

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE DESIONIZAÇÃO CAPACITIVA

Valmir Dias dos Santos – valmir.sd87@gmail.com

Prof. Dr. Jairo José Pedrotti – jairo.pedrotti@mackenzie.br

RESUMO

Devido ao crescente aumento da população mundial, ofertar água potável para todos os fins é um grande desafio. Grande parte da água do planeta é salgada ou apresenta uma certa salinidade, então, promover tecnologias de dessalinização de baixo custo e com alta eficiência é cada vez mais necessário. Neste artigo apresenta os fundamentos da técnica de desionização capacitiva (DIC) para aplicações em processos de dessalinização de águas. O processo consiste na remoção de íons em solução pela aplicação de uma pequena diferença de potencial, usualmente $< 1,4$ V, entre dois eletrodos de área superficial elevada. Estes sistemas oferecem baixo custo, baixo consumo energético e não demandam grandes áreas de instalação. Por ser uma tecnologia em desenvolvimento, vem sofrendo algumas modificações e aprimoramentos ao longo dos anos. Neste trabalho apresenta-se um panorama dos principais modelos desenvolvidos a partir da célula de desionização capacitiva inicial, e uma análise da literatura com comparações de performance entre os diferentes tipos de células, com objetivo de indicar vantagens e desvantagens de usos e aplicações para dessalinizações específicas.

Palavras-chave: Modelo de resumo. Metodologia. Diretrizes para a elaboração do resumo.

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos de qualidade são primordiais para o desenvolvimento humano e econômico e necessitam de soluções que atendam a crescente demanda populacional. O Brasil possui uma privilegiada quantidade de água doce, em detrimento a outros países, porém essa água não é bem distribuída. Em regiões de menor densidade populacional, há a maior quantidade de água doce disponível no país, enquanto em regiões mais populosas, há menor oferta de água doce. Aquíferos subterrâneos de algumas partes dessas regiões do país seriam uma solução eficaz para levar água a essas populações, porém, alguns desses reservatórios subterrâneos de água podem apresentar excesso de sais dissolvidos, ocasionando em uma água salobra, e tornando ela imprópria para o consumo e atividades agrícolas. Então, o que seria uma possível solução vem com um problema a ser resolvido, a dessalinização. Existem diversos processos para desalinizar a água, mas, em sua maioria demandam de um gasto energético elevado. A deionização capacitiva é uma solução de baixo custo porque não demanda de um alto consumo energético, possui uma fácil aplicação, e possui uma eficiência equiparável aos outros métodos de dessalinização.

A dessalinização é a remoção dos sais presentes na água através de uma série de processos químicos, que tornam a água salina ou salobra em potável. De acordo com CONAMA (2005), a água caracterizada como doce possui concentração de sais igual ou inferior a 0,5 mg/L, salobras superior a 0,50 mg/L e inferior a 30 mg/L; e as águas salinas possuem concentrações de sais superiores a 30 mg/L. Existe uma série de tecnologias que permitem a remoção desses sais da água, a coleta do vapor aquecido e o posterior resfriamento é possivelmente a técnica mais antiga empregada na dessalinização, além de ocorrer naturalmente através do ciclo hidrológico de nosso planeta.

Segundo Torri (2015) a escolha da tecnologia é influenciada pela qualidade da fonte de água, energia demandada, custos, frequência do uso da unidade, volume de água a ser produzido, dentre outros fatores. Assim, não existe um método que seja melhor que os demais: cada um oferece vantagens e desvantagens. Younos *et al.* (2005) destacam os seguintes métodos de dessalinização térmica: destilação multiestágios (MSF); destilação multiefeitos (MED); destilação por compressão de vapor (VCD); destilação Solar (SD) e no que diz respeito às tecnologias de membranas, os mesmos autores referem os seguintes métodos: osmose inversa (OI); eletrodialise (ED) e eletrodialise inversa (EDI). Esses métodos são eficientes, porém demandam de um elevado consumo energético, os métodos térmicos são indicados para águas salinas, enquanto os métodos de membrana são indicados tanto para águas salinas quanto salobras.

A desionização capacitiva (DIC) se mostra promissora para a dessalinização, por apresentar um baixo custo, e maior eficiência e utiliza baixos potenciais elétricos na retirada de íons de águas salobras além de ser uma tecnologia com baixo consumo de energia e de fácil manutenção (JIA *et al.*, 2016). O processo de desionização capacitiva, muitas vezes chamado de eletrossorção, opera aplicando-se uma diferença de voltagem, induzindo assim as espécies eletricamente carregadas (íons), para os eletrodos com cargas opostas, porém sem a utilização de membranas e não envolvendo, portanto, pressões elevadas. Assim sendo a DIC tem a possibilidade de competir diretamente com a OI, a EDI e a MSF como um método para produção de água deionizada a um custo reduzido, com condições operacionais simples. (RUOTOLO *et al.*, 2015). Segundo Zornitta (2015) o processo DIC requer a aplicação de baixos potenciais elétricos para promover a remoção de íons da solução que está sendo tratada, implicando em um menor consumo energético por volume de água tratada. Somase a isto o fato de que, por se tratar de um processo capacitivo, parte da energia utilizada no processo DIC pode ser recuperada no processo de regeneração como mostrado por Długolecki *et al.* (2013), tornando o sistema muito mais eficiente em termos energéticos. Outro benefício é que, os materiais utilizados na confecção dos eletrodos podem ser baratos e abundantes, descartando a necessidade do uso de metais raros ou de difícil extração, além de ter como único rejeito soluções concentradas de sais provenientes da desorção dos eletrodos.

Pesquisas envolvendo a tecnologia DIC tem crescido exponencialmente nos últimos anos, com objetivos de desenvolver novos eletrodos, com grande capacidade de remoção de íons e na investigação de modos de operação para a dessalinização. O Gráfico 1 abaixo apresentado por Tang *et al.* (2018) mostra o aumento crescente de estudos no período de 2000 a 2017.

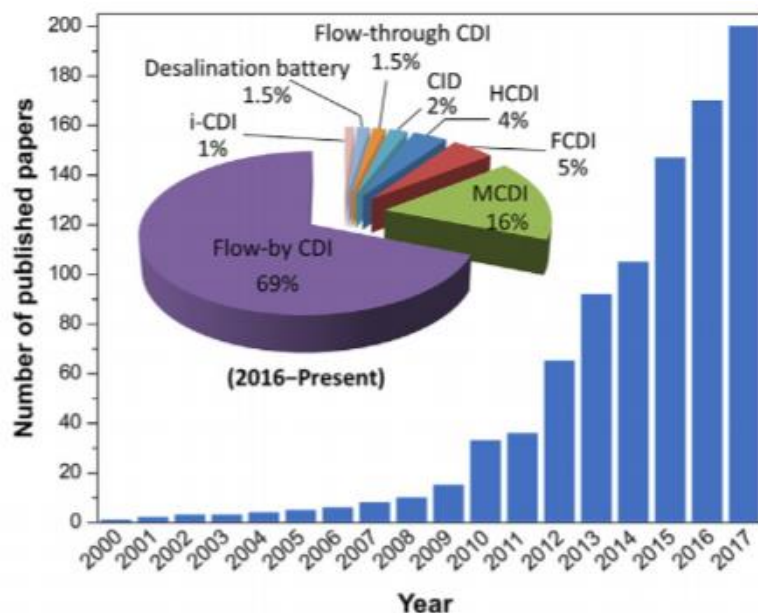


Gráfico 1: Evolução do número de publicações sobre CDI desde o ano 2000. O gráfico de pizza de inserção exibe a porcentagem dos relatórios científicos de várias arquiteturas de células CDI. Os dados são da “Web of Science”. Fonte: Tang *et al.* 2018.

