroquímicos e de espectroscopia de Raman, tendo se concluído que, para

estas velocidades, a área efetiva não se alterava significativamente relativamente às outras amostras. No entanto, estas apresentam uma menor densidade de defeitos, tal como será detalhado mais à frente, aquando da discussão relativa aos resultados de Raman.

A direção do varrimento laser ao longo do comprimento da amostra foi também testada. Nestes ensaios foram efetuados dois tipos de varrimento: uma direção (1D) e duas direções (2D), como se pode observar no esquema da Figura 13. O objetivo destes testes foi o de averiguar se o aquecimento/arrefecimento nas extremidades dos elétrodos ocorria de forma diferente de acordo com a utilização de uma ou das duas direções de varrimento e qual a sua influência nas propriedades do material produzido [75].

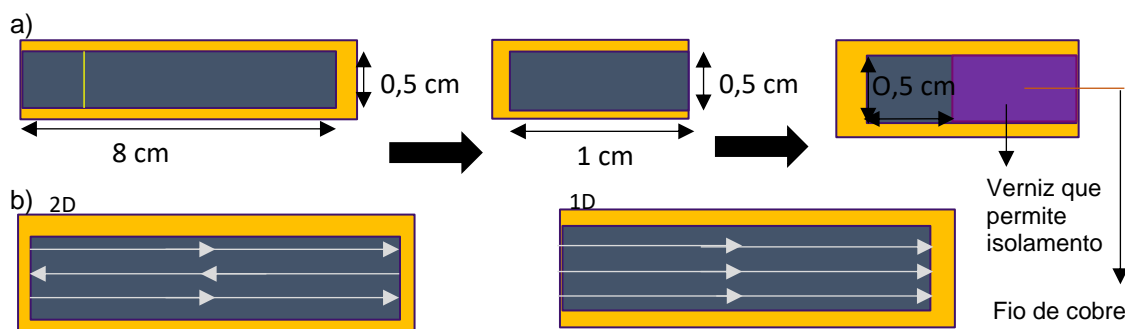


Figura 13- Representação esquemática de: a) elétrodos produzidos com dimensões 8x0,5 cm² e o respetivo "corte" para realização das medidas eletroquímicas e b) diferentes métodos de varrimento utilizados (2D vs 1D).

No caso de varrimento transversal em 2D, o tempo de aquecimento/arrefecimento nas fronteiras dos elétrodos é diferente relativamente ao resto do material, podendo promover a formação de diferentes defeitos na estrutura, nomeadamente causar a formação de microfibras ou de outros tipos de nanoestruturas. Esses defeitos podem provocar um aumento na resistência de folha no elétrodo, o que é desvantajoso para a aplicação pretendida. Estes resultados serão apresentados em detalhes no capítulo 6 (secções 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4).

Tabela 2- Condições de processamento para as primeiras amostras fabricadas, tendo em conta a variação de velocidade e de dimensões entre amostras.

Designação da amostra	Condições de fabrico	Velocidade de processamento laser (mm s ⁻¹)	Dimensão (cm ²)	Potência laser relativa(%)/Potência real (W)
Amostra 1		250	1x0,5	20/6,5
Amostra 2		250	2x0,5	20/6,5
Amostra 3		275	1x0,5	20/6,5
Amostra 4		275	2x0,5	20/6,5
Amostra 5		275	2,5x0,5	20/6,5

Depois de ajustadas as dimensões de modo a fazer estudos na célula CDI, foram fabricados e estudados elétrodos com as características descritas na Tabela 3.

Tabela 3- Condições de processamento para as amostras produzidas com variação de velocidade entre 100 e 200 mm s⁻¹ e dimensões de 8x0,5 cm² e 8x4 cm²

Designação da amostra	Condições de fabrico	Velocidade de processamento laser (mm s ⁻¹)	Dimensão (cm ²)	Potência laser relativa (%)/ Potência real (W)	Tipo de varrimento
Amostra 6		100	8x0,5 / 8x4	20/6,5	1D
Amostra 7		150	8x0,5 / 8x4	20/6,5	1D
Amostra 8		200	8x0,5 / 8x4	20/6,5	1D
Amostra 9		100	8x0,5 / 8x4	20/6,5	2D
Amostra 10		150	8x0,5 / 8x4	20/6,5	2D
Amostra 11		200	8x0,5 / 8x4	20/6,5	2D

A Figura 14 mostra um esquema dos elétrodos produzidos, onde se pode observar a presença de LIG em ambos os lados da folha de Kapton. O fabrico de LIG dos dois lados da folha de Kapton permite a diminuição da espessura da célula final.



Figura 14- Representação esquemática das amostras fabricadas.

Tendo em conta que o processamento laser é feito dos dois lados da folha de Kapton, e que a distância do laser ao Kapton tem de ser invariável no fabrico dos elétrodos, foi desenvolvida uma montagem simples que permite o processamento dos elétrodos em suspensão, possibilitando também a rotação do material suspenso, mantendo a focagem nas duas faces da folha relativamente constante. A Figura 15 ilustra a montagem utilizada.

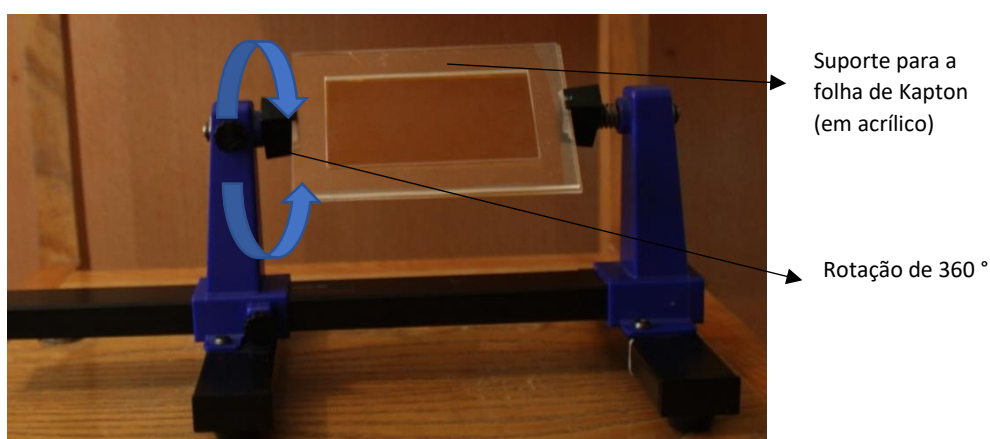


Figura 15- Montagem utilizada que permite o alongamento ótimo do Kapton e o fabrico de LIG nos dois lados da folha.

6. Análise e discussão dos resultados

6.1 Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman foi usada para estudar o efeito dos parâmetros de processamento, nomeadamente a velocidade e tipo de varrimento laser, nas características do LIG produzido. Os resultados mostram que, efetivamente, existem diferenças nas propriedades estruturais do material dependendo da combinação de parâmetros utilizados, os quais se traduzem em alterações na razão das intensidades das bandas D e G e 2D e G. Assim, a análise dos espectros de Raman permitiu averiguar quais as condições de processamento consideradas mais adequadas. Inicialmente foi utilizada esta técnica para analisar as amostras apresentadas na Tabela 2. Na Figura 16 está representado o espectro obtido para a amostra 1.

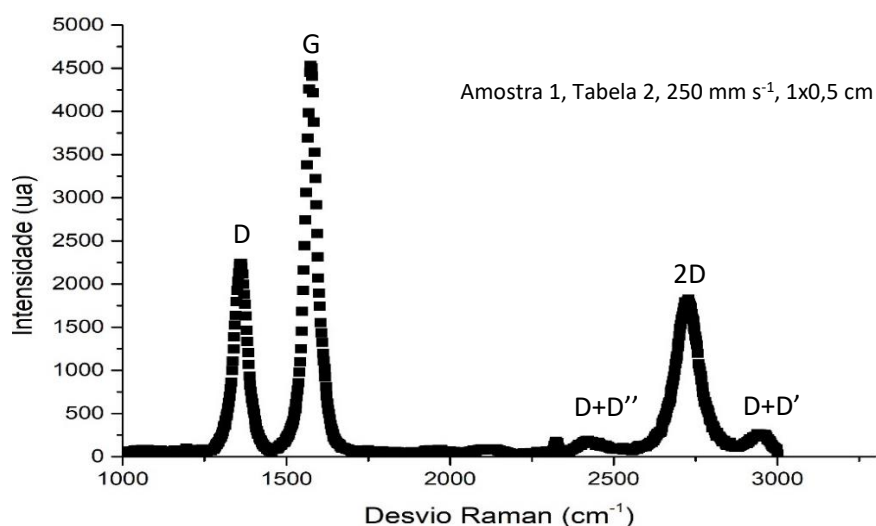


Figura 16- Espectro de Raman obtido para a amostra 1 (Tabela 2). É possível inferir pelo gráfico que a razão entre D e G é $R(I_D/I_G) = 0,511$, indicando uma densidade de defeitos elevada.

Tendo em conta apenas os valores da razão entre as bandas D e G obtidos para estas primeiras amostras ($I_D/I_G = 0,511$, $I_D/I_G = 0,390$, $I_D/I_G = 0,662$ e $I_D/I_G = 0,409$, para as amostras 1, 2, 3 e 4, respetivamente), foi possível concluir que parâmetros como a velocidade de varrimento do feixe laser teriam de ser alterados para valores inferiores, bem como o tipo de varrimento. De facto, os valores elevados desta razão são um indício de uma densidade de defeitos significativa, o qual poderá estar associado a um processamento demasiado rápido, bem como à existência de sobreaquecimento local nas extremidades dos eléctrodos devido ao tipo de varrimento bi-direcional. Outro fator que pode contribuir para estes valores está relacionado com a oxidação do grafeno, tal como já referido anteriormente e reportado na referência [59]. Face a estes resultados, e tal como mencionado na secção experimental, foram produzidas e caracterizadas novas amostras (Tabela 3) de modo a minimizar o valor desta razão. Para além da redução da velocidade de processamento, foi também alterado o tipo de processamento (de 2D para 1D). Com este estudo foram obtidas as razões I_D/I_G e I_{2D}/I_G apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados obtidos para as razões entre as intensidades das bandas D e G e 2D/G, das amostras apresentadas na Tabela 3.

	100 mm s ⁻¹ (2D)	100 mm s ⁻¹ (1D)	150 mm s ⁻¹ (2D)	150 mm s ⁻¹ (1D)	200 mm s ⁻¹ (2D)	200 mms ⁻¹ (1D)
R(I _D /I _G)	0,3713	0,2593	0,5384	0,3264	0,3655	0,5312
R(I _{2D} /I _G)	0,4597	0,3882	0,4925	0,4396	0,3772	0,3948

De acordo com a Tabela 4, é possível verificar que para a amostra processada a 100 mm s⁻¹ com apenas uma direção de varrimento, os valores das razões são menores relativamente às restantes amostras produzidas. Conclui-se então que, de facto, velocidades superiores conduzem a maiores valores de R(I_D/I_G) e R(I_{2D}/I_{2G}) e que varrimentos em duas direções (para as mesmas velocidades) causam também um aumento das mesmas. Este resultado pode estar associado à presença de uma maior quantidade de defeitos nas extremidades do material, visto que o laser incide duas vezes nestas zonas num período de tempo bastante curto, consequentemente limitando a dissipação térmica e condicionando o arrefecimento do material. Este efeito é particularmente importante quando as amostras são de pequena dimensão (como é o caso das amostras produzidas para estudo dos parâmetros de processamento). A Figura 17 mostra o espectro de Raman obtido para a amostra 6 da Tabela 3.

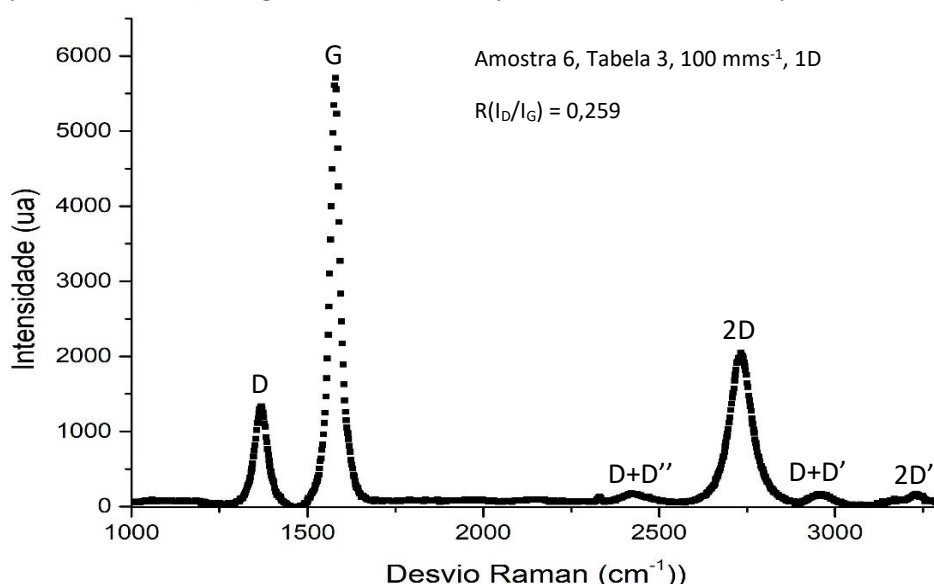


Figura 17-Espectro de Raman obtido para a amostra 6 (tabela 3), obtida com 100 mm s⁻¹, varrimento laser em apenas uma direção e potência de 20% (6,5 W) no seu processamento.

