



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA**

The logo for the Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) consists of the letters 'LEEq' in a bold, blue, sans-serif font. The letters are set against a background of several diagonal, light blue lines that create a sense of motion or energy.

**INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA E LIGA CATÓDICA SOBRE O
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA
ELETRÓLISE DA SALMOURA**

KALINE MELO DE SOUTO VIANA

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2005

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Engenharia Eletroquímica

Kaline Melo de Souto Viana

**Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir
da eletrólise da salmoura**

Dissertação de Mestrado

Campina Grande – PB
Agosto de 2005

Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura

Kaline Melo de Souto Viana

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande – PB

Agosto de 2005

**Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir
da eletrólise da salmoura**

Kaline Melo de Souto Viana

Esta dissertação foi avaliada segundo as normas do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande, 31 de Agosto de 2005.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Eudésio O. Vilar, Dr.

Orientador, UFCG.



Eliane B. Cavalcanti, Dra.

Examinadora Interna, UFCG.



Profa. Flora Nelly Bravo De Nahui, Dra.

Examinadora Externa, UFCG.



Edvaldo Monte A. Filho

Examinador Externo, BRASKEM S/A UCS - AL

Dedico

Aos meus pais, Zacarias e Diana; à minha irmã Karla, ao meu esposo César Henrique, à minha amada filhinha Ingrid Nilza, aos meus avós Severino e Nilza (*in memoriam*) e à minha tia Ana Cristina, o meu eterno agradecimento, pelo apoio e incentivo de vida.

Agradecimentos

Ao meu Senhor Jesus Cristo, primeiramente por ter me dado a vida, pelo amor e proteção incondicional, pela esperança de ter sempre um dia melhor e pelo encorajamento de buscar o aprimoramento.

Ao meu orientador Eudésio Vilar, que contribuiu de maneira significativa na minha formação profissional.

Aos meus colegas de trabalho do laboratório de Engenharia Eletroquímica, em especial a Ilza, Izabelle e Fernando pelas contribuições diretas na realização deste trabalho.

À minha amiga Adriana pelas horas de descontração, apoio e incentivo.

À professora Flora Nelly Bravo de Nahui, pela sua contribuição.

À pesquisadora Eliane Bezerra Cavalcanti pela sua contribuição.

À Braskem pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho e não tenham sido aqui citadas.

RESUMO

Para o estudo da influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura, foi utilizada uma célula eletroquímica em escala de bancada para produção de cloro-soda pelo processo à diafragma. O objetivo geral foi investigar a influência da liga/geometria catódica (placas perfuradas e telas) denominadas comercialmente por: SAE 1020 e SAF 2205 no desprendimento do hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura. Foram investigados os seguintes parâmetros: distribuição média de potencial catódico, potencial de célula, consumo energético, eficiência de corrente e energia, teores de cloretos e cloratos, com o objetivo de correlacionar os dados obtidos com a morfologia geométrica dos eletrodos estudados e em função disto, identificar vantagens e desvantagens (dentre os materiais estudados) para as geometrias e ligas para o processo de produção eletrolítica de soda-cloro. As condições operacionais foram: diafragma de amianto e polímero, alimentação contínua de uma salmoura ácida (ph entre 4,0 e 4,5) de concentração de 320 g/L, densidade de corrente variando de 0,75 a 3,28 KA/m² (cátodo placa perfurada) e de 0,75 a 1,74 KA/m² (cátodo tela), tempo de polarização de aproximadamente 3,5 horas (cátodo placa perfurada) e de aproximadamente 2,15 horas (cátodo tela) com um tempo total de operação da célula eletrolítica na intensidade de corrente de 13,1A de aproximadamente 28 horas, até atingir a concentração de 12% de NaOH (de acordo com os parâmetros industriais). Para a investigação da distribuição do potencial catódico, foram utilizados 17 eletrodos de referência localizados em pontos estratégicos, tomando como referência à altura (H= 80 mm) e largura (L= 70 mm) da janela catódica. Para representação dos resultados, os valores medidos em cada uma dos eletrodos de referência foram adimensionalizados através da razão X_i/L e Y_i/H (I= 1,2...17). As medidas experimentais de potencial foram tomadas em relação a um eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH, (1,0 M).

ABSTRACT

The influence of geometry and cathodic alloy on the detachment of hydrogen from the electrolysis from brine electrolysis was studied using a bench scale electrochemical cell for the production of soda-chlorine by the diaphragm process. The general objective was to investigate the influence of the cathodic alloy/geometry (perforated plates and meshes) called commercially for: SAE 1020 and SAF 2205 on the detachment of hydrogen from brine electrolysis. The following parameters had been investigated: average cathodic potential distribution, potential cell, energy consumption, current and energy efficiency, chloride and chlorates concentration, with the aim to correlate the obtained data with the geometric morphology of the studied electrodes and in function of this, to identify the advantages and disadvantages (amongst the studied materials) to choose the best geometry and alloys for the process of electrolytic production of soda-chlorine. The operational conditions had been: diaphragm of asbestos and polymer, continuous feeding of an acid pickling brine (pH between 4,0 and 4,5) from 320g/L concentration, current density varying from 0,75 to 3,28 KA/m² (cathode perforated plate) and from 0,75 to 1,74 KA/m² (cathode mesh), time of polarization of approximately 3,5 hours (cathode perforated plate) and of approximately 2,15 hours (cathode mesh) with a total time of operation of the electrolytic cell in the current intensity of 13,1A of approximately 28 hours, until reaching the concentration of 12% of NaOH (in accordance with the industrial parameters). For the investigation of the cathodic potential distribution, 17 reference electrodes located at strategic points had been used, taking as reference the height (H = 80 mm) and width (L = 70 mm) of the cathodic window. For representation of the results, the values measured in each one of the reference electrodes had been dimensionless through the ratio X_i/L and Y_i/H (I = 1,2... 17). The experimental measures of potential had been taken in relation to a reference electrode of Hg/HgO/NaOH, (1,0 M).