Levando em consideração, o consumo de energia e o fato de não necessitar de manutenção constante, a possibilidade de recuperar parte da energia utilizada, e sua fácil aplicação, desenvolver tecnologias que potencializem a utilização do sistema DIC na dessalinização, torna este processo muito promissor à alta demanda para a produção de água doce no nordeste brasileiro. Para uma melhor eficácia da desionização de águas salobras os eletrodos utilizados nessas células merecem uma maior atenção, Ruotolo *et al* (2015) aponta as principais características de um bom eletrodo para aplicação em DIC:

A escolha do material de eletrodo é um dos principais, senão o principal fator que afeta o rendimento do processo DIC. Um material adequado deve ter as seguintes propriedades: elevada área superficial específica disponível para eletrossorção; 2) condutividade elétrica; 3) rápida resposta de toda a superfície aos ciclos de eletrossorção/eletrodessorção; 4) estabilidade química e eletroquímica em uma ampla faixa de valores de pH e ser tolerante a frequentes mudanças de voltagem; 5) fácil conformação de acordo com as necessidades do projeto e 6) baixa propensão a incrustações. (RUOTOLO *et al.*, 2015, p. 3).

Outro parâmetro que influencia na eficiência do processo de dessalinização por DIC é a geometria da célula onde os eletrodos serão dispostos. Na literatura em geral, esse parâmetro é secundário sendo pouco estudado de forma direta, pois os materiais de eletrodo chamam mais

atenção, mesmo assim como passar dos anos observa-se um crescente avanço nos modelos utilizados que influenciam ou são influenciados pela estrutura e morfologia dos eletrodos. O objetivo deste trabalho é buscar diferentes modelos e avanços em células DIC, e buscar um comparativo de eficiência entre eles.

2 METODOLOGIA

Busca de artigos relacionados em base de dados: ScienceDirect, SpringerOpen, Royal Society of Chemistry e Google Acadêmico.

Utilização de recuso digital de escrita para composição deste trabalho.

Uso de dispositivo eletrônico de digitação.

Leitura e análise dos dados descritos na literatura em artigos relacionados para a composição da revisão da literatura e do discursão apresentado ao final deste artigo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DIC

O DIC funciona a partir da aplicação de uma pequena diferença de potencial entre dois eletrodos que irão produzir um campo elétrico que irá atrair os íons presentes na água que será tratada, esse processo também é conhecido como eletrossorção. O eletrodo retém os íons de carga oposta em sua superfície até que ocorra o processo de regeneração, que pode ocorrer invertendo os polos ou apenas deixando o circuito aberto, sendo o primeiro mais efetivo. Nesse processo, ânions são atraídos para o cátodo (cátodo possui carga positiva e ânions carga negativa) e os cátions são atraídos para o ânodo (ânodo possui carga negativa e os cátions carga positiva). E no processo de dessorção esses íons são liberados em uma solução de descarte, altamente concentrada. Esse sistema como o próprio nome menciona a resposta eletroquímica é puramente capacitiva, ou seja, não ocorre nenhuma reação redox (reação faradáica) nos eletrodos. Han *et al.* (2015) explicam em seu artigo o de forma resumida, como funciona uma célula DIC:

Durante o carregamento, uma tensão elétrica é aplicada e os íons são conduzidos a eletrodos com carga oposta por força eletrostática e aprisionada na interface eletrodo-água pela formação de uma dupla camada elétrica (DCE). Após a remoção dos íons, a voltagem elétrica é removida ou revertida para descarregar e regenerar os eletrodos. Os íons voltam à solução e a salmoura concentrada é descartada. A dessalinização é realizada por meio de ciclos consecutivos de carga e descarga para separar a água afluyente em fluxos de água doce e salmoura (concentrado). (HAN *et al.*, 2015)

No quesito gasto energético o sistema DIC possui uma eficiência energética bastante atrativa pois além de utilizar um baixo consumo energético, uma parte da energia consumida durante o carregamento pode ser recuperada no processo de descarga, onde ocorre a regeneração dos eletrodos.

Esse processo é semelhante à carga e descarga em capacitores elétricos. Como o processo de regeneração dos eletrodos é elétrico, não existe descartes químicos provenientes da sua utilização. A célula opera a baixa pressão, com tensões de operação menores que 1,4 V em modos de operação com tensão constante e corrente constante segundo Qu et al. (2016). Esses modos de operação provocam diferentes consumos de energia, na pesquisa realizada por eles apontou que, a utilização de corrente constante consumiu 33,8 KJ mol⁻¹ de íons adsorvidos e a com tensão constante consumiu 120,6 KJ por mol, concluindo que um modo de operação apresentou apenas 28% do consumo de energia em relação ao outro.

Como a adsorção dos íons ocorre no eletrodo o material de confecção deve ser bem escolhido, uma vez que, a eficiência de dessalinização está diretamente atrelada a ele como aponta Diaz (2014), a maioria das pesquisas nessa área tem se concentrado na busca de materiais de eletrodo com propriedades adequadas, como área de superfície elevada, boa estabilidade química, distribuição e tamanho de poro adequado, alta condutividade elétrica e boa molhabilidade.

3.1.1 Materiais de eletrodos

O material do eletrodo deve atender alguns requisitos mínimos necessários para a melhor eficiência de dessalinização da célula de desionização capacitiva, neste sentido, Zornitta (2015) destaca os aspectos importantes de um bom eletrodo para DIC:

1. Elevada área superficial específica disponível para eletrossorção;
2. Distribuição de poros adequada;
3. Elevada condutividade elétrica;
4. Respostas rápidas de toda a superfície aos ciclos de eletrossorção/dessorção;
5. Estabilidade química e eletroquímica em uma grande faixa de pH e na presença de oxidantes e habilidade para tolerar mudanças frequentes na voltagem;
6. Fácil conformação do eletrodo em função do projeto;
7. Baixa propensão a incrustações, bioincrustações e incrustações orgânicas;
8. E boa molhabilidade.

Alguns autores como Zornitta (2015), Jia et al. (2016), Diaz et al. (2014), apontam alótropos de carbono como eletrodos capazes de atender esses requisitos. Dentre as várias formas de carbonos investigadas temos: carbono ativado, tecido de carbono, feltro de carbono, fibra de carbono, nanotubos de carbono, aerogel de carbono e grafeno compostos de carbono mesoporoso como aponta Brotto (2017 *apud. Mynt et al.* 2014).

Na literatura observa-se que, em geral as pesquisas trabalham com eletrodos a base de compostos de carbono, justamente por sua abundância relativa na natureza, o que diminui custos, juntamente com suas propriedades condutoras e porosas na maioria de seus alótropos. E com a

intensão de melhorar sua área específica, intensificar a sua capacidade de condução elétrica, molhabilidade e estabilidade química, adiciona-se como recobrimento, outros materiais aos eletrodos de carbono. Por exemplo pode-se utilizar aditivos ou nanocompósitos como o grafeno/SnO₂, pois a adição de SnO₂ ao grafeno proporciona uma melhora na capacidade de eletrossorção (BROTTO 2017).

Jia et al. (2016) também aponta um polímero condutor como a polianilina (PANI) como uma promissora substituta aos alótropos de carbono, e ressalta sua estabilidade ambiental. Os polímeros condutores são principalmente macromoléculas orgânicas que podem ser condutores elétricos devido a ligações do tipo π conjugadas, permitindo com que os elétrons sejam deslocalizados movendo-se ao longo da cadeia principal. Na pesquisa com PANI Jia et al. (2016) conclui que, o polímero condutor tem grande potencial na aplicação em DIC como um material de aumento de eletrodos e prevê a fabricação de eletrodos de DIC assistidos pelo PANI em larga escala, devido a sua baixa flexibilidade mecânica e boas propriedades elétricas.