Numa perspetiva de analisar a qualidade das amostras com base nos espectros de Raman, pode inferir-se que esta amostra revela ter LIG de boa qualidade, uma vez que apresenta uma R(I_D/I_G) = 0,259. Assim, estes parâmetros (100 mm s⁻¹, processamento 1D e uma potencia de 6,5 W) foram considerados os mais adequados para a produção dos eléctrodos. Tendo em conta que, como já foi dito anteriormente, a banda D (≈ 1369,59 cm⁻¹) apresenta uma intensidade baixa e sabendo que a sua presença está associada à existência de defeitos no material de carbono, é possível afirmar que esta amostra apresenta uma densidade de defeitos reduzida. Para além disso, a razão R(I_{2D}/I_G) = 0,3882 permite concluir que o material formado é composto por multicamadas de grafeno [76].

Tal como nos processos eletroquímicos, também por espectroscopia de Raman foi analisada a amostra com o duplo varrimento utilizando ambos os comprimentos de onda (primeiro com 10.6 μm e posteriormente com 355 nm). A Figura 18 mostra o espectro de Raman

obtido para esta amostra. Mais uma vez, a razão de intensidades entre as bandas D e G (0,622) indica que esta amostra apresenta diferenças estruturais relativamente à amostra original (amostra 6). Este resultado é corroborado pela análise morfológica realizada por microscopia eletrónica, como será discutido na secção seguinte. De facto, o segundo varrimento, utilizando o laser com um comprimento de onda de 355 nm, induz a formação de poros com menores dimensões, que podem originar o aparecimento de mais arestas no material, causando assim um aumento na intensidade da banda D.

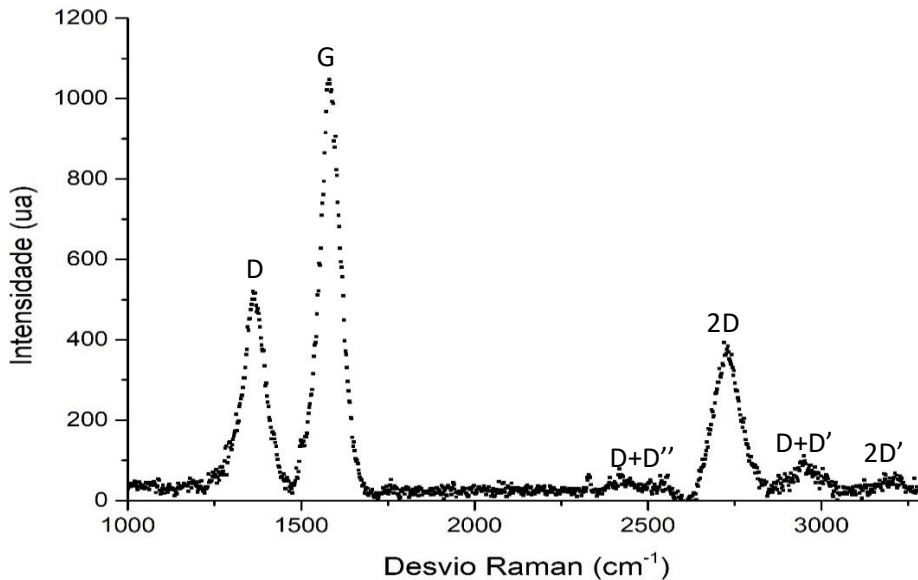


Figura 18- Espectro de Raman obtido para a amostra fabricada com duplo processamento laser, primeiramente com laser de CO₂ (100 mm s⁻¹, 1D e 6,5 W) e posteriormente laser de UV (f=50kHz, V_{varrimento}=150 mm/s, I=26,5 A, D_{entre_linhas}=0,02 mm, varrimento perpendicular à direcção de varrimento de CO₂ em modo focado).

6.2 Cronocoulometria

Na execução desta técnica utilizou-se a montagem experimental esquematizada na Figura 9. Para cada experiência foram medidos três ciclos de carga e de descarga (C) em função do tempo (s). Os resultados encontram-se representados na Figura 19, onde o período de cada ciclo tem uma duração de dois segundos.

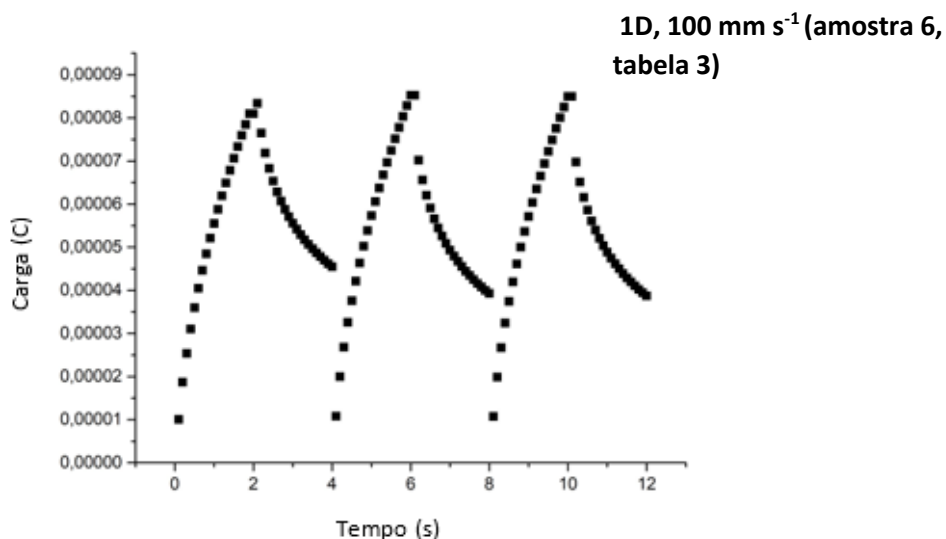


Figura 19- Gráfico obtido através de cronocoulometria para uma amostra com os seguintes parâmetros de fabrico: 1D de varrimento, potência de 20% (6,5 W) e velocidade de 100 mm s⁻¹. Observa-se que o valor de carga máximo registado é de 8x10⁻⁵ C.

Com base nestes resultados é possível obter a área específica da amostra através das equações 8 e 9. A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados obtidos para as amostras descritas nas Tabelas 2 e 3, bem como para um elétrodo comercial (Kuraray), tendo em conta uma área geométrica constante de 0,25 cm² para todas as amostras.

Tabela 5- Resultados de área efetiva (cm²), tendo em conta uma área geométrica submetida ao teste de 0,25 cm².

Amostras	Área efetiva (cm²)
1	0,19293
2	0,25012
3	0,19841
4	0,21856
5	0,23332
6	0,21485
7	0,21543
8	0,20343
9	0,21198
10	0,187524
11	0,19408
Kuraray	26,11834

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que, para os parâmetros de fabrico utilizados, as variações na área específica não são muito significativas, no entanto, para o elétrodo comercial observa-se uma diferença de cerca de duas ordens de grandeza. Este resultado é corroborado pelos resultados de análise de Brunauer Emmett Teller (BET), os quais revelaram que o valor obtido para a área específica dos elérodos comerciais é 1160,92 m² g⁻¹ (determinada em [74]), também aqui duas ordens de grandeza superior ao obtido nos elérodos de LIG fabricados durante este trabalho (72,1305 m² g⁻¹).

De acordo com estes resultados, foram realizadas duas abordagens distintas com intuito de maximizar este parâmetro para os elérodos de LIG. No primeiro teste foi efetuada uma segunda passagem com feixe laser (CO₂) numa amostra previamente processada utilizando as condições selecionadas (parâmetros da amostra 6). Este segundo varrimento com o laser de CO₂ foi realizado utilizando valores de potência inferiores ao inicial, de forma a minimizar a degradação do material já produzido. Basicamente, efetuou-se o processamento laser “por cima” do LIG já sintetizado, tendo sido obtidas algumas melhorias significativas numa das amostras em relação à área efetiva. Para este caso, foram fabricadas duas amostras com potências do segundo varrimento laser distintas, sendo as condições de processamento inicial comuns para ambas as amostras (100 mm s⁻¹, 20% (6,5 W) e 1D). No primeiro caso utilizou-se uma potência de 15% (5,7 W) para o segundo varrimento, obtendo-se uma área efetiva de 0,19832 cm². Como este valor diminuiu relativamente ao valor obtido para a mesma amostra sem a segunda passagem (ver Tabela 5), utilizou-se uma potência inferior (de 10%) no segundo processamento, obtendo-se então um valor de 0,57469 cm² (cerca de 2× superior ao valor inicial). No entanto, não foi possível reproduzir estes resultados no decorrer desta tese, de forma a verificar a validade deste tipo de tratamento. Ademais, a execução deste processo em amostras de dimensões 8x4 cm² não é trivial, visto que o segundo varrimento tem de ser realizado sobre a amostra inicial, e um alinhamento adequado da amostra com o feixe laser é difícil de obter tendo em conta o aparato experimental utilizado.

No segundo caso, efetuou-se também uma segunda passagem com feixe laser, mas desta vez utilizando um laser com um comprimento de onda na região espectral do UV, $\lambda=355$ nm. Aqui, os parâmetros de processamento usados foram: $f=50$ kHz, $V_{\text{varrimento}}=150$ mm s⁻¹, $I=26,5$ A, $D_{\text{entre_linhas}}=0,02$ mm, varrimento perpendicular à direção de varrimento com laser de CO₂ em modo focado. Com este segundo processamento (tratamento de superfície) observou-se um aumento significativo da área efetiva, obtendo-se um valor de 0,688 cm², pelo que este tratamento revela bastante interesse para o aumento da área efetiva dos elétrodos. Para a capacidade por unidade de superfície obteve-se um valor de $2,0229 \times 10^{-5}$ F cm⁻². Além dos resultados promissores que apresenta, acresce ainda salientar a rapidez de processamento, o que corresponde a uma mais-valia do ponto de vista de fabricação. No entanto, tal como no primeiro caso apresentado, de modo a fabricar elétrodos com dimensões maiores, as mesmas dificuldades de alinhamento surgem, sendo necessário, por isso, desenvolver um método/aparato experimental mais eficiente para garantir o alinhamento adequado dos elétrodos.

6.3 Voltametria cíclica

De modo a obter a capacidade por unidade de área de superfície das amostras apresentadas nas Tabelas 2 e 3, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. Também neste caso, a montagem experimental usada corresponde à apresentada na Figura 9. A solução utilizada corresponde à solução tampão fosfato-salino (PBS), com uma concentração de 10 mM. Além disso, foi também utilizada uma solução de NaCl (50 mM) em vez de PBS, visto que esta é a solução utilizada nos testes efetuados na célula de CDI. No entanto, apenas se observou uma ligeira diferença na corrente máxima medida nos dois casos (Figura 20), não sendo esta diferença considerada significativa. Para efetuar as medições utilizou-se uma gama de tensões entre -200 e 600 mV, tendo-se, de seguida, efetuado o varrimento inverso. Nesta experiência, este ciclo foi repetido oito vezes, em que cada ciclo corresponde a uma velocidade de varrimento. Entre ciclos procedeu-se à homogeneização da solução, através de um agitador magnético, durante 30 s. Os valores atribuídos à velocidade de varrimento foram os seguintes: 5, 10, 20, 30, 50, 100, 250 e 500 mV s⁻¹. Estes valores foram escolhidos de acordo com a referência [77], onde foi utilizada uma gama de velocidade de varrimento de 20 a 200 mV s⁻¹ com incrementos de 20 mV s⁻¹, tendo estes sido ligeiramente ajustados para as presentes amostras de LIG, de forma a manter o sistema num regime reversível.