SUMÁRIO

Capítulo I – Abordagem do Problema.....	1
I.1. Introdução.....	1
I.2. Objetivos.....	2
I.2.1. Objetivo Geral.....	2
I.2.2. Objetivos Específicos.....	2
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	3
II.1. Histórico.....	3
II.2. O Processo Eletroquímico.....	4
II.2.1. O Processo de Eletrólise.....	4
II.2.2. Renovação dos Diafragmas.....	6
II.2.3. Variáveis das Condições de Processo.....	7
II.2.3.1. Amperagem.....	7
II.2.3.2. Salmoura.....	7
II.3. Distribuição de Corrente.....	9
II.3.1. Distribuição de Corrente Primária.....	9
II.4. Distribuição de Potencial.....	10
II.5. A Influência da Geometria.....	11
II.6. A Influência do Material Utilizado.....	14
II.7. Desprendimento de Bolhas de Hidrogênio.....	15
II.7.1. Reação de Formação de Gás Hidrogênio sobre Eletrodos Metálicos.....	15
II.7.2. Mecanismos de Transporte Envolvidos no Desprendimento de Gás.....	17
II.7.3. Parâmetros Característicos do Desprendimento de Bolhas.....	19
II.7.4. Efeitos do Desprendimento das Bolhas.....	22
Capítulo III – Metodologia.....	23
III.1. Materiais Estudados.....	23
III.2. Cálculo de Área Catódica.....	23
III.3. Deposição do Diafragma (amianto + polímero SM2).....	25
III.3.1. Queima do Diafragma.....	26
III.4. Montagem do Reator.....	27
III.5. Polarização.....	30
III.6. Cálculo de Permeabilidade do Diafragma.....	31

III.7. Medidas de Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula.....	32
Capítulo IV – Resultados e Discussões.....	33
IV.1. Dados de Deposição dos Diafragmas (amianto + polímero SM2).....	33
IV.2. Análise de Concentração de Cloretos e Cloratos de Sódio.....	33
IV.3. Eficiência de Corrente e Eficiência de Energia.....	34
IV.4. Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula durante a polarização da célula.....	36
IV.5. Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula após a estabilização da célula.....	38
IV.6. Relação entre a Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula tomando como referência o SAE 1020 PP durante a polarização da célula.....	40
IV.7. Relação entre a Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula tomando como referência o SAE 1020 PP após a estabilização da célula.....	42
IV.8. Gráficos de Superfície durante a polarização da célula.....	44
IV.9. Gráficos de Superfície após a estabilização da célula.....	49
Capítulo V – Conclusões e Perspectivas.....	52
Referências Bibliográficas.....	54
Anexo I.....	58
AI. Determinação de Cloreto de Sódio (NaCl) –PORPPD304.....	59
Anexo II.....	60
AII. Determinação de Hidróxido de Sódio (NaOH) –PORPPD305.....	61
Anexo III.....	62
AIII. Determinação de Clorato de Sódio (NaClO ₃) –PORPPD304.....	63
Anexo IV.....	64
AIV. Determinação de Eficiência de Energia e Eficiência de Corrente – Basic Electrochemistry and Diaphragm Cell Operation (Hooker).....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção eletrolítica de Soda e Cloro, processo à diafragma.	4
Figura 2: Processo de eletrólise em uma célula de diafragma	6
Figura 3: Condutor linear plano: a distribuição (ideal de campo elétrico) uniforme sobre os dois eletrodos.....	9
Figura 4: Provável distribuição de corrente no eletrodo perfurado.....	9
Figura 5: Formação da cortina de gás em um eletrodo plano.	11
Figura 6: Evolução de gás em “zero gap cell”: (a) de acordo com Hofmam e (b) de acordo com Dinkelacker.	13
Figura 7: Passo de um eletrodo. (a) eletrodo tipo placa perfurada e (b) eletrodo tipo tela.	14
Figura 8: Ilustração do ângulo de contato numa superfície sólida com a formação de uma bolha de gás, em meio a uma solução eletrolítica.	17
Figura 9: Esquema do crescimento e desprendimento de uma bolha aderida a um eletrodo... ..	21
Figura 10: SAE 1020. (a) placa perfurada e (b) tela.	24
Figura 11: SAF 2205. (a) placa perfurada e (b) tela.....	25
Figura 12: Montagem experimental para deposição dos diafragmas de amianto+SM2.	27
Figura 13: Curva de fusão do SM2.	28
Figura 14: Modelo de circuito elétrico equivalente da semicélula catódica.	28
Figura 15: Esquema do perfil de localização das sondas para a medida de distribuição de potencial catódico.....	29
Figura 16: Representação ilustrativa da matriz de posicionamento das sondas.....	30
Figura 17: Esquema experimental.....	32
Figura 18: Comparação entre as Eficiências de Corrente e Energia e Porosidades médias para todas as ligas e geometrias estudadas.....	37
Figura 19: Comparação entre todos os materiais para a DMP em relação à densidade de corrente para a etapa de polarização ($T= 30\pm 3$ °C).....	38
Figura 20: Comparação entre todos os materiais para a P_cell em relação à densidade de corrente para a etapa de polarização ($T= 30\pm 3$ °C).....	39
Figura 21: Comparação entre todos os materiais para a DMP em relação à densidade de corrente com 12% de NaOH ($T= 50\pm 3$ °C).....	40
Figura 22: Comparação entre todos os materiais para a P_cell em relação à densidade de corrente com 12% de NaOH ($T=50\pm 3$ °C).....	42