3.2 CÉLULAS DE DESIONIZAÇÃO CAPACITIVA

O modelo clássico de uma célula de CDI consiste em duas placas de eletrodos porosos dispostos em placas de acrílico ou algum outro material com um pequeno espaço entre eles. Luciano *et al.* (2020), mostra que na configuração flow-by a corrente de alimentação flui paralelamente aos eletrodos porosos carregados (Figura 1), geralmente com o auxílio de um separador. Neste processo, os eletrodos são compostos sólidos e porosos um de carga negativa e um de carga positiva posicionados paralelamente ao fluxo, geralmente utiliza-se um separador entre eles, os íons da solução salobra são atraídos para os eletrodos de cargas opostas, e ficam adsorvidos resultando uma solução desionizada. Após esse processo, quando os eletrodos atingem o máximo de eletrossorção, eles são descarregados em uma solução concentrada de sais, portanto esse processo possui duas etapas.

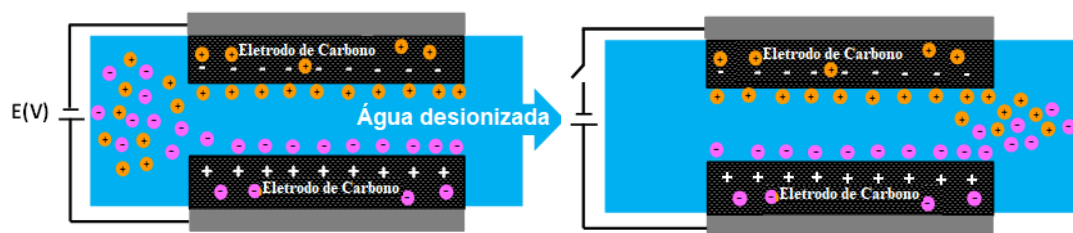


Figura 1: Princípios de desionização capacitiva (CDI). A voltagem elétrica é aplicada para fazer com que os íons se movam para as superfícies do eletrodo durante o carregamento. Os íons são removidos por meio de eletrossorção. Durante a descarga, a tensão é revertida e ocorre a dessorção dos íons. Fonte o autor.

Essa configuração que é predominante nos trabalhos de dessalinização por desionização e consiste na passagem de solução tangencial do inglês “Flow-by” entre os dois eletrodos posicionados frontalmente.

Outra característica da maioria dos estudos em DIC é que a configuração de célula geralmente é um aspecto secundário sendo o desenvolvimento dos materiais de eletrodos o foco. Mas algumas configurações são mais vantajosas que outras, geralmente são aplicações que evoluíram a partir da Flow-by.

Outra configuração de células de soluções em fluxo adotadas em sistemas de CDI consiste na passagem de solução transversal aos eletrodos, do inglês “flow-through”. Nesta configuração, os eletrodos possuem poros maiores por onde a água salobra flui e os íons são retidos ao mesmo tempo. Como resultado, ocorre uma transferência de massa aprimorada de íons para os microporos com um desempenho de dessalinização e eficiência de carga elevados, em comparação com a típica configuração de CDI flow-by.

Quando comparadas as duas configurações, pode-se concluir que “flow-through” tem a vantagem de resposta mais rápida do que o “flow-by” porque este é limitado pela escala de tempo difusa (baseada no tempo que leva para os íons se espalharem do canal espaçador para os eletrodos) (LUCIANO *et al.* 2020). Sobre os parâmetros capacidade de adsorção e eficiência de carga o modelo flow-by tem vantagem sobre o flow-through, mas, esse último possui uma taxa média de adsorção de sal mais alta principalmente em tempos de ciclo curtos (REMILLARD *et al.* 2018). Os mesmos autores demonstraram que a capacidade de adsorção, a taxa média de adsorção de sal e a eficiência de carga podem ser diretamente afetadas pela diferença entre a geometria dessas células. E concluem que nas duas geometrias, seu desempenho será proporcional à cinética de adsorção/dessorção dos íons da solução, uma vez que a quantidade de água tratada em relação à água de alimentação será a maior possível. Neste processo também existe a necessidade de descarregar os eletrodos em uma solução concentrada.

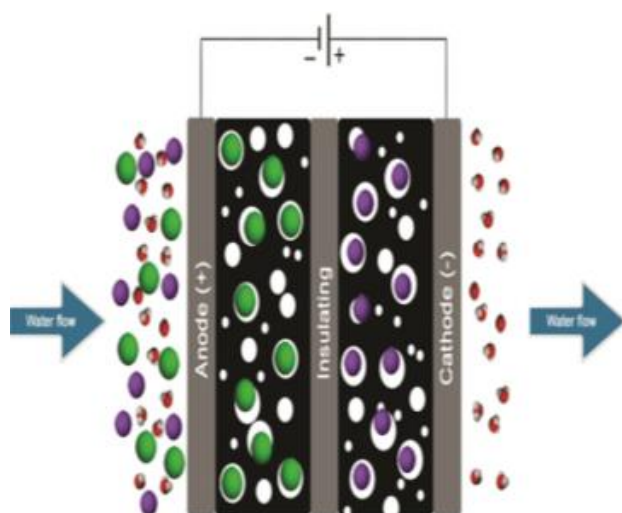


Figura 2: Esquema de geometria de célula de dessalinização de água: CDI flow-through: Fonte (LUCIANO *et al.* 2020)

Existem duas formas de realizar experimentos com essas configurações de células, o modo batelada e o sistema de solução em fluxo (BROTTO, 2017). No modo batelada o volume do reservatório de reciclagem precisa ser pequeno para medir a mudança de salinidade com precisão. Neste experimento, a salinidade medida cai de forma constante e se estabiliza em um valor final baixo. A diferença de salinidade entre a situação inicial e final pode ser multiplicada pelo volume total de água em todo o sistema para calcular a quantidade de íons removidos da água. (PORADA *et al.*, 2013). No método de passe-simples, o volume de água parte de um recipiente de armazenamento e a condutividade da água que sai da célula é medida diretamente na saída da célula, após a passagem na célula, a salinidade do efluente (medida) sobe novamente para o valor de entrada, pois os eletrodos atingiram sua capacidade de adsorção. A água do efluente é descartada ou pode ser reciclada em um reservatório.

O sistema de CDI convencional apresenta limitações em termos de energia porque os processos de adsorção e dessorção acontecem simultaneamente na dupla camada elétrica (ou seja, co-adsorção de íons produzindo baixa eficiência de dessalinização). E essas limitações levaram ao desenvolvimento da desionização capacitiva por membrana (MCDI).

Convencionalmente, as técnicas de desionização capacitiva (CDI, MCDI e deionização capacitiva de fluxo FCDI) operam por meio de um modo ou mecanismo semelhante. A principal diferença está na configuração das células.

No caso de MCDI, uma membrana de troca catiônica (CEM) e uma membrana de troca aniônica (AEM) são colocadas na frente do cátodo e ânodo, respectivamente, como mostrado na Figura 3. MCDI aumenta significativamente a eficiência do CDI, melhorando parâmetros como eficiência de carga, adsorção de íons, etc. Neste sistema o eletrodo permanece sólido e a dessalinização ocorre em duas etapas.

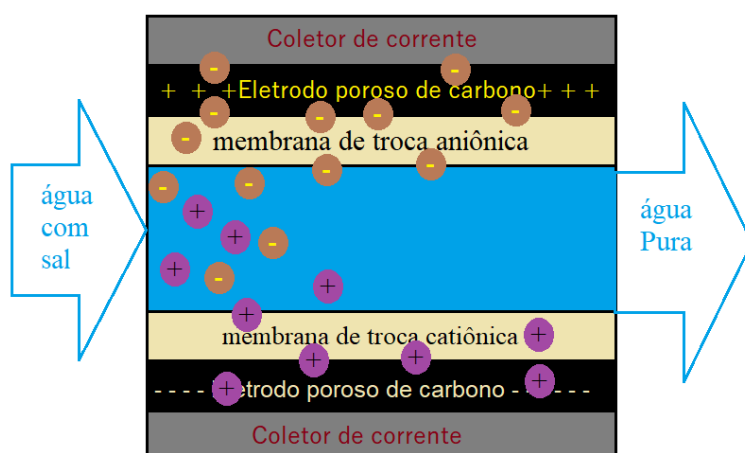


Figura 3: Representação esquemática do sistema de desionização capacitiva de membrana (MCDI). Fonte: o autor

Li *et al.* (2008) construíram um dispositivo MCDI usando nanotubos de carbono e eletrodos de nanofibras com membranas de troca iônica. Eles relataram que a remoção de sal pelo sistema MCDI foi cerca de 50% maior do que pelo sistema CDI. Os dados mostram que as eficiências de remoção de sal da célula MCDI foram aumentadas em cerca de 32,8-55,9% em comparação com a célula CDI, dependendo das condições operacionais; as eficiências atuais foram de 35,5-43,1% para a célula CDI, mas 83,9-91,3% para a célula MCDI, cerca de duas vezes a da célula CDI. Ficou evidente que a MCDI pode aumentar significativamente a eficiência da dessalinização.