Os gráficos de corrente (A) vs potencial (V) que se encontram representados na Figura 20 permitiram calcular indiretamente a capacidade por unidade de superfície, submetendo amostras com as mesmas características de fabrico às duas soluções referidas anteriormente (PBS e NaCl), de modo a verificar a possível existência de diferenças entre a interação das soluções com os elétrodos.

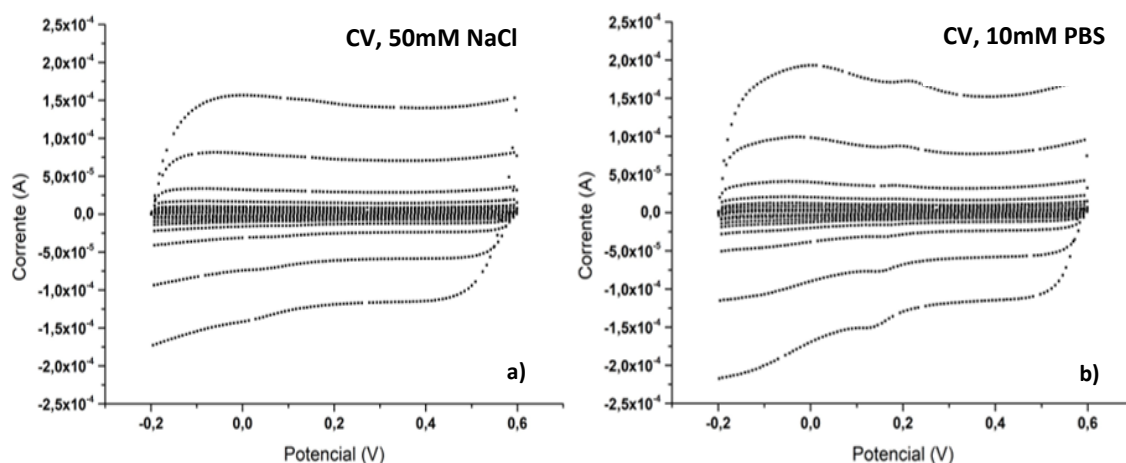


Figura 20- Resultados de voltametria cíclica obtidos para amostras (1D, 100 mm s⁻¹, 6,5 W, amostra 6, tabela 3) utilizando duas soluções distintas. Em a) utilizou-se 50 mM de NaCl (concentração utilizada nos testes da célula CDI apresentado na secção 7), e em b) utilizou-se a solução de PBS com concentração 10 mM.

De modo a obter-se o valor da capacidade por unidade de área de superfície, registou-se o valor de corrente medida para o potencial de 200 mV (potencial de redução) para cada um dos ciclos apresentados nos gráficos da Figura 20. De acordo com a equação 10, é necessário saber o valor da área efetiva para as amostras, de modo a obter a densidade de corrente, determinada através da razão entre as correntes medidas para a tensão igual a 200 mV e a área efetiva do eletrodo. Posteriormente, e novamente de acordo com a equação 10, é possível obter os gráficos da densidade de corrente em função da velocidade de varrimento do potencial elétrico (Figura 21) a partir dos quais é possível obter uma relação linear entre estes parâmetros, cujo declive nos dá informação sobre a capacidade por unidade de área superfície. A Tabela 6 mostra os valores obtidos, não só para as amostras apresentadas na Figura 18, mas para todas as amostras analisadas e cujos valores de área específica se encontram apresentados na Tabela 5.

Tendo em conta os valores obtidos para as diferentes amostras, verifica-se que para a amostra 6 se obtiveram os valores de capacidade mais elevados, razão pela qual se utilizaram estas condições para o teste com a solução de NaCl. Adicionalmente, os dados obtidos através das técnicas de caracterização apresentadas até este ponto indicam que estas são, de facto, as condições mais promissoras para a fabricação dos eletrodos de LIG.

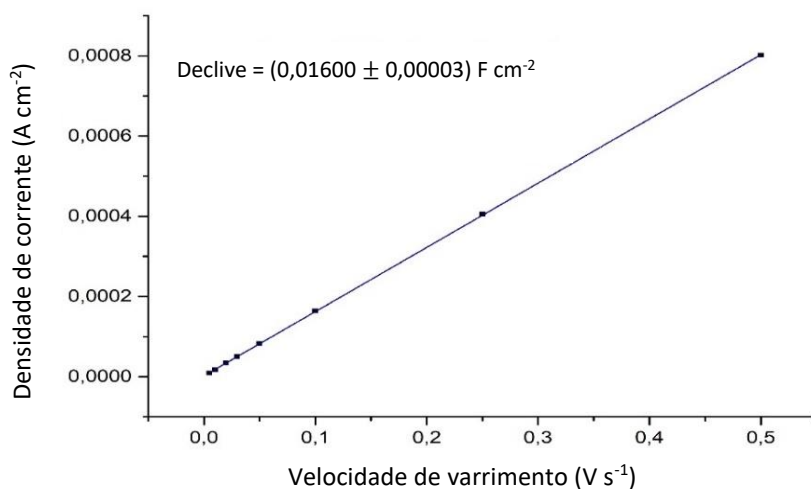


Figura 21 – Gráfico da densidade de corrente (A cm^{-2}) em função da velocidade de varrimento (V s^{-1}) obtido após tratamento do gráfico b) da Figura 20.

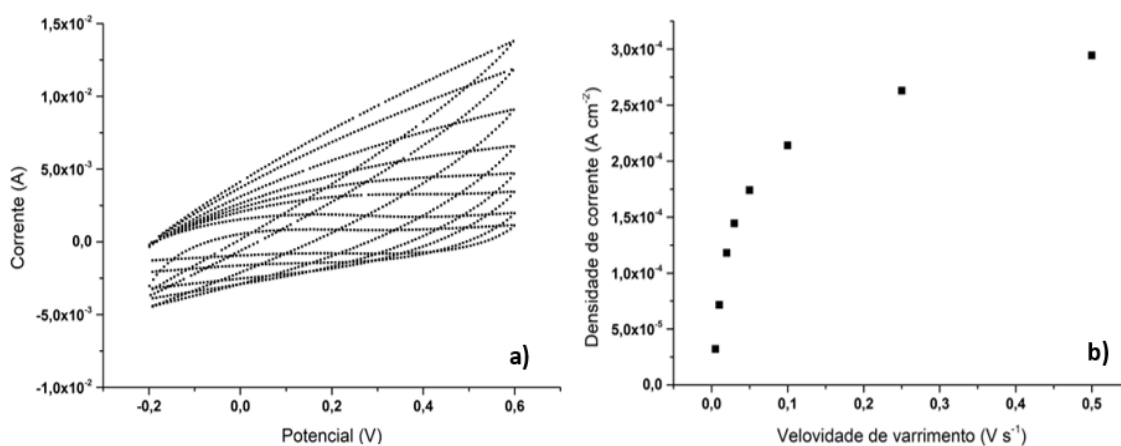


Figura 22- Corrente em função do potencial obtido através de voltametria cíclica para o eletrodo da Kuraray, a). Densidade de corrente em função da velocidade de varrimento, b).

Tabela 6- Resultados de capacidade por unidade de área de superfície obtidos através da técnica de voltametria cíclica. No caso da amostra 6 foram utilizadas duas soluções distintas, NaCl e PBS.

Amostras	Capacidade por unidade de área de superfície (F cm ⁻²)
1	2,8x10 ⁻⁴
2	2,1x10 ⁻⁴
3	2,5x10 ⁻⁴
4	2,3x10 ⁻⁴
5	2,1x10 ⁻⁴
6	1,3x10 ⁻³ (NaCl)/1,6x10 ⁻³ (PBS)
7	1,6x10 ⁻⁴
8	1,5x10 ⁻⁴
9	1,8x10 ⁻⁴
10	1,2x10 ⁻⁴
11	1,2x10 ⁻⁴

É ainda importante referir que, para o caso das medidas realizadas no elétrodo comercial (Figura 22 a)), não foi possível determinar uma regressão linear, como se pode observar na Figura 22 b). Desta forma, não foi possível determinar a capacidade por unidade de área de superfície para esta amostra. Esta não linearidade pode dever-se ao facto de existirem diferenças significativas para as correntes i_{pc} e i_{pa} para os diferentes ciclos. Além disso, visto que o ΔE_p (diferença das tensões para as quais se registam as correntes referidas) é $\approx 59,7$, e tendo em conta o que foi discutido na secção 4.1.2 para as condições de reversibilidade de um sistema (eq. 11), quando este valor é $> 59,2$ é sugerido que estamos “fora” do regime reversível, pelo que a formulação matemática descrita anteriormente não pode ser aplicada. Este resultado está provavelmente associado ao facto de as velocidades de varrimento utilizadas não serem as mais adequadas para o estudo de voltametria cíclica nos elérodos comerciais, sendo necessário efetuar as medidas para valores inferiores, de forma a trabalhar no regime de reversibilidade.

6.4 Microscopia eletrónica de varrimento

Nos primeiros testes para fabricar elérodos com dimensões de 8x4 cm², verificou-se que as amostras não apresentavam um aspeto uniforme, observando-se o aparecimento de zonas com diferentes tonalidades, umas mais claras e outras mais escuras, como se pode observar na Figura 23.



Figura 23- Fotografia de um elétrodo onde se observa a presença de zonas com diferentes tonalidades (claras e escuras).

O aparecimento destas zonas foi atribuído ao facto de a folha de Kapton se enrugou durante o processamento a laser, promovendo assim ligeiras diferenças na focagem do laser, o que poderia conduzir a efeitos significativos nas características do LIG formado, visto que a

distância do laser à amostra é um parâmetro muito importante, e mesmo modificações reduzidas neste parâmetro podem causar a formação de estruturas significativamente diferentes. Tal como foi verificado em outros estudos, o fabrico de LIG com o laser “desfocado” é exequível e conduz a diferenças na própria morfologia do material. Contudo, durante este trabalho este parâmetro não foi explorado, tendo sido mantido constante (ponto focal – 1,8 cm) para a preparação de todas as amostras. Ainda assim, é considerado um parâmetro relevante que deve ser monitorizado neste tipo de aplicação. As imagens de SEM obtidas para ambas as zonas estão apresentadas na Figura 24 (zonas “claras” em a) e “escuras” em b)), onde se podem observar as diferenças na morfologia do material. Contudo, ambas as zonas apresentam uma rede de macro e microporos, com dimensões semelhantes ($\approx 10 \mu\text{m}$ e $< 2 \text{ nm}$, respetivamente). Ainda assim, considerando a densidade de poros (número de poros por unidade de área), é possível afirmar que existem algumas diferenças entre as duas regiões da amostra, verificando-se que a sua morfologia é significativamente distinta. Contudo, tendo em conta os resultados de espectroscopia de Raman, verificou-se que a estrutura se mantém relativamente semelhante, já que a forma espectral dos modos vibracionais e respetivas razões entre bandas são idênticas. De forma a minimizar o problema da distância ao ponto focal do laser e reduzir o aparecimento destas diferentes regiões, foi desenvolvida a montagem experimental representada na Figura 15, que permite fixar esta distância, para além de possibilitar a rotação do percursor de Kapton durante o processamento dos elétrodos.

Para além da análise destas zonas de coloração distinta, a técnica de SEM foi também utilizada para caracterizar a morfologia das amostras processadas nas condições escolhidas para a fabricação dos elétrodos de CDI (100 mm s^{-1} , 1D de processamento e potência 20% da potência máxima (6,5W)), Figura 26 a). Adicionalmente, foi possível estimar a espessura ($\sim 50 \mu\text{m}$) do LIG através de um corte transversal. A imagem correspondente é apresentada na Figura 25.