Figura 23: Relação entre a DMP das amostras e a DMP da referência (SAE 1020 PP) durante a polarização ($T= 30\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$).	43
Figura 24: Relação entre os P_{cell} das amostras e da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente ($T= 30\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$).	44
Figura 25: Relação entre a DMP das amostras e a DMP da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente, com 12% de NaOH ($T= 50\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$).	45
Figura 26: Relação entre a P_{cell} das amostras e a P_{cell} da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente, com 12% de NaOH ($T= 50\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$).	46
Figura 27: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de $I = 0,0\text{ A} / P_{\text{cell}} = 0,29\text{ V}$.	48
Figura 28: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,24$.	48
Figura 29: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAE 1020 T nas condições de $I = 0,0\text{ A} / P_{\text{cell}} = 0,40\text{ V}$.	49
Figura 30: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAE 1020 T nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,45\text{ V}$.	49
Figura 31: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 0,0\text{ A} / P_{\text{cell}} = 0,55\text{ V}$.	50
Figura 32: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,70\text{ V}$.	50
Figura 33: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 0,0\text{ A} / P_{\text{cell}} = 1,20\text{ V}$.	51
Figura 34: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,67\text{ V}$.	51
Figura 35: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 3,55\text{ V} / \text{NaOH} = 12\%$.	52
Figura 36: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 T nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 3,74\text{ V} / \text{NaOH} = 12\%$.	53
Figura 37: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,50\text{ V} / \text{NaOH} = 12,0\%$.	53
Figura 38: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 13,1\text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,07\text{ V} / \text{NaOH} = 12,36\%$.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Área catódica calculada através do programa Image Tool.	25
Tabela 2: Composição das ligas estudadas.	26
Tabela 3: Medidas de calibração dos eletrodos de referência.	31
Tabela 4: Intensidade de corrente e densidades de corrente para todos os materiais estudados.	33
Tabela 5: Dados de deposição do diafragma (amianto + SM2) para todas os materiais.	35
Tabela 6: Dados cloretos de sódio (NaCl) e cloratos de sódio (NaClO ₃).	36
Tabela 7: Eficiência de corrente (E.C.), Eficiência energia (E.E.) e Porosidade dos cátodos (O _p).	36
Tabela 8: Distribuição média de potencial catódico para todos os materiais estudados durante a etapa de polarização.	52
Tabela 9: Distribuição média de potencial catódico para todos os materiais estudados após a estabilização da célula.	54

SIMBOLOGIA

B	permeabilidade do meio poroso, m^2
E	potencial do eletrodo, V
E_a	potencial anódico, V
E_c	potencial catódico, V
f_G :	Eficiência do desprendimento do gás, %
F :	Constante de Faraday, $F = 96487$ (A s)/mol
g :	Aceleração gravitacional, m/s^2
I	Intensidade de corrente, A
I_m	Intensidade de corrente no metal, A
I_s	Intensidade de corrente na solução, A
j_m	densidade de corrente do eletrodo, A/m^2
j	Densidade da corrente, A/m^2
j_s	densidade de corrente do eletrólito, A/m^2
k	condutividade do eletrólito nos poros, $(\Omega m)^{-1}$
k_0	condutividade verdadeira do eletrólito, $(\Omega m)^{-1}$
k_b	condutividade do eletrólito com bolhas de gás, $(\Omega m)^{-1}$
L	espessura do meio poroso,
N_D	Fluxo de gás dissolvido, $mol.s^{-1}$
N_G	Fluxo de gás produzido, $mol.s^{-1}$
o_P	porcentagem de área aberta do eletrodo, %
p	passo do eletrodo, mm
ΔP	queda de pressão medida entre o compartimento anódico e o catódico, Kgf/m^2
Q_g	fluxo volumétrico de gás, l/h
Q_L	fluxo volumétrico de líquido, l/h
U_c	potencial de célula, V
U_{ohm}	queda ôhmica, Ω
w	espessura do eletrodo, mm
z	Número de bolhas aderidas simultaneamente

LETRAS GREGAS

v	Velocidade do fluxo, m/s
γ	Tensão interfacial, kg/s ²
γ_{SG}	Tensão interfacial sólido-gás, kg/s ²
γ_{SL}	Tensão interfacial sólido-líquido, kg/s ²
γ_{LG}	Tensão interfacial líquido-gás, kg/s ²
φ_m :	Potencial do metal, V
φ_s :	Potencial de solução, V
σ	Condutividade da matriz porosa, (Ω m) ⁻¹
φ_g	Fração do volume ocupada pelo de gás
μ	Viscosidade dinâmica, kg/(m s)
η	Sobre potencial, V
v_∞	velocidade de escoamento do fluido através do meio poroso, m/s
θ	Ângulo de contato, °
ρ	Densidade, kg/m ³

ABREVIATURAS

<i>ADE</i>	ânodo dimensionalmente estável
<i>DMP</i>	distribuição média de potencial
<i>E.C.</i>	eficiência de corrente
<i>E.E.</i>	eficiência de energia
<i>LPD</i>	laboratório de pesquisa e desenvolvimento
<i>UCS</i>	unidade cloro-soda
<i>P_cell</i>	potencial de célula

CAPÍTULO I - Abordagem do problema

I.1. Introdução

Na produção do cloro e soda cáustica se obtém no compartimento anódico o gás cloro e no compartimento catódico o gás hidrogênio juntamente com a soda, que é formada pela união do sódio, que migra do compartimento anódico para o catódico através do diafragma, com a hidroxila proveniente da eletrólise da água. Neste processo, utiliza-se como diafragma um compósito de amianto e polímero.

Na indústria do cloro-soda utilizam-se eletrodos perfurados e metais expandidos, que são porosos para aumentar a área eletroquimicamente ativa fornecida ao processo e facilitar a liberação dos gases gerados.