Adicionar uma membrana de troca iônica ao eletrodo potencializou a capacidade de desionização da célula, mas, os eletrodos sólidos necessitam de um processo de duas etapas (adsorção dos íons e dessorção dos íons) o que diminui a eficácia do sistema, e o modo estático de operação (conforme os eletrodos são depositados e fixados em um coletor de corrente) limita a utilização da disponibilidade de poros, pois os eletrodos precisam ser regenerados quando nível de saturação é atingido. Além disso, a porosidade do material do eletrodo sólido é comprometida, pois a inclusão de um ligante (geralmente polímero fluoreto de polivinilideno – PVDF) reduz drasticamente os poros de carbono disponíveis e também afeta o comportamento eletroquímico do eletrodo. Então a fim de resolver o problema do eletrodo sólido e modo descontínuo de operação que aparentemente não pode ser superado pelo processo CDI, a exploração na área de eletrodos em fluxo contínuo levou a um novo design de célula com o nome de deionização capacitiva em fluxo (FCDI) (FOLARANMI, 2020).

O FCDI é baseado em uma pequena modificação de MCDI usando suspensão de carbono como eletrodos de fluxo. Em princípio, envolve o fluxo de eletrodo de carbono suspenso (pasta) em um caminho de fluxo esculpido em um coletor de corrente que é separado entre duas membranas de troca iônica (CEM e AEM) com água salgada passando por um espaçador (Figura 4). Basicamente, o princípio de operação é o mesmo do CDI. Quanto maior a carga de carbono (pasta), maior será a taxa de adsorção, pois a rede de interação é aumentada dentro do material ativo, promovendo assim um melhor transporte de elétrons (FOLARANMI, 2020). Conforme representado na Figura 5, a dessalinização e regeneração simultâneas no eletrodo podem ser alcançadas quando a pasta de eletrodo de carbono altamente condutora flui através de dois canais de membranas de troca iônica eletricamente isolantes, e ao sair do CDI, esta pasta pode ser regenerada misturando as correntes de pasta de carbono positivas e negativas, o que levará a uma descarga de partículas e produção de salmoura. A saturação das partículas de carbono, que era um fator limitante para os sistemas CDI, “flow-by” e “flow-through”, pode ser controlada no FCDI controlando a taxa de fluxo do eletrodo e o tamanho do canal disponível para o fluxo do eletrodo.

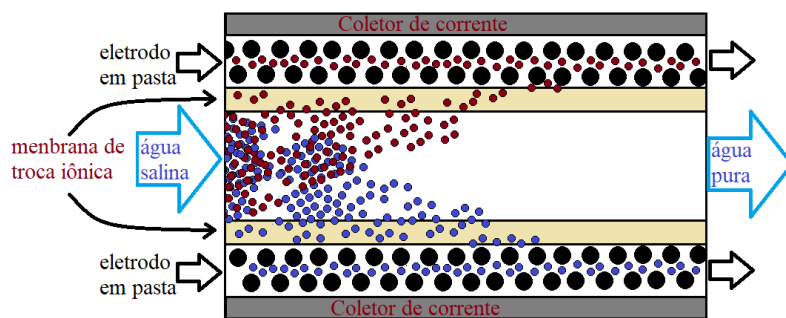


Figura 4: Representação esquemática do sistema de deionização capacitiva em fluxo (FCDI). Fonte: o autor

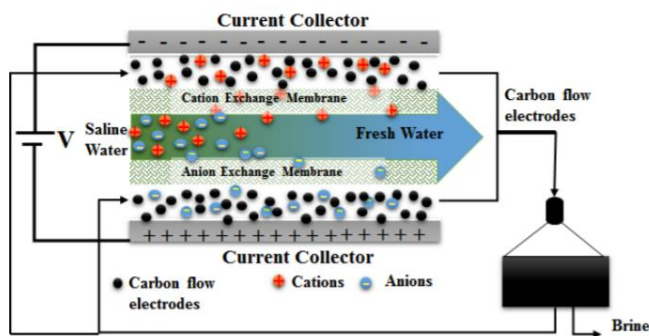


Figura 5: Sistema completo de CDI com eletrodo em fluxo (FE). Fonte: OLADUNNI (2018).

Outro problema apresentado pela CDI convencional ocorre por mudanças químicas na superfície do material por meio da oxidação dos eletrodos de carbono em uma solução aquosa. A fim de melhorar a estabilidade química dos eletrodos, Gao *et al.* (2015) desenvolveram um novo sistema CDI usando um ânodo com cargas superficiais líquidas negativas e um cátodo com cargas superficiais líquidas positivas. Como resultado, a separação de sal neste sistema é obtida de uma maneira oposta ao sistema CDI convencional. Por exemplo, quando o sistema é carregado usando uma fonte de energia, cátions e ânions são desorvidos no ânodo e cátodo, respectivamente. Este sistema é denominado sistema de deionização capacitiva invertida (i-CDI). Esse sistema invertido de trabalho pode ser alcançado usando um cátodo com carga superficial positiva (por exemplo, tecido de carbono ativado (Pristine SpectraCarb – SC) alterado com etilenodiamina (P-SC)) e um ânodo com carga superficial negativa (por exemplo, SC alterado com ácido nítrico (N-SC)) (GAO *et al.* 2016). A janela de tensão de trabalho do i-CDI é regulada pela diferença de potencial entre o potencial de carga zero (E_{PZC}) do cátodo e do ânodo. Portanto, para ampliar essa diferença de potencial e aumentar a capacidade de adsorção de sal, o cátodo precisa de um E_{PZC} mais negativo, enquanto o ânodo precisa de um E_{PZC} mais positivo.

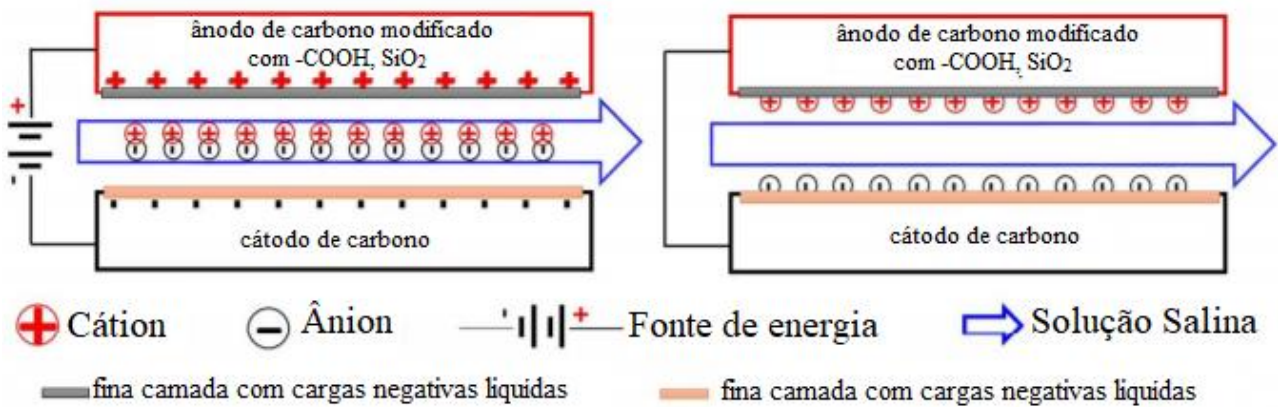


Figura 6: deionização capacitiva invertida (i-CDI). Fonte (GAO *et al.* (2015) adaptado).