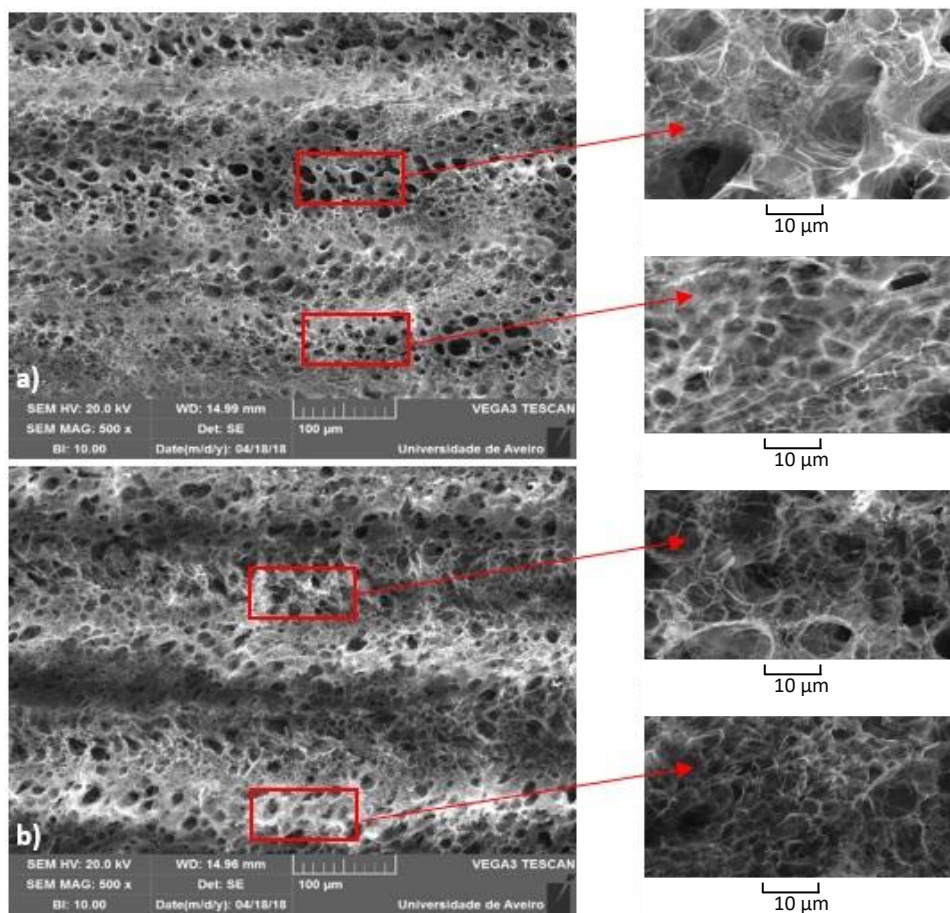


Figura 24- Imagens de SEM onde em a) e b) estão representadas as zonas “clara” e “escura”, respetivamente, para uma amostra cujos parâmetros de fabrico são: 100 mm s^{-1} , 2D de processamento e potência de aproximadamente 6,5 W. As imagens à direita representam ampliações de “vales” e “pistas” observadas no material.

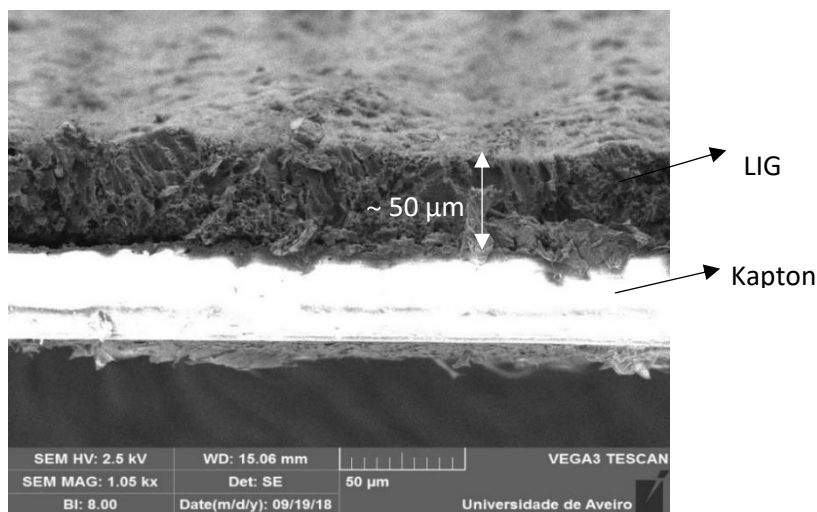


Figura 25- Secção transversal da amostra de LIG, mostrando quer o material processado, quer o substrato de Kapton. Observa-se uma espessura de $\sim 50 \mu\text{m}$ para o LIG.

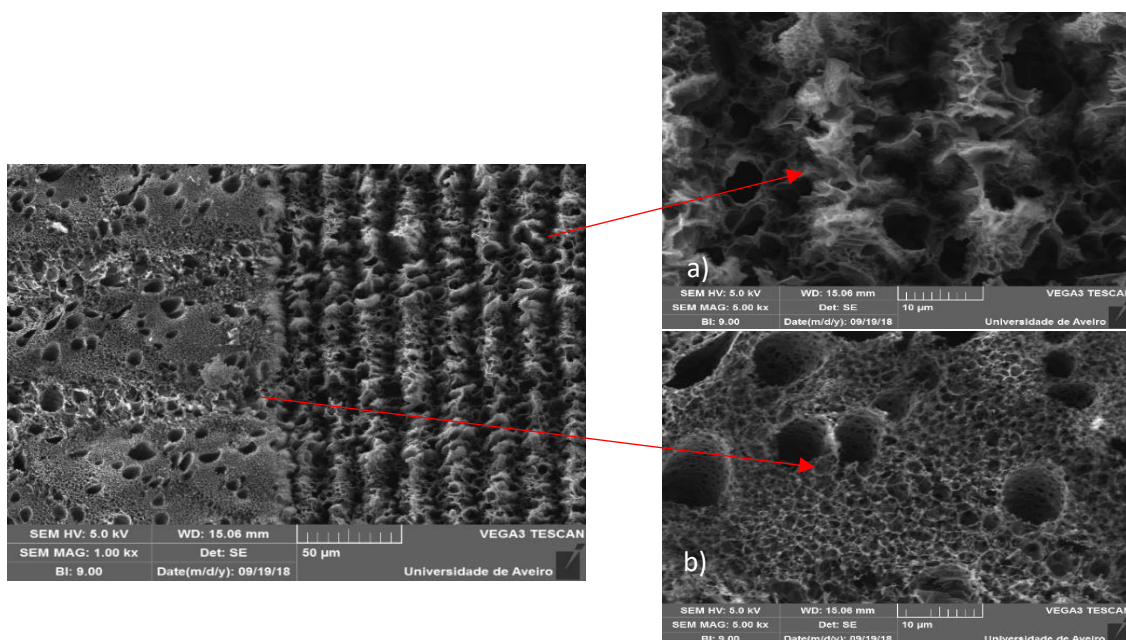


Figura 26- Imagens de SEM obtidas para a) uma amostra processada com 100 mm s^{-1} , 1D e 6,5 W vs b) amostra produzida nas mesmas condições e com um processamento adicional com o laser UV ($f=50\text{kHz}$, $V_{\text{varrimento}}=150 \text{ mm s}^{-1}$, $I=26,5 \text{ A}$, $D_{\text{entre_linhas}}=0,02 \text{ mm}$, varrimento perpendicular à direção de varrimento de CO_2 em modo focado).

Tal como na secção da análise eletroquímica, utilizou-se ainda este método para o estudo de amostras em que foi realizada a segunda passagem com o feixe UV, visto que foi observado um aumento do valor da sua área efetiva relativamente às restantes amostras. Apesar das dificuldades que surgem na utilização de dupla passagem para elétrodos com dimensões relativamente grandes, é interessante observar a forma como a morfologia deste material se altera perante estas condições. As imagens de SEM para a amostra preparada nas condições escolhidas para a preparação dos elétrodos, antes e depois deste segundo processamento, podem ser observadas na Figura 26, onde são evidentes as modificações

significativas na morfologia do material. Ao observar a Figure 26 b), onde se realizou esta segunda passagem com o feixe laser, verifica-se que a superfície aparenta ser menos rugosa do que a inicial. Esta alteração poderá ser vantajosa para facilitar a penetração da água nos poros, ou seja, a molhabilidade do material poderá aumentar. Esta informação é corroborada com os resultados da análise eletroquímica, onde se observou uma maior área efetiva relativamente ao material inicial (representado na Figura 26 a)).

De modo a comprovar o que foi dito anteriormente, a Figura 27 demonstra o diferente comportamento dos materiais relativamente a uma gota de água, onde claramente se observa uma maior dispersão da gota (menor ângulo de contacto) no caso da amostra com o segundo processamento (Figura 27 b), correspondente à imagem de SEM da Figura 26 b)), isto é, o tratamento de superfície efetivamente conduz a uma maior molhabilidade do material.

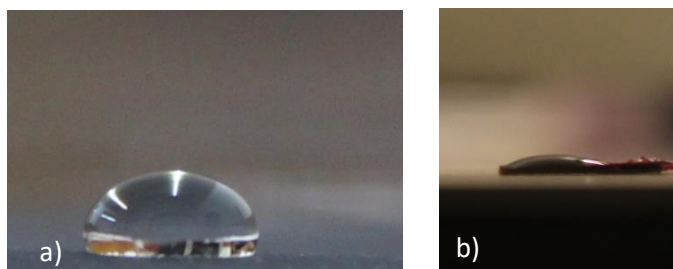


Figura 27- Comportamento de uma gota de água (50 mM de NaCl) em contacto com a) substrato de LIG fabricado com processamento de laser CO₂ e b) substrato de LIG fabricado com processamento de laser CO₂ e posteriormente processamento com laser UV.

7. Desenvolvimento, montagem e teste da célula de CDI

Depois de escolhidas as condições consideradas mais adequadas para a produção dos elétrodos (condições da amostra 6 tabela 3), foram então realizados testes de desempenho aplicando-os num sistema de CDI desenvolvido no decorrer deste trabalho. Deste modo, este capítulo descreve os resultados obtidos nestes testes, fazendo-se referência ainda ao desenvolvimento da célula de CDI e à sua montagem.

Inicialmente, foi determinada qual deveria ser a geometria/*design* mais adequada para a célula, nomeadamente para permitir a utilização de vários pares de elétrodos, de forma a maximizar a área ativa para remoção de iões. Além disso, foi necessário ter em atenção a forma como seriam feitas as ligações elétricas com os elétrodos, tentando minimizar a resistência nos contactos elétricos. Tendo em consideração todos estes requisitos, foi então definida a estrutura da célula esquematizada na Figura 28.

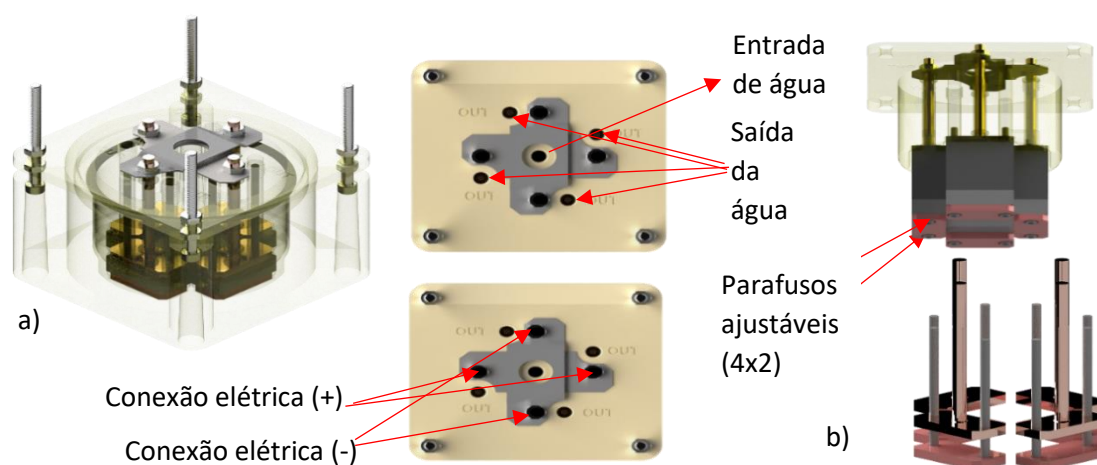


Figura 28- Representação esquemática com vista exterior/interior da célula CDI, a). Em b) estão representadas as componentes que não só fixam os elétrodos, como também permitem o contacto elétrico entre eles e a fonte de tensão/corrente. Este componente é ajustável em altura, o que permite variar o número de pares de elétrodos colocados no interior da célula.

Esta célula foi desenhada tendo em consideração a possibilidade de poder variar o número de pares de elétrodos a colocar no seu interior, sendo, por isso, possível ajustar a sua altura relativamente à sua base, como se pode ver na Figura 29. Esta característica representa uma mais-valia, visto que permite o estudo de desionização de água variando o número de elétrodos e, conseqüentemente, em função da área efetiva de elétrodos disponível. A célula foi concebida/projetada pelo grupo de trabalho da UA e posteriormente discutida e fabricada pela equipa da Bosch responsável pelo desenvolvimento de sistemas de tratamento de água.