Nos processos de evolução de gases, o acúmulo destas bolhas geradas sobre a superfície do cátodo bloqueia parte da sua área eletroquimicamente ativa, reduzindo a eficiência do processo, além do que provocam um aumento na resistência à passagem de corrente elétrica do sistema.

Devido às dificuldades encontradas no processo da eletrólise da salmoura, provocadas pelas bolhas de gás geradas que ficam adsorvidas, tem-se cada vez mais procurado estudar geometrias e ligas que possibilitem o desprendimento das bolhas de gás visando aumentar a eficiência deste processo.

A Braskem S/A – UCS – Al em parceria com as Universidades Federal de Campina Grande/DEQ/LEEq e a Universidade Federal de Alagoas/DQ/Laboratório de Eletroquímica, vem investindo em infra-estrutura e recursos humanos nestes últimos anos para o desenvolvimento do projeto: Cátodos Vantajosos para a Evolução de H₂ com Aplicação na Indústria de cloro-soda, com o intuito de otimizar sua planta de produção visando a redução do potencial de operação de célula, a diminuição do consumo energético e o aumento da eficiência de corrente através das tecnologias que venham a ser desenvolvidas neste trabalho.

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a influência da liga e geometria catódica (placas perfuradas e telas) denominadas comercialmente por: SAE 1020 e SAF 2205 sobre o desprendimento do hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura, procurando identificar um material com baixo potencial de Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) resultando numa redução do consumo energético do processo.

I.2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a distribuição média de potencial catódico para os materiais estudados;
- Avaliar o potencial de célula, eficiência de corrente, teores de cloretos e cloratos;
- Avaliar os dados obtidos com a geometria dos eletrodos estudados;
- Em função dos resultados obtidos, identificar vantagens ou desvantagens de substituir dentre os materiais estudados o SAE 1020 no processo de produção eletrolítica de soda-cloro.

CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica

II.1. Histórico

A fabricação da soda cáustica e do cloro constitui uma das mais importantes dentre as indústrias pesadas, grupo que também integra o ácido sulfúrico, a barrilha e a amônia. As aplicações são tão diversas que é difícil haver um bem de consumo que, num certo estágio da sua fabricação, não tenha dependido do cloro ou da soda. Ambos são quase que completamente vendidos às indústrias de sabões e detergentes, de fibras e plásticos, de vidros, petroquímica, de polpa de papel, de fertilizantes, explosivos e solventes, entre muitas outras (Andrade, 2000).

Atualmente, a indústria da soda cáustica e do cloro é uma das maiores indústrias eletroquímicas do mundo, sendo a segunda maior consumidora de energia, perdendo apenas para a indústria do alumínio. As soluções de soda cáustica têm seu uso conhecido desde meados do século XVIII. O desenvolvimento do produto comercializável provém dos fabricantes de soda, que a obtinham mediante caustificação pela cal (Andrade, 2000).

De acordo com Eidem, J. e Lunevall, L. (1974), Cruickshank foi o primeiro a preparar cloro por via eletroquímica, em 1800. Entretanto, o processo não sofreu melhorias até o desenvolvimento de um gerador adequado, realizado por Siemens, e do grafite sintético para os ânodos, desenvolvido por Acheson e Castener em 1892. Estes dois desenvolvimentos tornaram possível a produção de cloro e soda em escala industrial. Ao mesmo tempo, os processos de células com diafragma, em 1885, e com mercúrio, em 1892, foram introduzidos. A produção eletrolítica da soda cáustica passou a ser adotada para consumo industrial somente a partir de 1890. Até pouco antes da Primeira Grande Guerra, a quantidade de soda cáustica vendida como co-produto do cloro eletrolítico era quase desprezível em comparação com a quantidade proveniente da clarificação da barrilha (Andrade, 2000).

Em 1940, entretanto, a soda eletrolítica passou a superar a soda cáustica da barrilha. Desde a década de 60, 95% da produção de cloro no planeta é obtida por via eletrólise da salmoura (Elvers *et al*, 1997).

Quanto ao cloro, a primeira patente associada ao seu uso industrial data de 1799 (um quarto de século depois de sua descoberta) e refere-se ao uso como alvejante. A demanda com esta finalidade levou ao desenvolvimento de processos como Weldon e Deacon, baseados no ácido clorídrico, durante a última metade do século XIX. No processo Weldon, a oxidação era realizada pelo dióxido de manganês, enquanto que no processo Deacon usava-se o ar, catalisado por cloreto de cobre (Andrade, 2000).

II.2. O Processo Eletroquímico

II.2.1. O Processo de Eletrólise

Na tecnologia de produção de cloro e soda cáustica por processo eletroquímico, obtêm-se o gás cloro em um compartimento anódico e uma solução aquosa de hidróxido de sódio e gás hidrogênio no compartimento catódico a partir da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (comumente conhecida como salmoura).

As células de diafragma contêm um separador entre o ânodo e cátodo, composto de amianto puro ou aditivado com polímeros, que permite a passagem dos íons por migração elétrica, mas reduz a difusão dos produtos como mostra a Figura 1.