Outra técnica de dessalinização inovadora é um processo de dessalinização baseado em bateria, no qual os eletrodos são compostos de materiais de bateria. Essa bateria de dessalinização opera de maneira semelhante às técnicas capacitivas de dessalinização, mas em vez de armazenar carga na dupla camada elétrica (construída na superfície do eletrodo), ela é mantida nas ligações químicas (volume do material do eletrodo) (PASTA *et al.* 2012).

Os eletrodos da bateria oferecem maior capacidade específica e menor autodescarga do que os eletrodos capacitivos. Esta bateria de dessalinização consiste em um eletrodo de inserção de sódio catiônico e um eletrodo aniônico de captura de cloro. Pasta *et al.* (2012) explicam que em um processo de carga/descarga de quatro etapas permite que esses eletrodos separem a água do mar em fluxos de água doce e salmoura esquema demonstrado na Figura 7. Embora o sistema tenha apresentado alta eficiência e capacidade de dessalinização, a taxa de desempenho de seu processo de dessalinização é mais lenta do que os sistemas CDI atuais. Espera-se que este método tenha uma alta capacidade de dessalinização e seletividade de íons porque os próprios materiais da bateria têm uma alta capacidade específica e uma estrutura única.

A exemplo da possibilidade de seletividade deste sistema de dessalinização Zhao *et al.* (2020) desenvolveram uma bateria de dessalinização com a finalidade de remover Lítio da água do mar. Em seu trabalho foi desenvolvido um material de cátodo de $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (LNCN) com uma fina camada de gaze de grafeno modificado com Ni, e obtiveram um bom desempenho no processo de extração de lítio em salmoura simulada com 93% de aproveitamento. Pasta *et al.* (2012) também apontam uma seletividade ampla para vários cátions além do Na^+ , demonstrando que os cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} e o K^+ também se inseriram no eletrodo de NMO. Como consequência disso, observou-se que os cátions de cálcio, magnésio e sódio também são removidos da água do mar, enquanto o potássio é removido em menor proporção.

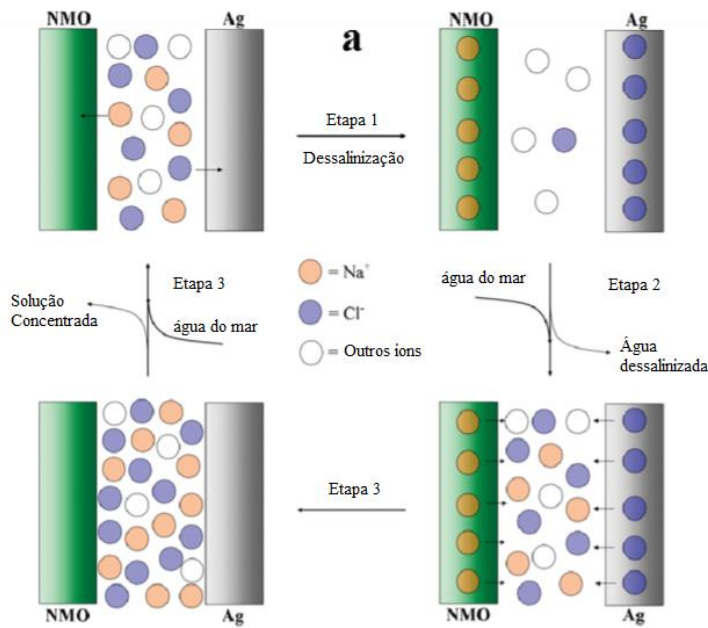


Figura 7: Representação esquemática do princípio de funcionamento por trás de um ciclo completo da bateria de dessalinização, mostrando como a extração de sais pode ser realizada: etapa 1, dessalinização; etapa 2, remoção da água dessalinizada e entrada de água de salmoura; etapa 3, descarga de Na^+ e Cl^- na água de salmoura; passo 4, troque por água do mar nova. Fonte: PASTA, 2012 adaptado.

Lee (2014) propôs um novo método para dessalinizar água combinando CDI e sistemas de bateria para aumentar o desempenho de dessalinização de técnicas capacitivas, o qual ele denominou como “deionização capacitiva híbrida (HCDI)”, que consiste em um sistema assimétrico que contém um eletrodo de óxido de manganês de sódio ($\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ apresentado com a sigla NMO), uma membrana de troca aniônica e um eletrodo de carbono poroso. Durante o processo de dessalinização, os íons de sódio são mantidos pela reação química no eletrodo NMO, enquanto os íons cloreto são mantidos na DCE formada na superfície do eletrodo de carbono poroso. O modelo de funcionamento deste sistema pode ser visto na Figura 8:

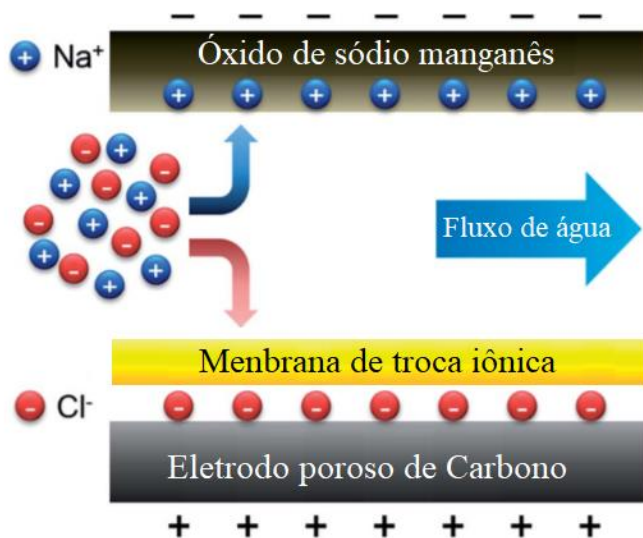


Figura 8: Diagrama esquemático de dessalinização via HCDI. Fonte LEE, 2014, adaptado.

Uma última configuração de célula analisada nesta revisão da literatura consiste em um projeto que emprega eletrodos em forma de fios em barra de carbono móveis, evitando assim a produção sequencial de água doce e concentrada em um mesmo dispositivo por diferentes períodos de tempo, como na maioria das configurações, evitando a necessidade de reverter a direção do fluxo de água (PORADA, 2013), neste modelo, como o eletrodo é móvel utiliza-se um sistema de desionização por batelada, onde os eletrodos são mergulhados em um recipiente com água salina, e após a adsorção são “movidos” para outro recipiente com a salmoura de descarte. Após a liberação do sal, o procedimento pode ser repetido; assim, duas correntes contínuas são obtidas, uma em que a água de alimentação é constantemente convertida em água doce e outra em que a água de alimentação está continuamente se tornando mais salina. Para aumentar a adsorção de sal neste sistema pode-se revestir as hastes de eletrodos com membranas de troca iônica (IEMs) na camada de carbono.

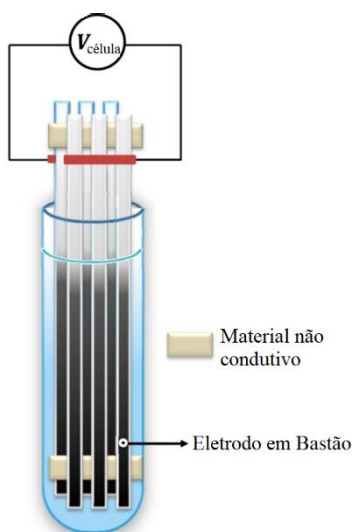


Figura 9: A célula consiste em três pares de eletrodos de carbono poroso. Os íons são adsorvidos da solução ao aplicar uma voltagem entre pares de eletrodos. (MUBITA, 2018), adaptado.