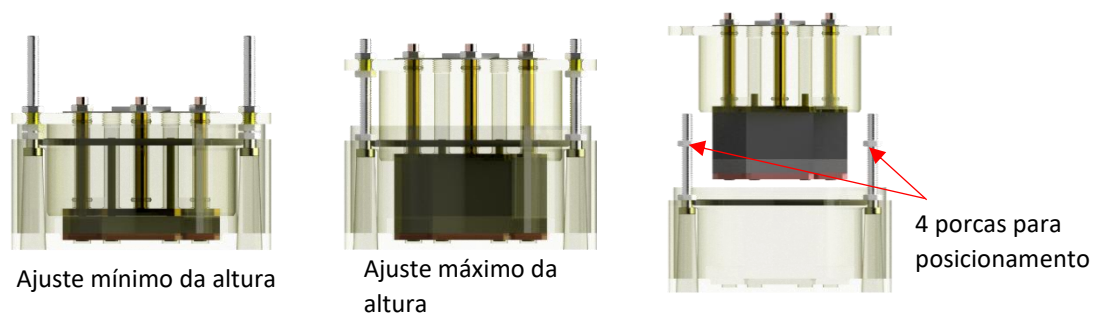


Figura 29- Esquema de variação do posicionamento da altura da célula em função do número de pares de elétrodos.

Após a produção da célula de testes, procedeu-se à colocação dos elétrodos no seu interior, tendo-se utilizado conjuntos de 8 e de 12 elétrodos de LIG com dimensões de 8x4 cm². Entre os pares de elétrodos foram colocados filtros porosos isoladores (papel de filtro) de forma a funcionar como canal de passagem da água, bem como para evitar o curto-circuito entre os elétrodos. O contato elétrico entre elétrodos ao mesmo potencial foi estabelecido através de folhas de cobre colocadas na forma de harmónio (Figura 30), de modo a facilitar a montagem e diminuir a resistência elétrica entre elétrodos e os conectores elétricos.



Figura 30- Harmónios com folha de cobre que estabelecem contacto elétrico entre os elétrodos submetidos ao mesmo potencial.

Neste estudo, foi utilizada apenas uma das saídas de água apresentadas na Figura 28, tendo em conta o reduzido caudal de água utilizado nestes testes. É ainda importante mencionar que não foi utilizada qualquer bomba para promover o fluxo de água dentro da célula, tendo este fluxo sido garantido através da diferença de pressão entre o reservatório de água (colocado a uma altura de cerca de 2 m em relação à célula) e a célula de teste. Na Figura 31 apresenta-se a montagem experimental utilizada nestes testes, bem como o instrumento utilizado (KEYSIGHT B2902A, *Source Measure/unit* SMU) para se fazer as medições pretendidas, com auxílio de um algoritmo a partir do Matlab que permitiu programar os valores de corrente e tensão que são aplicados na célula, tanto para o modo de corrente constante (CC) como para o modo de tensão constante (CV). Este programa foi desenvolvido e otimizado no decorrer deste trabalho. Para o caso de CV, o parâmetro que definiu a mudança de fase do processo, isto é, de carga para descarga, foi a derivada de uma corrente estipulada (quando a corrente é praticamente estável, isto é, a sua derivada é muito próxima de zero), que variou entre $\pm 0,0015$ e $\pm 0,0025$ A. Por outro lado, nos testes CC, esta alteração foi definida por um valor máximo de tensão 1,1 V (< tensão elétrica a partir da qual pode ocorrer eletrólise da água) e um valor mínimo de 0 V.

Tal como dito anteriormente, foram também testados elétrodos comerciais (“HARD electrode” da empresa japonesa Kuraray) de modo a se poder fazer uma comparação entre os resultados obtidos com o material desenvolvido no âmbito desta tese e os materiais de estado da arte. Assim, utilizaram-se 2 destes elétrodos (1 par), mantendo as mesmas dimensões

utilizadas no caso dos eléctrodos de LIG. Neste caso não foi possível utilizar o mesmo número de pares que foram testados para o LIG devido à limitada quantidade de material comercial disponível. Deste modo, a comparação dos resultados será efetuada por unidade de área geométrica e área efetiva dos eléctrodos (obtida através de cronocoulometria). Primeiramente, vão ser apresentados os resultados obtidos para as montagens com oito e doze eléctrodos, quer para o modo de CC, quer para CV, com os eléctrodos de LIG. Usualmente, na literatura, o modo mais utilizado para estes casos de estudo é o modo de tensão constante. A adsorção de sal e a carga num ciclo de CDI podem ser obtidos através da derivada dos gráficos de concentração do efluente e da corrente vs tempo, respetivamente. A Figura 32 mostra o perfil de corrente vs tempo, aplicando uma tensão constante de 1,2 V, para o caso em que foram utilizados 12 eléctrodos. Como referido anteriormente, quando as experiências são realizadas no modo CV, durante o momento de adsorção/dessanilização o nível de salinidade no efluente não é constante (traduzido na figura pela forma da curva I vs t), apresentando um valor máximo que depois decresce rapidamente. Assim, o modo de corrente constante apresenta uma vantagem relativamente ao último modo, uma vez que, ao permitir controlar a corrente que é fornecida aos eléctrodos, é possível um maior controlo na concentração do efluente. Contudo, tal como já foi referido no Capítulo 2, a possibilidade de obter um nível de salinidade constante durante o processo de adsorção funciona maioritariamente para casos em que existem membranas incorporadas na célula. No entanto, a incorporação destes componentes extra no sistema pode ser visto como uma desvantagem, não só a nível de custos, como também na própria montagem da célula [27].

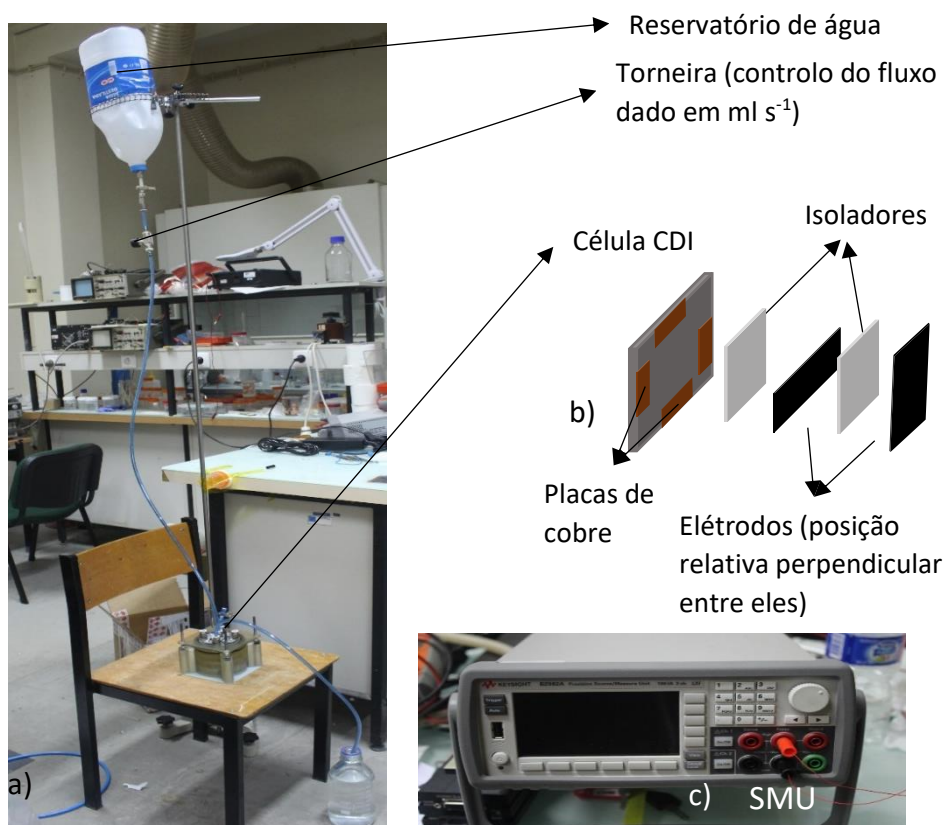


Figura 31- a) Montagem utilizada para realização dos testes de CDI. b) Representação esquemática da disposição dos eléctrodos/ isoladores na célula. c) Dispositivo SMU que permitiu a execução das medições com auxílio de um algoritmo em Matlab.

A análise dos gráficos obtidos foi realizada através da determinação dos períodos de carga e descarga para os vários ciclos, bem como pela quantidade de carga acumulada/libertada durante esses processos. É de ter em conta que em todos os testes se utilizou um fluxo de água

constante de $3,5 \text{ mL s}^{-1}$. Para isso foram preparadas 2 soluções de água desionizada contendo 10 e 50 mM de NaCl (Honeywell com pureza $\geq 99\%$), respetivamente.

A Figura 32 mostra os gráficos com os resultados obtidos utilizando 12 elétrodos e soluções com concentrações de a) NaCl de 50 mM, b) 10 mM, c) 8 elétrodos com utilização de 50 mM de NaCl e d) representação dos períodos de carga/descarga no modo de tensão constante. A forma das curvas obtidas em todos os casos encontra-se de acordo com o que é tipicamente observado na literatura para este tipo de testes [78–80] apresentando um máximo de corrente no momento em que se inicia a aplicação da diferença de potencial, decrescendo rapidamente, de uma forma exponencial até um valor constante (normalmente próximo de 0 A), indicando a necessidade de regeneração dos elétrodos. Aquando da aplicação da diferença de potencial, observa-se uma rápida eletroadsorção dos iões nos elétrodos (a que deve corresponder uma redução acentuada da condutividade do efluente), uma vez que estes vão ocupar os poros "disponíveis" no material. Após este primeiro momento, essa "disponibilidade" dos poros é drasticamente reduzida, fazendo com que a corrente de carga diminua rapidamente até um valor constante em que deixa de haver acumulação de iões nos poros do elétrodo, uma vez que se dá a sua saturação. Esta redução de corrente é geralmente acompanhada por um aumento da condutividade do efluente até valores próximos da condutividade da água que entra no sistema, indicando o fim do processo de remoção [13].

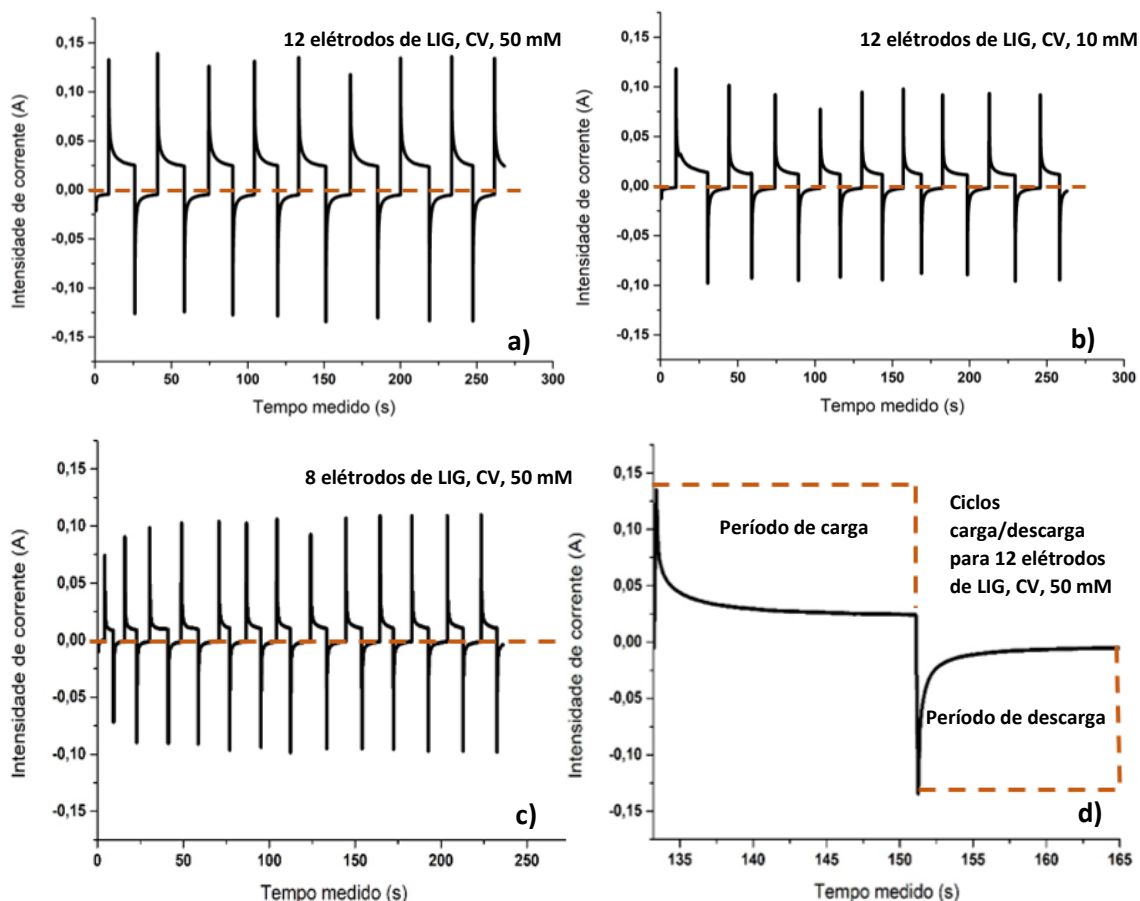


Figura 32- Gráficos da intensidade de corrente em função do tempo para a situação onde os testes foram realizados com 12 elétrodos e uma concentração de a) 50 mM e b) 10 mM de NaCl, em modo CV. Em c) está representado o gráfico de intensidade de corrente em função do tempo para 8 elétrodos de LIG (2ª configuração) para uma concentração de 50 mM de NaCl e d) ampliação dos resultados mostrados em a), onde se pode ver 1 ciclo de carga/descarga.