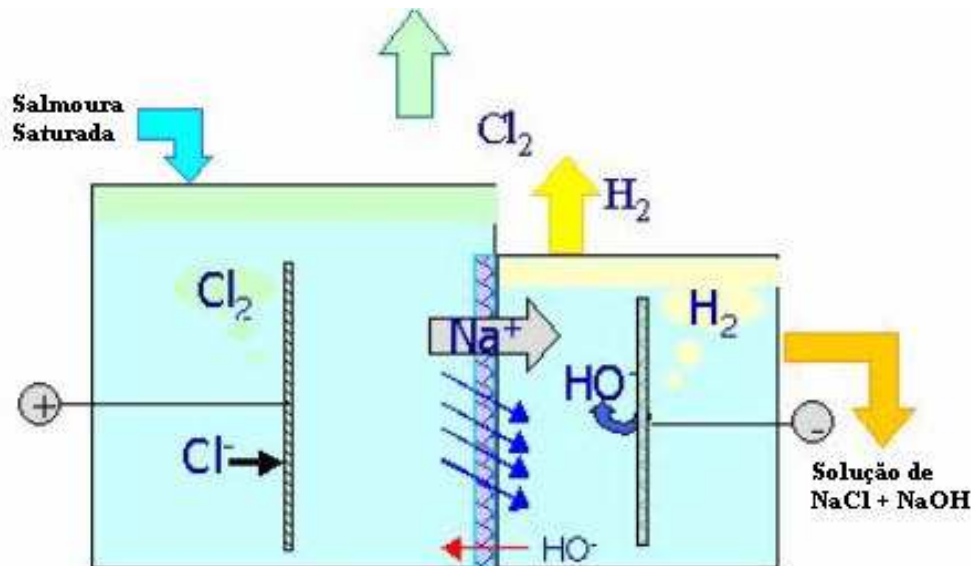


Figura 1: Produção eletrolítica de Soda e Cloro, processo à diafragma.

O processo de eletrólise da salmoura consiste em linhas gerais na passagem de corrente elétrica através de uma solução aquosa de NaCl como mostra a Figura 1.

A Braskem S/A – UCS (Unidade de cloro soda de Alagoas) possui três casas de células com 144 células eletrolíticas cada, do tipo HOOKER H-2A50 ligadas eletricamente em série. A casa de células é alimentada por um fluxo de corrente contínua de 98 KA, fornecida por duas unidades retificadoras com capacidade para 49 KA cada uma, operando em paralelo por um fluxo de salmoura purificada variando em torno de $145 \text{ m}^3/\text{h}$ cada casa de célula.

A salmoura purificada, ácida e aquecida, é alimentada no compartimento anódico das células, onde por ação da corrente elétrica, produz a liberação do cloro (Cl_2) e oxigênio (O_2)

gasoso, segundo a reação:



Uma parcela do cloro produzido no ânodo reage com a água presente na salmoura de alimentação até atingir o ponto de saturação para um pH do anólito na faixa de 3,5 a 4 devido à formação de ácido clorídrico (HCl) e hipoclorito (HClO), segundo a reação:



O HClO, por ser um ácido fraco, se dissocia em íons ClO^{-} que reagem com o HClO não dissociado para formar os íons ClO_3^{-} , seguindo as reações:



Como essa reação consome o cloro produzido, causa no processo uma ineficiência na célula devendo ser minimizada.

O cloro e o oxigênio liberados no ânodo borbulham na salmoura e vão em direção ao topo da célula de onde são retirados por um compressor para a área de processamento de cloro. O cloro sai a uma temperatura variando em torno de 98°C juntamente com outros gases (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 e ar) e vapor de água (cerca de 40%).

Na operação das células, o nível de salmoura do compartimento anódico deve ser mantido acima do topo do cátodo para evitar a passagem do hidrogênio, gerado no compartimento catódico para o anódico, pois esse hidrogênio em contato com o cloro poderia formar uma mistura explosiva. Durante a vida produtiva da célula o nível tende a se elevar de forma gradual devido à obstrução parcial do diafragma pelas inevitáveis impurezas contidas na salmoura de alimentação que se depositam neste diafragma (Albuquerque, 2004).

No compartimento catódico o nível do católito deve ser abaixo do topo do cátodo para permitir a captação do H_2 gasoso sem gerar pressão excessiva o que é prejudicial ao diafragma. Esta diferença de nível entre os dois compartimentos resulta numa vazão de filtração uniforme em toda a área do diafragma ao longo do tempo de operação da célula.

A salmoura saturada de cloro e contendo íons Na^{+} em excesso, ClO e ClO_3^{-} , flui para o compartimento catódico através do diafragma onde o H_2 é liberado por decomposição eletrolítica da água nas telas do cátodo, pela reação:



Os íons Na^{+} , em excesso, formam com os íons OH^{-} , ClO e ClO_3^{-} os produtos NaOH,

(um dos produtos principais), NaClO_3 e NaClO (reações secundárias). A mistura destes produtos com NaCl , não eletrolisado, e a H_2O é denominada de licor de células.

O licor de células contendo aproximadamente 12% de NaOH , 16% de NaCl , 71% de H_2O , aproximadamente 0,225% de NaClO_3 e 0,775 de NaClO flui por gravidade para o sistema de coleta de licor através do tubo de nível e funil contendo um dispositivo chamado de quebra-corrente, cuja finalidade é evitar a fuga de corrente das células para a terra.

Um esquema ilustrativo da célula de diafragma é mostrado na Figura 2.