4 DISCUSSÃO

Nota-se que os avanços em células de desionização capacitiva são aprimoramentos do modelo mais simples o CDI “flow-by”, que apesar da simplicidade e limitações não pode ser descartado pois ainda opera em baixas tensões e possui um baixo valor de materiais para aplicação o que supera algumas de suas limitações. Outros modelos desenvolvidos a partir da CDI apresentam em sua maioria aprimoramentos em relação a tempo de operação, quantidade de sais adsorvidos ou seletividade de íons. Entre os modelos CDI “flow-by” e “flow-through” a mudança ocorre apenas na forma que a água flui através dos eletrodos, o que já permite uma mudança significativa no processo de dessalinização, os dois modelos possuem vantagens e desvantagens que devem ser analisadas para condições específicas, demonstradas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Relação vantagens e desvantagens de CDI “flow-by” e “flow-through”.

MODELO DE CÉLULA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
CDI FLOW-BY	<p>Eletrodos fáceis de projetar, e de baixo custo.</p> <p>A recuperação de energia é alta.</p> <p>Simplicidade no projeto de célula.</p> <p>Projeto de baixo custo.</p>	<p>A distância entre os eletrodos é baixa, que diminui o fluxo de água.</p> <p>Os tempos de dessalinização é longo devido a cinética do processo ser baixa.</p>
CDI FLOW-THROUGH	<p>A taxa média de adsorção de sal é alta.</p> <p>Alta capacidade máxima de adsorção de sal.</p> <p>O fluxo de água possui uma alta taxa devido à baixa resistência fluídica dos eletrodos.</p>	<p>O custo do projeto é alto devido aos eletrodos porosos.</p> <p>O design da célula é mais complicado de se produzir.</p>

As vantagens de dessalinização do modelo CDI flow-through são bem atraentes, apesar do aumento no custo de projetos do tipo. Brotto (2017) apresenta em seu trabalho um modelo que une simplicidade de projeto e baixo custo, usando uma palmeira chamada de *ratam* que possui “canais” em seu interior como um eletrodo, essa característica facilitou o uso do material que após a pirolise, comportou-se como material condutor e a montagem da célula foi feita em tudo de PVC. Apesar de no seu artigo ela não comentar sobre a nomenclatura da célula, com uma análise visual do esquema apresentado nota-se que a disposição dos eletrodos respeita o esquema Flow-through com eletrodos posicionados perpendicularmente ao fluxo de água.

Os demais modelos de CDI seguem o esquema de fluxo do CDI Flow-by, com aprimoramentos que seguiram uma ordem. Como o modelo de CDI possui problemas como a co-adsorção de íons, ou a adsorção de íons durante o processo de descarga, o modelo MCDI trouxe uma inovação ao aplicar uma membrana de troca iônica na superfície do eletrodo, o que potencializou o processo de dessalinização. O MCDI aumenta significativamente a eficiência do CDI, melhorando parâmetros como eficiência de carga, adsorção de íons, etc. No entanto, a seletividade, que está ligada ao material, fica comprometida. Porém alguns autores relatam a utilização da técnica para remoção de outros tipos de íons da água, neste sentido o CDI e MCDI comprovou a capacidade de remover vários tipos de poluentes iônicos, incluindo metais pesados (TANG *et al.* 2019). Tang *et al.* (2017) usou MCDI para remoção de sulfato. Pan *et al.* (2018) investigaram a remoção de flúor da água. Temos também o MCDI sendo usado na remoção seletiva de nitrato (KIM, 2013) e lítio (RYU, 2015).

O FCDI representa um aprimoramento da CDI que foi facilitado pelo implemento da membrana de troca iônica nos eletrodos, o que possibilitou que os eletrodos fossem fluidos. Esse modelo é muito promissor, já que incrementa um avanço significativo na cinética da dessalinização, uma vez que, os processos de adsorção e dessorção de íons dos modelos CDI e MCDI não são necessários no FCDI. Neste modelo o sistema de testes pode ser batelada ou passe simples, mas os reservatórios onde a água é dessalinizada, e o da salmoura são usados simultaneamente, pois os eletrodos também estão em um fluxo que passa pela estação de tratamento da água salina, retira os íons e os “carrega” até a água de descarte e “solta” os íons adsorvidos. Esse modelo resolve um dos grandes problemas da CDI que era o modo estático de operação, tornando o sistema mais eficiente. Com base no fluxo contínuo de eletrodos de carbono fluido, esse modelo exibe uma excelente eficiência de dessalinização em uma solução de NaCl de alta concentração atribuída à capacidade infinita de adsorção de íons do eletrodo de fluxo em comparação com a capacidade limitada do eletrodo estático usado no modelo convencional (ROMMERSKIRCHEN. 2018). O processo de dessalinização pode ocorrer simplesmente misturando as pastas de carbono positivas e negativas seguidas pela separação do carbono da água por sedimentação como demonstrado por Jeon *et al.* (2013, 2014). Estudos relacionados ao FCDI indicaram que a concentração de NaCl no efluente diminuiria rapidamente e então atingiria um platô (Jeon *et al.*, 2013). Em contraste, quando uma célula CDI convencional é usada, a concentração de NaCl no efluente diminuiria rapidamente e, em seguida, aumentaria e finalmente retornaria ao seu valor original conforme a adsorção de íons nos eletrodos fixos atinge o equilíbrio.

O modelo de célula de FCDI atraiu o interesse de muitos pesquisadores, e existem diversos estudos que visam melhorar o desempenho do FCDI e alcançar um sistema FCDI de baixo custo. Das geometrias apresentadas talvez essa seja uma das mais promissoras, devido a sua eficiência na dessalinização, que em alguns artigos mostram um baixo desempenho em adsorção de sais, mas devido a cinética de operação faz com que a longo prazo essa baixa capacidade de adsorver sais seja superada como explica Folaranmi (2020). Em termos de eficiência de carga o eletrodo sólido é mais vantajoso, pois há uma alta transferência de corrente pelo coletor de corrente para o eletrodo imobilizado, ao contrário da forma de pasta. Na verdade, a carga é lentamente transferida para a pasta fluida de carbono devido ao componente principal limitante da pasta (H_2O). Outro benefício deste modelo é que ao contrário dos eletrodos sólidos, o modelo fluido não sofre com a corrosão permitindo seu uso por longos períodos de tempo, e como não há a necessidade de fixar o eletrodo em uma placa, também não há perdas de porosidade do eletrodo e condução elétrica, pois, além de adicionar massa morta, a presença de ligante de polímero também pode bloquear uma grande quantidade de volume

de poro das partículas de carbono ativo como explica Tang *et al.* (2019). Algumas comparações de vantagens e desvantagens do uso de CDI e MCDI e FCDI são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Tabela 1: Relação vantagens e desvantagens de CDI, MCDI e FCDI

MODELO DE CÉLULA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
CDI	<p>Fácil de configurar.</p> <p>Baixa resistência.</p> <p>Baixo custo de operação e montagem.</p>	<p>Co-adsorção de íons.</p> <p>Baixa eficiência de carga.</p> <p>Baixa seletividade.</p> <p>Eletrodos são fixados em estado sólido, diminuindo a superfície para adsorção de íons.</p> <p>Processo de adsorção/dessorção em duas etapas</p>
MCDI	<p>Cinética Aprimorada.</p> <p>Alta eficiência de carga.</p> <p>Co-adsorção de íons superada.</p> <p>Pode obter seletividade de íons devido a presença da membrana.</p>	<p>Alta resistência</p> <p>Alta demanda de energia</p> <p>Eletrodos são fixados em estado sólido, diminuindo a superfície para adsorção de íons.</p> <p>Processo de adsorção/dessorção em duas etapas</p>
FCDI	<p>Livre de incrustações, portanto, a adsorção de íons é melhorada.</p> <p>A capacitância é aprimorada conforme as partículas de carbono não carregadas são continuamente alimentadas na célula de carga.</p> <p>Permite a adsorção de íons contínua ou infinita.</p> <p>Aplicável para dessalinização de água do mar</p> <p>Adsorção e dessorção de íons simultânea, ou seja, uma única etapa.</p>	<p>Baixa transferência de carga</p> <p>Baixa vazão da solução de alimentação.</p>