Para os testes de desempenho dos elétrodos de LIG, foram realizados vários ciclos de carga/descarga, tendo sido considerados para análise apenas oito, quer para a montagem com

12 elétrodos, quer quando se utilizaram apenas 8 elétrodos. Como se pode ver na Figura 32, não existem diferenças significativas nos ciclos em cada uma das medidas. Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 correspondem aos obtidos após o quarto ciclo, visto que os dados referentes aos primeiros ciclos não são considerados significativos, uma vez que, numa fase inicial, os elétrodos precisam de atingir o equilíbrio dinâmico. Isto acontece porque, tipicamente, os materiais de carbono, mesmo não carregados, podem adsorver iões, fazendo com que estes primeiros ciclos sejam importantes para expulsar iões que possam estar armazenados nos poros mesmo antes de se aplicar a diferença de potencial. Assim, é necessário efetuar alguns ciclos preliminares, de modo a obter resultados mais representativos. Tendo isto em consideração, foram obtidas as áreas integradas destes 8 ciclos considerados representativos, de modo a calcular a carga acumulada nos elétrodos. Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os valores da área integrada, da duração das fases de carga e descarga e o valor máximo de corrente medida, obtidos para as concentrações de 50 mM e 10 mM (todas as configurações), respetivamente.

É ainda importante mencionar que estes testes foram realizados várias vezes, sendo os resultados reproduzíveis, já que em todas as experiências os valores obtidos se revelaram semelhantes para os vários parâmetros analisados. Ao avaliar os valores presentes na Tabela 7, observa-se que os períodos de carga apresentam tempos mais longos do que os correspondentes aos períodos de descarga. Este resultado encontra-se em concordância com os resultados obtidos no trabalho anterior de desenvolvimento de elétrodos de LIG para aplicação em CDI [74]. Os ciclos de descarga tendem a ser mais rápidos, ou seja, o tempo entre o valor máximo de corrente até o momento em que a corrente estabiliza (próxima de 0 A) é menor. No caso da fase de regeneração, quando a estabilização é atingida significa que o eletrodo se encontra descarregado. Neste caso, verificou-se também que a área integrada tende a ser menor, conduzindo a um menor valor de carga “libertada” na fase de descarga. Esta observação pode indicar que parte da carga que é adsorvida durante o processo de carga permanece nos elétrodos, mesmo quando se deixa de aplicar a diferença de potencial. Este fenómeno é recorrente em materiais de carbono, uma vez que estes materiais têm a capacidade de adsorver iões mesmo não estando carregados [17]. A presença de correntes de fuga no sistema pode conduzir também a esta diferença, tal como reportado por Porada *et al.* [13]. De facto, a presença dessa corrente é evidente pelos resultados apresentados na Figura 32, onde se observa que durante a fase de carga a corrente estabiliza antes de atingir o valor de 0 A. Estas correntes podem estar associadas a diversos fatores experimentais, nomeadamente à forma como é feito o contacto elétrico entre os elétrodos e o harmónio de cobre e até mesmo ao contacto deste com os conetores elétricos da célula.

Como referido anteriormente, foi também variado o número de elétrodos presentes na célula de CDI. A Figura 32 c) mostra os resultados obtidos utilizando apenas 8 elétrodos, mantendo-se os restantes parâmetros de teste. Neste caso, e considerando a utilização de uma solução com uma concentração de 50 mM de NaCl, é possível observar que quer para o tempo de carga/descarga, valor máximo de corrente medida e carga total acumulada se registam valores inferiores relativamente à utilização de 12 elétrodos. Este resultado não é surpreendente, visto que para uma menor área geométrica (e por sua vez uma menor área efetiva) espera-se que ocorra uma menor adsorção de sal nos elétrodos. Na Tabela 7 observam-se também valores idênticos para o valor máximo de corrente, tanto para os ciclos de carga como para os de descarga. O mesmo se pode concluir sobre a Tabela 8, onde se mostram os resultados obtidos usando uma concentração de NaCl de 10 mM. Verificou-se ainda que os valores obtidos (Tabela 7) para os parâmetros de carga acumulada e tempo de carga/descarga numa solução de água desionizada contendo 50 mM de NaCl, são superiores aos apresentados na Tabela 8 para uma concentração de 10 mM de NaCl. É, assim, possível concluir que o desempenho do sistema CDI é influenciado pela concentração de sal na água, tal como já reportado na literatura [81]. Tendo em conta a duração dos períodos de carga e descarga, não

é surpreendente que para concentrações superiores se observe um aumento deste parâmetro relativamente a concentrações menores, já que o facto de existirem mais iões na água pode fazer com que a interação entre eles passe a desempenhar um papel relevante nos processos de transporte de massa, afetando a mobilidade deles no eletrólito e assim a sua migração para os eléctrodos, fazendo com que os tempos de carga/descarga sejam mais lentos.

Relativamente à corrente máxima obtida, e tal como seria expectável, também aqui se obtiveram valores inferiores quando a concentração de 10 mM foi usada, dado estarmos na presença de uma solução com menor condutividade (menos iões). Como consequência, obteve-se um valor de área integrada (carga acumulada) inferior, como se pode observar na Tabela 8.

Para os testes de desempenho dos eléctrodos comerciais foram analisados também 4 ciclos de carga e descarga, como se pode ver na Tabela 7. Na Figura 33 estão representados os gráficos obtidos de intensidade de corrente em função do tempo para a) 50 mM e b) 10 mM, ambos em modo CV, para os eléctrodos comerciais. Comparando os valores de carga acumulada para estes eléctrodos com os valores obtidos para o LIG, observam-se valores superiores, possivelmente devido ao facto de estes eléctrodos apresentarem valores de área efetiva e específica duas ordens de grandeza superiores. Consequentemente, assumindo uma afinidade iónica semelhante, espera-se que a capacidade destes eléctrodos seja também mais elevada. Tal como na 1ª configuração, observam-se tempos de carga e descarga diferentes para diferentes concentrações, contudo as diferenças nesta configuração são mais significativas (cerca de duas vezes mais lento para o caso de 50 mM), ver Figura 33. Para além da hipótese já avançada para a 1ª configuração, relativa à interação entre os iões da solução, tendo em conta que a capacitância aumenta com a concentração/força iónica do dieléctrico (solução com NaCl), o tempo de carga aumenta. Tendo em conta que na presença de um campo eléctrico os eléctrodos se comportam de forma semelhante a condensadores, e sabendo que $\tau_{\text{carga}} = RC$, então com um aumento da capacidade, o tempo de carga aumenta linearmente.

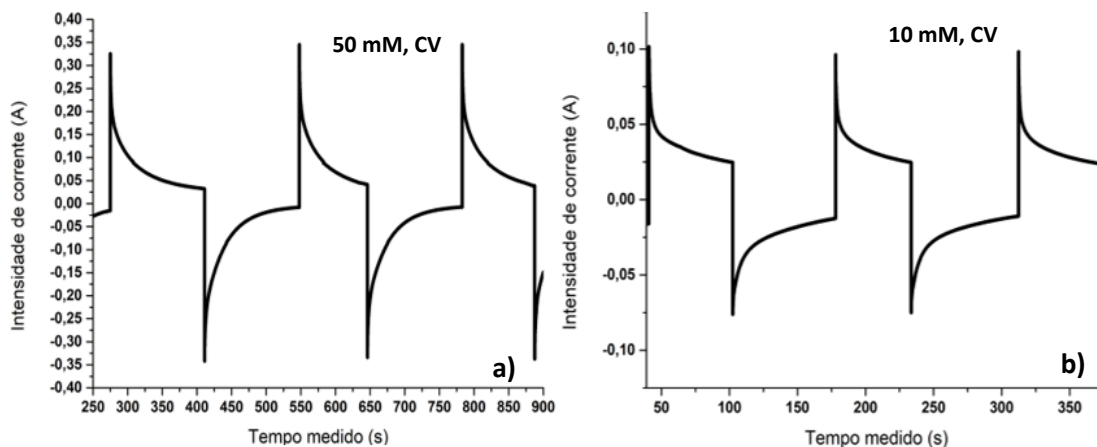


Figura 33- Gráficos da intensidade de corrente em função do tempo medido para 2 eléctrodos comerciais (3ª configuração), utilizando uma concentração de a) 50 mM e b) 10 mM de NaCl.

Tabela 4- Resultados obtidos para a área integrada, a duração dos períodos de carga/descarga e valor máximo de corrente medida para 4 ciclos de carga e descarga utilizando 12 elétrodos de LIG (1ª configuração), 8 elétrodos de LIG (2ª configuração) e 2 elétrodos comerciais (Kuraray, 3ª configuração), para uma concentração de NaCl de 50 mM e modo CV.

Tipo de eletrodo (nº de elétrodos)	Área (C)		Tempo (s)		Corrente máxima (A)	
	Carga	Descarga	Carga	Descarga	Carga	Descarga
LIG (12)	0,56	0,17	17,53	16,19	0,13	0,12
	0,51	0,16	15,72	14,21	0,12	0,12
	0,48	0,14	15,16	13,76	0,13	0,12
	0,54	0,18	17,85	16,49	0,13	0,13
Kuraray (2)	9,66	7,82	135,79	136,70	0,33	0,34
	8,62	7,29	98,24	136,61	0,35	0,33
	8,98	7,35	104,38	128,24	0,34	0,34
	9,96	7,64	133,27	127,00	0,35	0,33
LIG (8)	0,14	0,056	10,28	9,21	0,10	0,10
	0,13	0,055	10,54	7,69	0,11	0,10
	0,15	0,059	10,86	9,44	0,10	0,10
	0,15	0,049	10,22	9,04	0,11	0,10

Tabela 8- Resultados obtidos para a área integrada, duração dos períodos de carga e descarga e valor máximo de corrente medida para 4 ciclos de carga/descarga e utilizando 12 elétrodos de LIG (1ª configuração) e 2 elétrodos comerciais (Kuraray, 3ª configuração), para uma concentração de NaCl de 10 mM e modo CV.

Tipo de eletrodo (nº de elétrodos)	Área (C)		Tempo (s)		Corrente máxima (A)	
	Carga	Descarga	Carga	Descarga	Carga	Descarga
LIG (12)	0,22	0,09	13,19	13,47	0,10	0,10
	0,19	0,08	15,59	13,55	0,10	0,09
	0,24	0,09	19,90	13,96	0,09	0,09
	0,25	0,10	16,64	16,09	0,09	0,09
Kuraray (2)	1,80	1,88	75,45	55,57	0,08	0,10
	1,71	2,02	78,63	53,65	0,07	0,10
	1,68	1,80	76,33	53,62	0,08	0,10
	1,75	1,59	74,45	57,84	0,08	0,10

Até aqui, foram apenas mostrados e discutidos os dados associados a um funcionamento em tensão constante. De forma a complementar estudo da célula CDI é também importante introduzir os resultados obtidos utilizando o modo de corrente constante. Para este efeito, a Figura 34 mostra os resultados obtidos nesse modo. As configurações do aparato experimental e as concentrações das soluções de teste foram os mesmos utilizados no modo CV. No entanto, os valores obtidos de área e duração das fases de carga/descarga, apresentados nas Tabelas 9 e 10, diferem relativamente aos apresentados em modo CV. Isto poderá advir do facto de, como neste caso estamos a medir tensão em função do tempo, e a tensão máxima é limitada de modo a não promover a eletrólise da água, ocorrem mudanças nos valores registados para a área e tempos de carga/descarga.