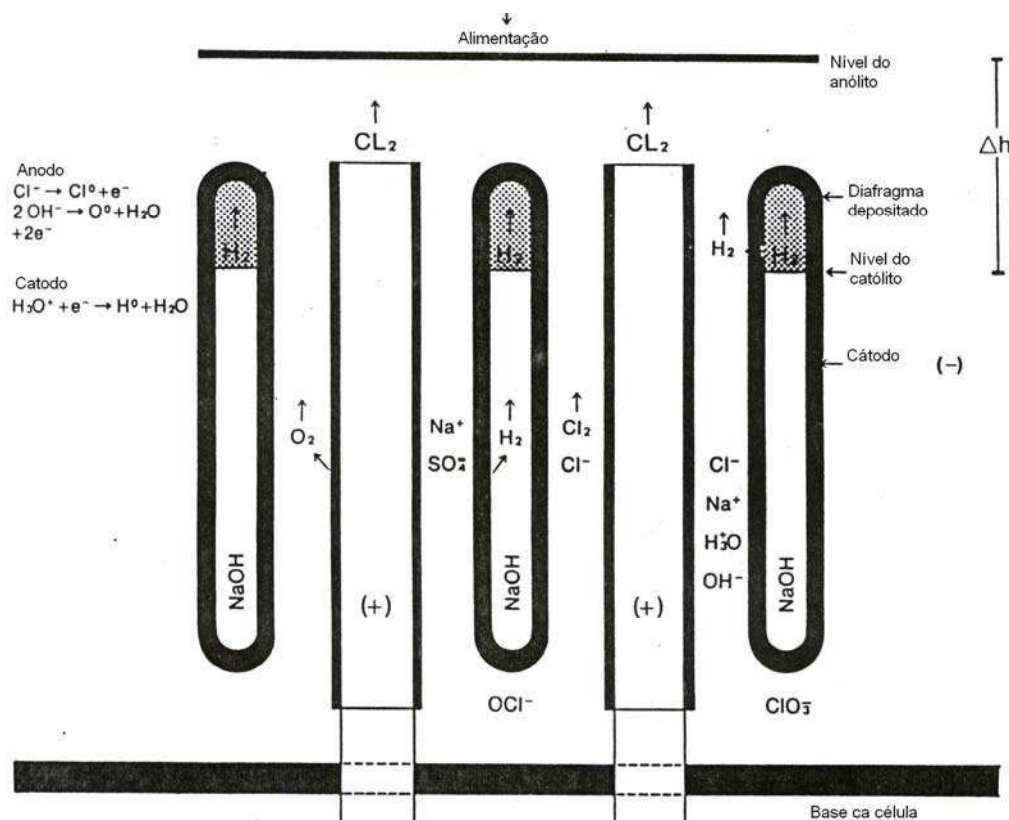


Figura 2: Processo de eletrólise em uma célula de diafragma

II.2.2. Renovação dos diafragmas

O diafragma de amianto funciona como uma barreira que separa os produtos formados em cada compartimento, anódico e catódico da célula. Durante o processo ele é obstruído com impurezas contidas na salmoura de alimentação. Além disto tem a finalidade de manter uma vazão constante de salmoura através dos compartimentos. Com o tempo, sua obstrução provoca uma resistência à passagem do fluxo, fazendo com que o nível de salmoura da célula aumente gradativamente até que seja necessário substituí-lo.

A duração média de operação de um diafragma é 210 dias. Essa duração depende

acima de tudo da qualidade da salmoura de alimentação.

II.2.3. Variáveis das Condições de Processo

II.2.3.1. Amperagem

O conjunto de células pode operar com cargas reduzidas à 32 KA da capacidade nominal. Uma sobrecarga de até 17% é usual.

Em caso de operação com carga inferior à nominal, as voltagens nos terminais das células diminuem e a quantidade de NaCl no licor de células aumenta se a alimentação de salmoura não for reduzida. A temperatura da célula decresce e a concentração de cloro no gás da célula também decresce. No caso da carga superior a nominal, a voltagem e temperatura nos terminais das células aumentam, tendo como consequência uma maior evaporação de água que sai arrastada com os gases das células produzindo efeitos na concentração do licor de células. As variáveis do processo mantêm estreita relação entre si e influenciam na economia e eficiência da operação (Monografia de Processo – Unidade UCS-AI, 2003).

II. 2.3.2. Salmoura

A boa operação das células depende em grande parte do tratamento da salmoura, este por sua vez depende de sua origem. O tratamento corresponde à precipitação e decantação de metais como cálcio, magnésio e ferro, seguida de uma filtração e da adição de reagentes específicos (por exemplo, quando sais de amônio estão presentes, deve-se adicionar oxidantes para decompor a amônia, evitando a formação posterior de tricloroamina, contaminante explosivo do cloro liquefeito). Casos onde é desejado um alto grau de pureza são utilizados filtros especiais (como telas ou tecidos de baixa abertura) e/ou sistemas de troca iônica. A salmoura que segue para a célula tem seu pH controlado (Andrade, 2000).

Uma concentração de NaCl e temperatura elevadas conferem ao processo um aumento na condutividade do eletrólito e conseqüente economia de energia. Apesar dessas vantagens a concentração não deve ser tão elevada, pois causaria cristalização do sal no sistema de alimentação ou no interior das células.

Para evitar esse inconveniente, costuma-se saturar a salmoura com uma concentração maior que 300g/L e menor que 325g/L, a uma temperatura maior que 65°C.

Além dos efeitos acima, a concentração de salmoura influi nos seguintes aspectos:

- Concentração de NaCl no compartimento anódico;
- Concentração de NaOH no licor;
- Desgaste do revestimento do ânodo;
- Quantidade de água a ser evaporada para produzir NaOH 50%.

Apesar de poderem operar tanto com salmoura ácida quanto alcalina, as células operam de forma mais econômica com salmoura ácida cujo pH varia entre 4,0 e 4,5. Uma salmoura ligeiramente alcalina é tolerável, mas uma alcalinidade excessiva diminui o rendimento de corrente e concorre para a formação de clorato de sódio, pois favorece a absorção de cloro pela salmoura. Além da formação de NaClO_3 , a salmoura alcalina favorece a formação de O_2 .

Os efeitos são os mesmos quando há migração dos íons OH^- do compartimento catódico para o compartimento anódico através do diafragma, o que caracteriza uma retroalimentação “back mixing”. Uma salmoura alcalina sempre terá um excesso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), que se decompõe no compartimento anódico durante o abaixamento do pH formando CO_2 que dilui o gás cloro.

As impurezas metálicas comuns na salmoura de alimentação são:

- Cálcio;
- Magnésio;
- Sulfato.

O cálcio e o magnésio presentes na salmoura devem ser o mínimo possível, pois eles tendem a se depositarem no diafragma diminuindo a porosidade e conseqüentemente a taxa de filtração encurtando a vida produtiva.