Fazendo uma nova comparação desta vez com o modelo denominado desionização capacitiva invertida (i-CDI), temos um funcionamento de célula que funciona como o próprio nome diz, de forma invertida ao modelo convencional de CDI, neste caso, temos a adsorção de sais ocorrendo devido a presença de cargas fixas na superfície do eletrodo de forma espontânea e quando é aplicado uma voltagem ao eletrodo ocorre a dessorção dos sais. Gao (2015) explica que a dessalinização em um sistema i-CDI é obtida principalmente por uma DCE que é formado espontaneamente em uma superfície quimicamente modificada de um eletrodo de carbono sem uma fonte de energia externa. O método CDI quando utilizado por longos períodos apresenta uma oxidação em eletrodos de carbono, Gao (2014) e Bouhadana (2011) relatam esse fenômeno em seus artigos com o emprego de materiais de carbono usados em eletrodos, isso implica na necessidade de desenvolver materiais de eletrodos que sejam resistentes à oxidação.

Em seu artigo Gao (2015) explica que durante uma operação de longo prazo analisando os dois modelos, sob as mesmas condições analíticas, quando comparado o desempenho no estágio inicial a separação de sal usando o i-CDI foi notadamente bem mantida em contraste com o CDI que mostrou picos de repulsão (dessorção) no início de cada etapa de adsorção, que evidenciou a degradação da separação de sal. Outra análise, quanto ao gasto energético mostrou que a energia necessária, no processo de separação geral, é menor no modo invertido. A melhoria na eficiência de carga do sistema i-CDI é atribuída ao uso de uma nova janela de tensão de trabalho, evitando interferência com as E_{PZC} de cada eletrodo. Além disso, o comportamento invertido é devido ao uso de eletrodos com carga superficial diferente. Portanto, a adsorção de íons é principalmente devido à força eletrostática nativa gerada por um DCE formado espontaneamente em uma superfície quimicamente modificada de um eletrodo de carbono. No entanto, a dessorção de íons requer uma fonte de alimentação externa para o sistema i-CDI. Um outro dado importante que pode ser obtido pela análise do trabalho de Gao (2015) é que o i-CDI operou por mais de 600 horas sem perder a capacidade de separação de sal, em detrimento a apenas 100 horas de operação do modo de operação CDI, mostrando um aumento de 530% na vida útil da célula.

O i-CDI é um modelo muito promissor, mas em comparação ao FCDI ainda apresenta um dos maiores problemas que se arrasta desde o CDI convencional, a baixa cinética de operação. O modelo inova no quesito tempo de vida do eletrodo, mas, em um processo de dessalinização real, temos ainda a necessidade de um processo em duas etapas. Em uma comparação com o FCDI o i-CDI não se torna um grande avanço, já que, se os eletrodos estão em fluxo, não temos a oxidação do eletrodo, e a cinética da reação será maior. Agora em comparação ao consumo energético o FCDI é menos interessante já que, para manter o eletrodo em fluxo há um gasto energético a ser considerado. Mas por ser um sistema mais eficiente, talvez esse gasto energético se compense a longo prazo.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens CDI comparado a i-CDI.

MODELO DE CÉLULA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
CDI	Fácil aplicação. Eletrodos simples. Baixo custo construção.	Baixa cinética de operação. Tempo de vida-útil dos eletrodos reduzido por oxidação.
I-CDI	Aumento substancial do tempo de vida-útil dos eletrodos. Baixo custo de operação. Maior produção de água dessalinizada (levando em consideração a sua vida-útil).	Baixa cinética de operação. Eletrodos mais complexos. Maior custo de construção.

Enquanto até então estudava-se processos de dessalinização de forma capacitiva, ou seja, sem reação faradaicas, temos um modelo que utiliza reações químicas para retirar íons de soluções, a chamada bateria de dessalinização, neste método temos eletrodos com materiais de bateria. Esta bateria de dessalinização opera de maneira semelhante às técnicas capacitivas de dessalinização, mas em vez de armazenar carga na dupla camada elétrica (construída na superfície do eletrodo), a carga é mantida nas ligações químicas (volume do material do eletrodo). Os eletrodos da bateria oferecem maior capacidade específica e menor autodescarga do que os eletrodos capacitivos (PASTA, 2012). Esse processo pode ser usado para dessalinização de água com altas concentrações de sal, e o processo de adsorção e dessorção ocorre de forma semelhante ao i-CDI, com a adsorção ocorrendo de forma espontânea e a dessorção quando aplicada uma tensão aos eletrodos, esse tipo de célula foge um pouco escopo deste trabalho, já que a ênfase é em processos capacitivos, mas, juntando a bateria de dessalinização com o CDI, surge o CDI híbrido (HCDI), um sistema assimétrico com $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, e uma membrana de troca aniônica sobre um eletrodo de carbono poroso.

No trabalho de Lee (2014) esse sistema de dessalinização obteve uma capacidade de dessalinização alta em comparação ao método CDI com o dobro de performance, e capacidade de operação em águas salinas. E conclui que esta célula melhora o desempenho de dessalinização. Pasta (2012) mostra também a capacidade de seletividade de íons no sistema de bateria de dessalinização, o que permite o uso para retirar íons específicos, aumentando a abrangência de aplicação das técnicas não somente para dessalinização, mas para despoluição de águas contaminadas com metais pesados por exemplo.

Tabela 4: Comparação vantagens e desvantagens CDI, bateria de dessalinização e HCDI.

MODELO DE CÉLULA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
------------------	-----------	--------------

CDI	Baixo custo de implementação. Eletrodos simples.	Baixa seletividade de íons. Baixo poder de dessalinização. Baixa cinética de operação
BATERIA DE DESSALINIZAÇÃO	Possibilidade de seletividade de íons. Alto poder de dessalinização. Não envolve carga no processo de adsorção de íons. Menor custo de operação.	Necessidade de controle dos eletrodos para não contaminar o efluente. Baixa cinética de operação. Eletrodos complexos. Alto custo de construção.
HCDI	Possibilidade de seletividade de íons. Melhora no processo de deionização capacitiva Elevada eficiência de dessalinização.	Necessidade de controle do eletrodo para não contaminar o efluente. Baixa cinética de operação. Eletrodos complexos. Alto custo de construção.

A superfície de contato é um dos fatores que favorece a cinética de uma reação, e esse último modelo discutido melhora bastante esse critério, a célula CDI de fio, ou bastonetes, esse modelo de célula pode ser usado em duas etapas, mas com uma cinética um pouco maior que o modelo de CDI convencional, já que, pode-se implantar um sistema móvel a célula, que permita sua movimentação para água a ser tratada, e após a adsorção dos sais, para a água de salmoura. Esse sistema pode ser aprimorado com o implemento de uma membrana de troca iônica, como Porada (2012) menciona em seu artigo, onde também aponta que por necessitar de baixas tensões de corrente contínua, pode ser utilizado junto a painéis solares diretamente para produzir essas tensões. Modelos de comparação deste modelo são escassos na literatura, sendo apontado apenas como um modelo a ser usado para estudos de eletrodos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de dessalinização por desionização capacitiva está cada vez mais eficiente conforme estudos de aplicações de células e desenvolvimento de eletrodos são produzidos. Sua capacidade de dessalinização é, sem dúvida, muito promissora e diante das opções, sempre vai ter uma que atende requisitos específicos de dessalinização. Os modelos de células mostrados neste artigo apresentam vantagens e desvantagens que devem ser considerados em suas aplicações, mas, vale salientar que as possíveis limitações de algum modelo, não é um fator determinante para que esse seja desconsiderado para o uso. As desvantagens que os modelos apresentam são apenas um parâmetro a ser seguido para um uso específico, que deve ser considerado de acordo com a demanda