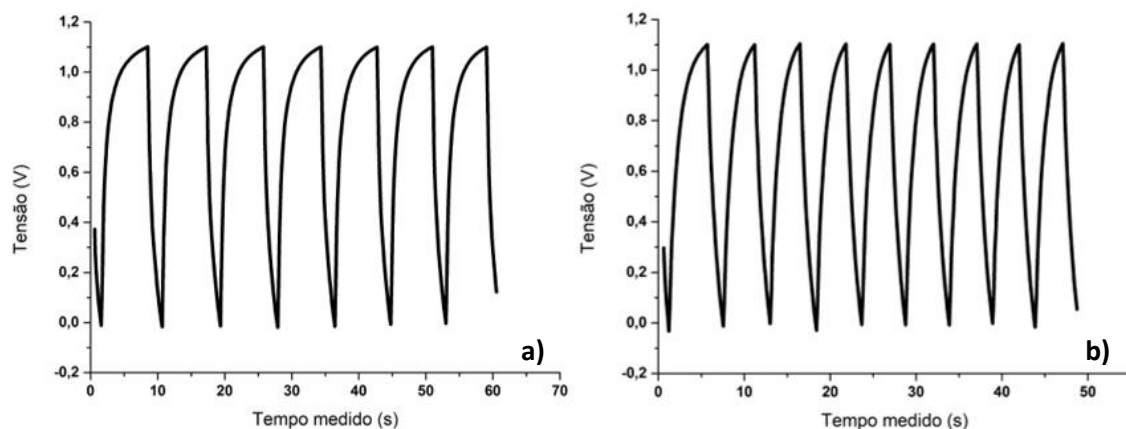


Figura 34- Gráficos obtidos utilizando 12 elétrodos, a) concentração de 50 mM e b) 10 mM, em modo CC.

Tabela 9- Resultados obtidos para a área integrada, duração dos períodos de carga e descarga e o valor máximo de corrente medida para 4 ciclos e tendo em conta a utilização de 12 elétrodos de LIG (1ª configuração), de 8 elétrodos de LIG (2ª configuração) e 2 elétrodos comerciais (Kuraray, 3ª configuração), para uma concentração de NaCl de 50 mM, em modo CC.

Tipo de elétrodo (nº de elétrodos)	Área (C)		Tempo (s)		Tensão máxima (V)	
	Carga	Descarga	Carga	Descarga	Carga	Descarga
LIG (12)	6,17	0,55	6,46	1,86	1,10	1,10
	5,99	0,55	6,27	1,88	1,10	1,10
	5,49	0,54	6,28	1,84	1,10	1,10
	5,85	0,54	6,14	1,79	1,10	1,10
Kuraray (2)	218,00	72,01	276,76	187,32	1,10	1,10
	211,03	72,89	269,31	188,36	1,10	1,10
	209,38	74,62	267,77	191,33	1,10	1,10
	204,94	74,06	264,31	191,19	1,10	1,10
LIG (8)	7,47	1,056	8,65	3,16	1,07	1,07
	7,68	1,07	8,91	3,10	1,02	1,02
	7,04	1,05	8,27	3,23	1,10	1,10
	7,42	0,89	8,68	2,96	1,10	1,10

Tabela 10- Resultados obtidos para a área integrada, duração dos períodos de carga e descarga e valor máximo de corrente medida para 4 ciclos e tendo em conta a utilização de 12 elétrodos de LIG (1ª configuração) e 2 elétrodos comerciais (Kuraray, 3ª configuração), para uma concentração de NaCl de 10 mM e modo CC.

Tipo de elétrodo (nº de elétrodos)	Área (C)		Tempo (s)		Tensão máxima (V)	
	Carga	Descarga	Carga	Descarga	Carga	Descarga
LIG (12)	2,97	0,59	3,50	1,56	1,12	1,11
	2,81	0,60	3,31	1,68	1,10	1,10
	2,76	0,60	3,31	1,59	1,10	1,10
	2,62	0,60	3,13	1,59	1,10	1,10
Kuraray (2)	23,53	2,52	24,63	17,67	1,10	1,10
	22,95	2,43	24,03	18,09	1,10	1,10
	22,71	2,45	22,71	2,45	1,10	1,10
	22,73	2,46	22,73	2,46	1,10	1,10

Tendo em conta os resultados apresentados acima, foi possível comparar as cargas armazenadas em função tanto da área geométrica, como da área efetiva para os elétrodos de LIG e para os elétrodos comerciais. Na Tabela 12 encontram-se sumariados estes valores para a configuração com 12 elétrodos de LIG e 2 elétrodos comerciais, tanto para as medições CV como para CC.

Tabela 12- Resultados obtidos de carga por unidade de área geométrica e carga por unidade de área específica para ambas as concentrações utilizadas e para os modos de CV e CC, obtidas para os elétrodos de LIG e comerciais.

Tipo de elétrodo (nº de elétrodos)	Área Geométrica (cm ²)	Área efetiva (cm ²)	Carga acumulada por unidade de área geométrica (C cm ⁻²) 50 mM		Carga acumulada por unidade de área efetiva (C cm ⁻²) 50 mM		Carga acumulada por unidade de área geométrica (C cm ⁻²) 10 mM		Carga acumulada por unidade de área efetiva (C cm ⁻²) 10 mM	
			CV	CC	CV	CC	CV	CC	CV	CC
LIG (12)	48,00	42,24	0,01	0,12	0,012	0,14	0,005	0,06	0,005	0,07
Kuraray (2)	8,00	835,65	1,16	26,35	0,011	0,25	0,22	0,49	0,002	0,03

Ao analisar a Tabela 12, observa-se diretamente que tanto para as medições CV como para as CC, quando considerada a área geométrica, se registam valores de carga acumulada por unidade de área duas ordens de grandeza superiores para os elétrodos comerciais. Contudo, ao considerar a área efetiva para os mesmos cálculos, observam-se valores semelhantes, indicando que a afinidade do LIG para remoção de iões é similar à obtida nos materiais comerciais (estado da arte), estando a eficiência destes limitada pela sua reduzida área efetiva, quando comparada com os elétrodos de carvão ativado (comerciais, Kuraray). Assim, torna-se de extrema relevância encontrar métodos que possam promover um aumento deste parâmetro.

Para além das medidas mostradas anteriormente, foram ainda realizados testes onde se tentou monitorizar a variação da condutividade do efluente em função do tempo (para a 1ª configuração), usando para isso um condutivímetro. Desta forma foi possível obter um valor de condutividade de 5,79 mS cm⁻¹ para a água com uma concentração 50 mM de NaCl. No entanto, após passagem na célula não se verificaram alterações consistentes no valor da condutividade, mesmo quando a concentração de sal inicial foi duplicada (100 mM - 10,74 mS cm⁻¹). Este facto pode estar relacionado com a forma como as medições foram realizadas. Dado que o aparato experimental utilizado não permite uma medição da condutividade em tempo real, foram retiradas algumas amostras da água que passa na célula, quer durante os períodos de carga, quer durante a descarga. Contudo, como se pode ver pelas curvas I vs t obtidas, o tempo dessas fases é extremamente reduzido para que esta recolha possa ser efetuada de forma adequada. Assim, a água que é efetivamente analisada corresponde a uma mistura entre água desionizada aquando o início da aplicação da diferença de potencial e água cuja remoção dos iões deixa de ser efetiva devido à saturação dos elétrodos. Esta mistura faz com que a diferença na condutividade seja reduzida, encontrando-se abaixo da sensibilidade de medida do condutivímetro.

8. Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho foram sintetizados, caracterizados e testados elétrodos de grafeno induzido por laser (LIG) para utilização num sistema de desionização capacitiva. De modo a caracterizar o material produzido, foram utilizadas técnicas de análises eletroquímicas, espectroscopia de Raman, SEM e BET, que permitiram estabelecer quais as condições mais adequadas para o propósito desejado. Assim, as amostras que apresentaram as características mais apropriadas para os testes na célula CDI foram fabricadas com os seguintes parâmetros: velocidade de varrimento 100 mm s^{-1} , varrimento uni-direcional, potência laser de 20% (6,5 W) e distância entre linhas de 0,085 mm, processadas na distância focal do laser (1,8 cm). Para além da caracterização dos elétrodos de LIG, foi também efetuada análise eletroquímica aos elétrodos comerciais. De acordo com as medidas eletroquímicas, verificou-se que estes dois tipos de eletrodo apresentam áreas efetivas com uma diferença de duas ordens de grandeza, sendo esta área superior para os elétrodos comerciais, o que remete para uma maior eficiência na técnica de CDI.

Através da análise dos ciclos de carga/descarga realizados na célula CDI construída durante este trabalho, observou-se que para os elétrodos comerciais se obtém um valor superior de carga acumulada relativamente aos elétrodos de LIG quando é considerada apenas a área geométrica dos elétrodos. No entanto, fazendo a comparação relativamente às áreas efetivas, observa-se que o valor da carga acumulada é muito semelhante para ambos os materiais. Este resultado põe em evidência que a afinidade do LIG para remoção de iões é similar à observada para os elétrodos de estado da arte, sugerindo a sua adequação para uso nesta tecnologia, desde que seja efetivamente conseguida uma otimização da sua área efetiva.

Com intuito de tornar a utilização de elétrodos de LIG viáveis relativamente a outros materiais para utilização em sistemas de desionização capacitiva, sugere-se o seguinte trabalho futuro:

- a) Proceder a tratamentos de superfície do LIG de modo a promover a abertura da porosidade fechada e aumentar a densidade de poros na estrutura. Esta abordagem pode ser realizada através de uma segunda passagem com o laser fora do foco (variando a distância de processamento em relação ao ponto focal), ou fazendo um segundo varrimento com laser UV ou ainda procedendo a um tratamento utilizando o reator de deposição química em fase de vapor ativado com micro-ondas;
- b) Fabricar LIG utilizando o laser de CO_2 desfocado. Para isso, a amostra a ser processada deverá ser colocada a uma distância superior em relação à distância focal do laser (1,8 cm). Esta aproximação tem como consequência uma diminuição da densidade de energia, podendo provocar alterações significativas na estrutura formada, tal como foi já reportado na literatura [57];
- c) Fabricar LIG utilizando lasers com outros comprimentos de onda, nomeadamente 355 nm, uma vez que resultados anteriores revelaram diferenças no tipo de estrutura/morfologia obtidas [59];
- d) Otimizar o aparato experimental para fabrico dos elétrodos de LIG, de modo a permitir fixar a folha de Kapton durante o processamento para que a distância em relação ao ponto focal do laser seja mantida, bem como facilitar um segundo processamento sobre a amostra inicial, sem comprometer o alinhamento do sistema;
- e) Desenvolver um sistema que permita efetuar medições de condutividade em tempo real, de modo a analisar as diferentes concentrações entre os ciclos de carga/descarga e assim poder avaliar o desempenho de uma forma mais adequada;

- f) Melhorar a forma como o contacto elétrico entre os eléctrodos e os conetores elétricos é feito (harmónico de cobre), de forma a minimizar a resistência elétrica entre estes componentes, assim como facilitar a colocação dos eléctrodos e espaçadores no interior da célula de testes;
- g) Estudar a variação da condutividade do efluente em função do fluxo, visto que a eficiência de carga depende do fluxo do efluente/afluente.