II.3. Distribuição de Corrente

II.3.1. Distribuição de Corrente Primária

A distribuição primária de corrente é exclusivamente determinada pela forma, dimensão, disposição dos eletrodos e do compartimento contendo o eletrólito, ou seja, pela geometria do sistema considerado (Coeuret, 1992). Ela independe das propriedades do eletrólito e está relacionada a seguinte condição: A dissipação de energia no meio é uma função linear da diferença de potencial entre dois pontos considerados. Esta condição nada mais é do que a lei de Ohm.

$$R = \frac{E_1 - E_2}{I} \quad (7)$$

O meio é eletricamente homogêneo e isotrópico. O fluxo de cargas elétricas que atravessam o eletrodo não modifica seu estado de condutividade – matriz equipotencial. O fluxo de energia (corrente) passando do eletrodo à solução, ou inversamente, não cria uma descontinuidade de potencial na superfície do eletrodo, ou cria uma descontinuidade de potencial que é uniforme sobre toda a superfície do eletrodo – condição de polarização.

A Figura 3 mostra uma distribuição primária de corrente para eletrodos planos, ou também chamado de condutores lineares. As linhas verticais são zonas equipotenciais da solução.

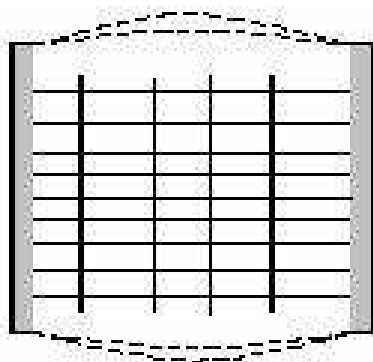


Figura 3: Condutor linear plano: a distribuição (ideal de campo elétrico) uniforme sobre os dois eletrodos.

A Figura 4 mostra uma distribuição primária de corrente provável para eletrodos perfurado.

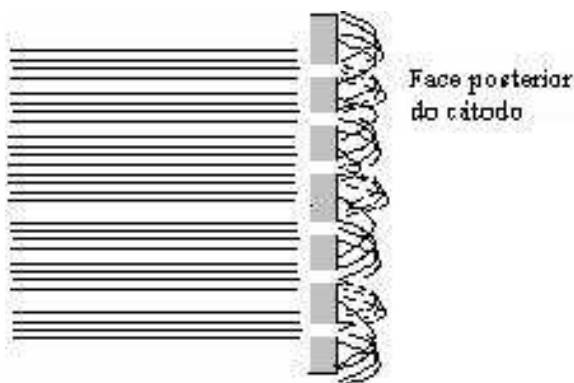


Figura 4: Provável distribuição de corrente no eletrodo perfurado.

No caso de eletrodos porosos, dispostos como indicado na Figura 3, a distribuição de

corrente pode apresentar uma forma como indica a Figura 4 acima. É provável uma baixa densidade de linhas de fluxo na face posterior catódica que depende principalmente do diâmetro das perfurações e porosidade do meio.

II.4. Distribuição de potencial

O potencial de um eletrodo é definido como:

$$E = \varphi_m - \varphi_s(x, y) \quad (8)$$

onde: φ_m corresponde ao potencial do eletrodo (considerando aqui como uma matriz equipotencial, contendo cargas elétricas livres),

φ_s o potencial do eletrólito contendo cargas iônicas em solução.

A densidade de corrente no eletrodo e eletrólito é definida a partir da lei de Ohm, pelas seguintes equações:

$$\text{Para matriz eletródica: } j_m = -\sigma \cdot \nabla \varphi_m \quad (9)$$

$$\text{Para o eletrólito no poro: } j_s = -k \cdot \nabla \varphi_s \quad (10)$$

onde: σ é a condutividade da matriz porosa

k é a condutividade aparente do eletrólito nos poros e k_0 sua condutividade verdadeira.

Cada uma dessas equações considera o meio pseudocontínuo caracterizado por uma condutividade elétrica ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

A intensidade de corrente total da eletrólise “I” circulando pelo circuito externo ao eletrodo é devido à contribuição de duas correntes “ I_m ” (corrente do metal) e “ I_s ” (corrente da solução) variáveis segundo a posição e que circulam entre as duas fases – sólida (eletrônica) e líquida (iônico) respectivamente. Admite-se que a passagem de corrente nas duas fases obedece a lei de Ohm.

Por outro lado o potencial de célula está relacionado pela equação:

$$U_c = E_a + |E_c| + U_{ohm} \quad (11)$$

onde: E_a corresponde ao potencial anódico,

E_c ao potencial catódico;

$U_{ohm} = RI$, corresponde a queda ôhmica global devido a lei de Ohm aplicada a solução eletrolítica em cada um dos compartimentos (anólito e católito) e aquela devido a queda ôhmica no separador (membrana ou diafragma).

II.5. A influência da Geometria

Nas operações industriais eletrolíticas com desprendimento de gás são utilizados tradicionalmente eletrodos perfurados e metal expandido, em particular na produção de hidróxido de sódio e na eletrólise da água para obtenção de gás hidrogênio. Segundo Nishiki *et al.*(1987) tais eletrodos possuem partes abertas para permitir que os gases produzidos possam se desprender. As bolhas de gás diminuem a condutividade do espaço inter-eletródico, e o efeito principal é o crescimento da resistência específica da solução, afetando o funcionamento da célula no que diz respeito a um aumento do seu potencial, a Figura 5 mostra este efeito.