e a qualidade do efluente que será tratado. Para locais de tratamento de água com baixa salobridade, sistemas como CDI “flow-by”, flow-through ou até mesmo o CDI de bastonetes – sendo esse último com a melhor cinética de operação – atendem a demanda de dessalinização, desde que não ocorra a necessidade de uma produção em larga escala. Para produções em larga escala, o sistema mais recomendado é o sistema FCDI, que comparado aos outros modelos é de longe o mais eficiente em termos de cinética de operação. Por ser um modelo mais complexo, sua aplicação demanda mais planejamento e um sistema de operação complicado. E os custos de operação do FCDI provavelmente serão elevados, devido a necessidade de manter o eletrodo em fluxo constante, mas como mencionado no tópico discursão, esse custo a mais de operação comparado a CDI tem o retorno na produção em quantidade superior de água potável. Para usos específicos em efluentes de maior salubridade, células de MCDI, i-CDI são opções promissoras, essas células não possuem uma boa cinética de operação, e apresentam alto custo de implementação e operação, mas por sua capacidade de dessalinização elevada e o tempo de vida-útil de utilização das células são características que as tornam uma boa escolha nesses casos. No modelo HCDI o seu alto poder de dessalinização permite a aplicação em água de alta concentração de sais como a água do mar. Agora em caso de contaminações específicas de águas provenientes de aquíferos ou não, por exemplo metais pesados, ou íons específicos como NH_3^+ por exemplo, a HCDI também é indicada. Para tal aplicação, utiliza-se membranas específicas na HCDI, que promove uma seletividade de íons nas células de desionização para aplicação em condições específicas de descontaminação de efluentes.

Agora para estudos futuros, que espero que seja evocado a partir da leitura deste artigo, o modelo de célula CDI de bastonetes, pode ser promissor se incluirmos em sua estrutura dois outros métodos de aplicação de célula. E aqui é proposto um modelo teórico, neste modelo a água fluiria através dos eletrodos, em formato de bastonetes, como no modelo “Flow-through”, os eletrodos seriam revestidos com a membrana de troca iônica e estariam em fluxo. Neste modelo teórico, sua aplicação e montagem provavelmente teria custo mais elevado, mas seus benefícios em comparação a cinética de operação e poder de dessalinização provavelmente superariam os custos. Neste modelo, o fluxo de água a ser dessalinizada passaria através dos eletrodos de forma perpendicular e a agitação causada pelo impacto da água com os eletrodos aumentaria cinética de absorção de sal, e como os eletrodos estariam em fluxo os íons retirados seriam “carregados” pelos eletrodos para um reservatório secundário com a salmoura para dessorção. Logicamente um estudo experimental seria necessário para descobrir a viabilidade do projeto e se sua aplicação teria os resultados esperados.

6 REFERÊNCIAS

- BOUHADANA, Yaniv et al. Capacitive deionization of NaCl solutions at non-steady-state conditions: inversion functionality of the carbon electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 33, p. 16567-16573, 2011.
- BROTTO, Jaqueline de Oliveira. **Eletrodos Biomórficos Para Dessalinização Empregados na Deionização Capacitiva**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA n.357**, de 17 de março de 2005. Brasília.
- DÍAZ, P. et al. Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions. **Desalination**, v. 344, p. 396-401, 2014.
- DŁUGOŁĘCKI, Piotr; VAN DER WAL, Albert. Energy recovery in membrane capacitive deionization. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 9, p. 4904-4910, 2013.
- FOLARANMI, G., BECHELANY, M., SISTAT, P., CRETIN, M., & ZAVISKA, F. **Rumo a técnicas de dessalinização eletroquímica de água: uma revisão sobre deionização capacitiva, desionização capacitiva de membrana e desionização capacitiva de fluxo**. *Membranes*, 10 (5), 96. doi: 10.3390 / membranes10050096, 2020
- GAO, Xin *et al.* Dependence of the capacitive deionization performance on potential of zero charge shifting of carbon xerogel electrodes during long-term operation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. E159, 2014.
- GAO, Xin *et al.* Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption–desorption behavior. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 897-909, 2015.
- GAO, Xin. *et al.* Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization. **Water research**, v. 92, p. 275-282, 2016.
- HAN, Linchen; KARTHIKEYAN, K. G.; GREGORY, Kelvin B. Energy consumption and recovery in capacitive deionization using nanoporous activated carbon electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 12, p. E282, 2015.
- HUANG, Shu-Yun; FAN, Chen-Shiuan; HOU, Chia-Hung. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of hazardous materials*, v. 278, p. 8-15, 2014.
- JIA, Baoping; ZHANG, Wei. Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review. **Nanoscale research letters**, v. 11, n. 1, p. 64, 2016.
- JEON, Sung-il et al. Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1471-1475, 2013.
- JEON, Sung-il et al. Ion storage and energy recovery of a flow-electrode capacitive deionization process. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 18, p. 6378-6383, 2014.
- KIM, Yu-Jin; KIM, Jin-Hyun; CHOI, Jae-Hwan. Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI). **Journal of membrane science**, v. 429, p. 52-57, 2013.
- Li H, Gao Y, Pan L, Zhang Y, Chen Y, Sun Z. **Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes**. *Water Res*, 2008
- LEE, Jaehan et al. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 11, p. 3683-3689, 2014.

- M.D. Andelman, Charge barrier flow-through capacitor, Can. Patent CA 2444390 (2002).
- MUBITA, T. M. et al. Capacitive deionization with wire-shaped electrodes. **Electrochimica acta**, v. 270, p. 165-173, 2018.
- OLADUNNI, Jimoh et al. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice. *Separation and Purification Technology*, v. 207, p. 291-320, 2018.
- PAN, Jiefeng et al. Fluoride removal from water by membrane capacitive deionization with a monovalent anion selective membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 20, p. 7048-7053, 2018.
- PASTA, Mauro et al. A desalination battery. **Nano letters**, v. 12, n. 2, p. 839-843, 2012.
- PORADA, S. et al. Water desalination with wires. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 12, p. 1613-1618, 2012.
- PORADA, S. et al. **Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization**. *Progress in Materials Science* 58, p. 1388-1442, 2013.
- QU, Yatian et al. Energy consumption analysis of constant voltage and constant current operations in capacitive deionization. **Desalination**, v. 400, p. 18-24, 2016.
- REMILLARD, E. Marielle et al. A direct comparison of flow-by and flow-through capacitive deionization. *Desalination*, v. 444, p. 169-177, 2018.
- ROMMERSKIRCHEN, Alexandra et al. Modeling continuous flow-electrode capacitive deionization processes with ion-exchange membranes. **Journal of membrane science**, v. 546, p. 188-196, 2018.
- RUOTOLO, LAM; TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. Deionização capacitiva para dessalinização de água. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**. 2015.
- RYU, Taegong et al. Lithium recovery system using electrostatic field assistance. **Hydrometallurgy**, v. 151, p. 78-83, 2015.
- TANG, Wangwang et al. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. **Water research**, v. 150, p. 225-251, 2019.
- TANG, Wangwang et al. Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI). **Water research**, v. 121, p. 302-310, 2017.
- TORRI, Júlia Betina. Dessalinização de água salobra e/ou salgada: métodos, custos e aplicações. Trabalho de Diplomação em engenharia química, Porto Alegre, 2015.
- YOUNOS, Tamim; TULOU, Kimberly E. Overview of desalination techniques. **Journal of Contemporary Water Research & Education**, v. 132, n. 1, p. 3-10, 2005.
- ZHAO, Xiaoyu et al. Lithium extraction from brine in an ionic selective desalination battery. **Desalination**, v. 481, p. 114360, 2020.
- ZORNITTA, Rafael Linzmeyer et al. Dessalinização usando tecnologia de desionização capacitiva. São Carlos, 2015.