9. Referências

- [1] G. S. Palacios, "Electrode design and cell operation of a capacitive deionization system", Thesis, pp. 2-24, 2014.
- [2] S. L. Ng, H. Y. Lee, L. Y. Ong, K. Tao, G. Viawanath, B. Kekre, and H. Lay, W. Seah, "Treatment of RO brine-towards sustainable water reclamation practice" *Water Sci. Technol.*, vol. 58, no. 4, pp. 931–936, 2008.
- [3] A. Youn, "Desalination of Seawater by Reverse Osmosis", *Water Link*, no.75, pp.187-189, 2010.
- [4] C. D. Venzke, L. E. Bacher, and C. Viegas, "Tratamento de água empregando a osmose reversa e a eletrodialise" in *XXI Simpoósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, 2015, pp. 1–8.
- [5] J. Burke and H. International, "Advanced Wastewater Treatment Technology Mechanical Vapor Recompression and Membrane Polishing" in *Management Services*, 2012, pp. 1–42.
- [6] A. Omosebi, X. Gao, N. Holubowitch, Z. Li, J. Landon, and K. Liu, "Anion Exchange Membrane Capacitive Deionization Cells" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. E242–E247, 2017.
- [7] E. T. Igunnu and G. Z. Chen, "Produced water treatment technologies" *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 157–177, 2014.
- [8] R. Zhao, "Theory and operation of capacitive deionization systems", thesis, pp.50-160, 2013.
- [9] L. Porada, S. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, K. J. Atchison, J. S. Keesman, P. M. Kaskel, S. Biesheuvel, and V. Presser, "Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization" *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3700–3712, 2013.
- [10] B. Jia and W. Zhang, "Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review" *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–25, 2016.
- [11] D. Ma, Jinxing.He and T. D. Tang Wangwang, P. Kovalsky, H. Calvin, C. Zhang, T. D. Waite, "Development of Redox-Active Flow Electrodes for High-Performance Capacitive Deionization" *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 24, pp. 13495–13501, 2016.
- [12] John W. Blair and George W. Murphy, "Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area" *Afr. Health Sci.*, vol. 17, no. 2, pp. 491–499, 2017.
- [13] S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization" *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, 2013.
- [14] S. Evans and W. S. Hamilton, "The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes" *Int. J. Technol. Learn. Innov. Dev.*, vol. 5, no. 3, p. 267, 2012.
- [15] M. A. Darwish, F. Al Asfour, and N. Al-Najem, "Energy consumption in equivalent work by different desalting methods: Case study for Kuwait" *Desalination*, vol. 152, no. 1–3, pp. 83–92, 2003.
- [16] E. Garc, C. Santos, J. Lado, and M. A. Anderson, "Optimizing the Energy Efficiency of Capacitive Deionization Reactors Working under Real-World Conditions" *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 20, pp. 11836–11872, 2013.
- [17] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, "Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it?" *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [18] C. M. Suss, Matthew E., Baumann, Theodore F., Bourcier, William L., Spadaccini, J. G. Rose, Klint A., Santiago, and M. Stadermann, "Capacitive desalination with flow-through electrodes" *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9511, 2012.
- [19] S. A. Hawks, A. Ramachandran, S. Porada, P. G. Campbell, M. E. Suss, P. M. Biesheuvel, J. G. Santiago and M. Stadermann, "Performance Metrics for the Objective Assessment of Capacitive Deionization Systems" *Water Res.*, vol. S0043-1354, no. 18, pp. 30891–1, 2018.
- [20] J. Jouke, E. Eabele, and D. Dykstra, "Desalination with porous electrodes - mechanisms of ion transport and adsorption", book, pp.1-55, 2018.
- [21] C. H. Hou, C. Y. Huang, and C. Y. Hu, "Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions" *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 753–760, 2013.
- [22] I. Union, O. F. Pure, and A. Chemistry, "Electrified interfaces in aqueous dispersions of solids"

- Pure Appl. Chem.*, vol. 63, no. 9, pp. 895–906, 1991.
- [23] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 239–248, 2011.
- [24] M. E. Suss, P. M. Biesheuvel, T. F. Baumann, M. Stadermann, and J. G. Santiago, "In situ spatially and temporally resolved measurements of salt concentration between charging porous electrodes for desalination by capacitive deionization" *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 2008–2015, 2014.
- [25] P. M. Biesheuvel, S. Porada, M. Levi, and M. Z. Bazant, "Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization" *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1365–1376, 2014.
- [26] A. Soffer, M. Folman, "The electrical double layer of high surface porous carbon electrode" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 38, pp. 25–43, 1972.
- [27] R. Zhao, O. Satpradit, H. H. M. Rijnaarts, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, "Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization" *Water Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1941–1952, 2013.
- [28] J. Zhang, "Experimental Investigation of Combined Heat and Power Capacitive Deionization System" *Int. J. Sci. Technol. Desalt. Water Purif.*, vol. 420, pp. 1–425, 2017.
- [29] S. Wal, Van Der R., Porada and P. M. Biesheuvel, "Theory of Membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, pp. 48–239, 2011.
- [30] D. Moreno and M. C. Hatzell, "Influence of Feed-Electrode Concentration Differences in Flow-Electrode Systems for Capacitive Deionization" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 26, pp. 8802–8809, 2018.
- [31] A. M. Johnson, A. W. Venolia, R. G. Wilbourne and J. Newman, "The electrosorb process for desalting water" *Washingt. U.S. Dept. Inter.*, no. 516, pp. 2–9, 1970.
- [32] E. Avraham, M. Noked, I. Cohen, A. Soffer, and D. Aurbach, "The Dependence of the Desalination Performance in Capacitive Deionization Processes on the Electrodes PZC" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, p. P168, 2011.
- [33] V. Presser and M. E. Suss, "Capacitive Deionization, Energy efficient water desalination" *Lab. J. – Business Web for Users in Science and Industry*, vol. 55, p. 3856, 2010.
- [34] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)" *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, 2008.
- [35] M. E. Suss, T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadacini, K. A. Rose, J. G. Santiago and M. Stadermann, "Capacitive desalination with flow-through electrodes" *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9511–9519, 2012.
- [36] J. B. Lee, K. K. Park, S. W. Yoon, P. Y. Park, K. Il Park, and C. W. Lee, "Desalination performance of a carbon-based composite electrode" *Desalination*, vol. 237, no. 1–3, pp. 155–161, 2009.
- [37] R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. Van Der Wal, "Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization" *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9520–9527, 2012.
- [38] J. Lee, S. Kim, C. Kim, and J. Yoon, "Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques" *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3683–3689, 2014.
- [39] V. Presser, C. R. Dennison, J. Campos, K. W. Knehr, E. C. Kumbur, and Y. Gogotsi, "The electrochemical flow capacitor: A new concept for rapid energy storage and recovery" *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 895–902, 2012.
- [40] C. H. Hou and C. Y. Huang, "A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization" *Desalination*, vol. 314, pp. 124–129, 2013.
- [41] P. Suresh Kumar *et al.*, "Effect of pore size distribution on iron oxide coated granular activated carbons for phosphate adsorption – Importance of mesopores" *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 231–239, 2017.
- [42] G. Strand, "Activated carbon for purification of alcohol and some useful distillation tips" *Reproduction*, vol. S-202 Malm, no. 12, pp. 1–28, 2001.
- [43] A. Eftekhari and Z. Fan, "Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical

- energy storage and conversion" *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 6, pp. 1001–1027, 2017.
- [44] P. Liu, T. Yan, L. Shi, H. S. Park, X. Chen, Z. Zhao and D. Zhang, "Graphene-based materials for capacitive deionization" *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 27, pp. 13907–13943, 2017.
- [45] P. Arriagada, H. Palza, P. Palma, M. Flores and P. Caviedes, "Poly (lactic acid) composites based on graphene oxide particles with antibacterial behaviour enhanced stimulus and biocompatibility" *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 106, no. 4, pp. 1051–1060, 2018.
- [46] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H. M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition" *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 424–428, 2011.
- [47] H. Gwon, H. S. Kim, K. U. Lee, D. H. Seo, Y. C. Park, Y. S. Lee, B. T. Ahn and K. Kang, "Flexible energy storage devices based on graphene paper" *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1277–1283, 2011.
- [48] X. Li and L. Zhi, "Graphene hybridization for energy storage applications" *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 9, pp. 3189–3216, 2018.
- [49] K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan, and G. Shi, "Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering" *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 3–7, 2012.
- [50] Z. S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng and K. Mullen, "Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors" *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 37, pp. 5130–5135, 2012.
- [51] R. Srinivasan, B. Braren, and R. W. Dreyfus, "Ultraviolet laser ablation of polyimide films" *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 372–376, 1987.
- [52] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. R. Zepeda, R. Ye, E. L.G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Jakobson and J. M. Tour, "Laser induced porous graphene films from commercial polymers (Supplementary Figures)" *Nat. Commun.*, no. 5, pp. 81–87, 2014.
- [53] H. Li, L. Zou, L. Pan, and Z. Sun, "Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization" *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 22, pp. 8692–8697, 2010.
- [54] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. R. Zepeda, R. Ye, E. L.G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Jakobson and J. M. Tour, "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers" *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 5714, 2014.
- [55] R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, "Laser-Induced Graphene" *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 7, pp. 1609–1620, 2018.
- [56] Y. Li, D. X. Luong, J. Zhang, Y. R. Tarkunde, C. Kittrell, F. Sargunraj, Y. Ji, C. J. Arnusch and J. M. Tour, "Laser-Induced Graphene in Controlled Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces" *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 27, pp. 1–8, 2017.
- [57] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S. P. Singh, C. J. Arnusch, and J. M. Tour, "Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food" *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2176–2183, 2018.
- [58] R. Quentin Blackwell, H. J. Yang, and C. C. Wang, "Efficient Water-Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene" *ACS Appl. Mater. Interf.*, vol. 9, no. 32, pp. 26840–26847, 2017.
- [59] A. F. Carvalho, A. J. S. Fernandes, C. Leitão, J. Deuermeier, A. C. Marques, R. Martins, E. Fortunato, F. M. Costa, "Laser-induced graphene strain sensors produced by ultraviolet irradiation of polyimide" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1805271, pp. 1–7, 2018.
- [60] N. Ohta, Y. Nishi, T. Morishita, and T. Tojo, "Carbonization of aromatic polyimides and pore development in carbon films" *Tanso*, no. 233, pp. 174–180, 2008.
- [61] O. Salinas, X. Ma, E. Litwiller, and I. Pinnau, "High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from an intrinsically microporous polyimide" *J. Memb. Sci.*, vol. 500, pp. 115–123, 2016.
- [62] A. Aldalbahi, M. Rahaman, M. Almoigli, A. Meriey, and K. Alharbi, "Improvement in Electrode Performance of Novel SWCNT Loaded Three-Dimensional Porous RVC Composite Electrodes by Electrochemical Deposition Method" *Nanomaterials*, vol. 8, no. 2, p. 19, 2018.
- [63] A. H. Suroviev, "Introduction to Electrochemistry" *J. Lab. Chem. Educ.*, vol. 1, no. 3, pp. 45–48, 2013.
- [64] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electrochemical methods Fundamentals and Applications*", book, 2000.
- [65] A. W. Bott and W. R. Heineman, "Chronocoulometry" *Curr. Sep.*, vol. 20, no. 4, pp. 121–126,

2004.

- [66] D. W. Shipp, F. Sinjab, and I. Notinger, "Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences" *Adv. Opt. Photonics*, vol. 9, no. 2, p. 315, 2017.
- [67] D. K. Schroder and L. G. Rubin, "Semiconductor material and device characterization", *Physics Today*, vol. 44, no. 4, pp 107-108, 1991.
- [68] D. L. A. de Faria, M. C. Afonso, and H. G. M. E. Edwards, "Espectroscopia Raman : Uma nova luz no estudo de bens culturais" *Rev. do Mus. Arqueol. e Etnol.*, vol. 12, pp. 249–267, 2002.
- [69] F. J. Romero, A. S. Castillo, A. Rivadeneyra, A. Albrecht, A. Godoy, D. P. Morales and N. Rodriguez, "In-Depth Study of Laser Diode Ablation of Kapton Polyimide for Flexible Conductive Substrates" *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, p. 517, 2018.
- [70] S. Venkatachalam, D. Bertin, G. Ducournau, J. F. Lampin, and D. Hourlier, "Kapton-derived carbon as efficient terahertz absorbers" *Carbon*, vol. 100, pp. 158–164, 2016.
- [71] C. Thomsen and S. Reich, "Double resonant raman scattering in graphite" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 5214–5217, 2000.
- [72] B. M. Collett, "Scanning Electron Microscopy: A Review And Report Of Research In Wood Science," *Wood Fiber Sci.*, vol. 2, pp. 113–133, 1970.
- [73] A. Chauhan, "Deformation and damage mechanisms of ODS steels under high-temperature cyclic loading" *Int. J. Fatigue*, vol. 93, pp. 1–17, 2018.
- [74] J. M. Gonçalves, "Laser-induced graphene electrodes for capacitive deionization", thesis, Aveiro, 2017.
- [75] S. R. Larimi, H. R. Nejad, M. Oyatsi, A. O'Brien, M. Hoorfar, and H. Najjaran, "Low-cost ultra-stretchable strain sensors for monitoring human motion and bio-signals" *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 271, pp. 182–191, 2018.
- [76] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, "Raman fingerprint of charged impurities in graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 23, pp. 12–14, 2007.
- [77] J. An, Y. Y. Bi, C. X. Yang, F. Di Hu, and C. M. Wang, "Electrochemical study and application on rutin at chitosan/graphene films modified glassy carbon electrode," *J. Pharm. Anal.*, vol. 3, no. 2, pp. 102–108, 2013.
- [78] J. E. Dykstra, S. Porada, A. van der Wal, and P. M. Biesheuvel, "Energy consumption in capacitive deionization – Constant current versus constant voltage operation," *Water Res.*, vol. 143, no. Mcdi, pp. 367–375, 2018.
- [79] T. Kim, J. E. Dykstra, S. Porada, A. van der Wal, J. Yoon, and P. M. Biesheuvel, "Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 446, pp. 317–326, 2015.
- [80] S. Zhang and N. Pan, "Supercapacitors performance evaluation," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 1–19, 2015.
- [81] C. Prehal, C. Koczwar, H. Amenitsch, V. Presser, and O. Paris, "Salt concentration and charging velocity determine ion charge storage mechanism in nanoporous supercapacitors," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 4145, 2018.