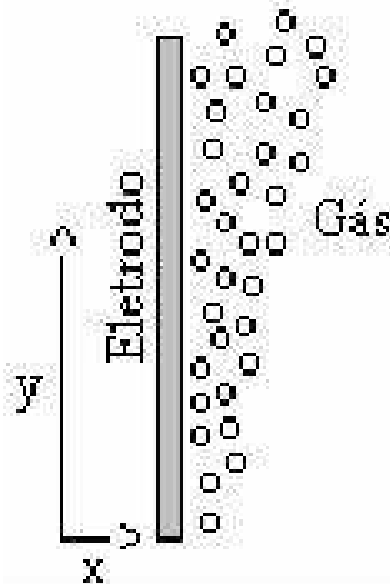


Figura 5: Formação da cortina de gás em um eletrodo plano.

Estudos têm sido realizados no sentido de minimizar ou até mesmo controlar estes problemas relacionados à presença de gás nos sistemas eletrolíticos através da escolha adequada de materiais, geometria da célula e do eletrodo utilizado.

O acúmulo progressivo de gás ao longo do eletrodo, torna a condutividade elétrica aparente da solução variável com a posição.

A Figura 5 mostra o efeito do gás no eletrodo, onde, à medida que a distância y aumenta, a condutividade elétrica local aparente k do eletrólito diminui em decorrência do acúmulo progressivo de gás ao longo do eletrodo formando uma cortina de gás. Dessa forma,

o estudo da distribuição da queda ôhmica entre o eletrodo e a solução é importante, embora seja muito complexo.

Para quantificar o efeito das bolhas sobre a condutividade do eletrólito, dois modelos teóricos foram representados. O primeiro atribuído a Maxel citado por Vogt (1982), onde temos que:

$$\frac{k_b}{k_0} = 1 - \frac{3}{\frac{2}{\varphi_g} + 1} \quad (12)$$

sendo: k_0 a condutividade de eletrólito sem bolhas,

k_b a condutividade de eletrólito com bolhas e

φ a fração de volume ocupado pelo gás.

O segundo modelo é atribuído a Bruggeman citado por Vogt (1982):

$$\frac{k_b}{k_0} = (1 - \varphi_g)^{3/2} \quad (13)$$

Algumas experiências foram realizadas com células do tipo industrial para determinar a fração de volume ocupada pelo gás e a resistência local do eletrólito com bolhas. Além da dificuldade experimental, os dados são específicos da geometria utilizada. Para células trabalhando em fluxo forçado, os modelos teóricos prevêm uma diminuição da fração de volume ocupado pelo gás e a resistência específica com um aumento da velocidade de circulação do eletrólito, é atribuído a Rousar (1969) através da relação:

$$\frac{k_b}{k_0} = \frac{1}{1 + 1,5 \cdot \left(\frac{Q_g}{Q_L} \right)} \quad (14)$$

onde: Q_g e Q_L são o fluxo volumétrico de gás e líquido respectivamente.

Dois modelos de evolução de gás são considerados: o de Hofmam e o de Dinkelacker citados por Kienzlen *et al.* (1994). Através de seus estudos Kienzlen concluiu que a evolução do gás se dá de acordo com o modelo de Dinkelacker. O modelo de Hofmam propõe que as linhas de corrente passam através das perfurações do eletrodo e sugere que a evolução do gás se dá atrás do eletrodo. Já no modelo de Dinkelacker o gás é gerado entre o eletrodo e o diafragma, onde as linhas de corrente passam direto pelo diafragma evitando quaisquer desvios. A Figura 6 mostra os dois modelos para a evolução de gás.

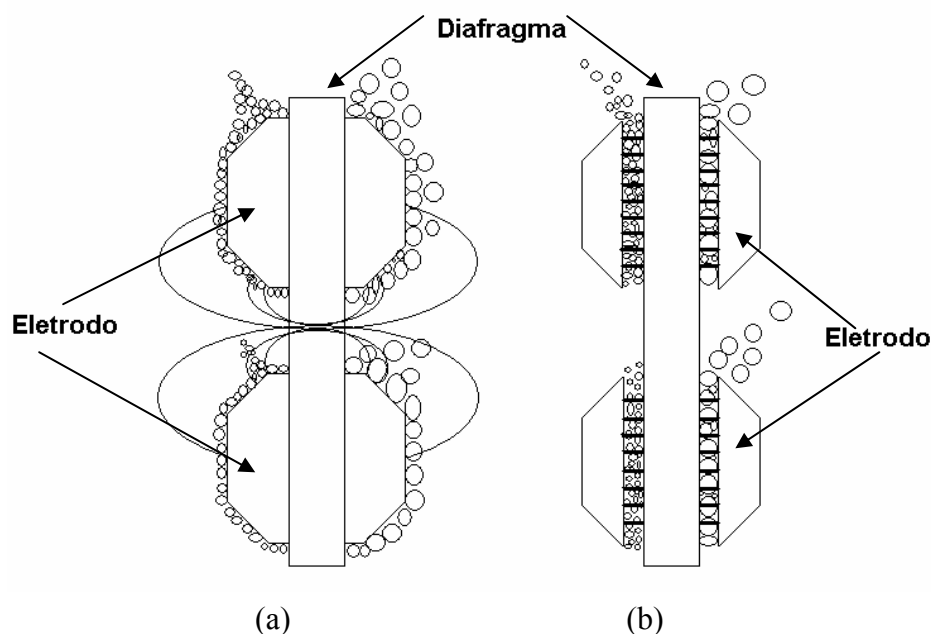


Figura 6: Evolução de gás em “zero gap cell”: (a) de acordo com Hofmam e (b) de acordo com Dinkelacker.

É evidente que é necessário eliminar o máximo possível as bolhas de gás no espaço intereletródico em célula industriais a fim de minimizar a queda ôhmica devido a fração de volume ocupado pelo gás no eletrólito, visto que esses dois efeitos tendem a aumentar consideravelmente o consumo energético da célula.

Segundo Nishiki *et al.*(1984) células com evolução de gás devem conter eletrodos perfurados pelo fato de que estas partes abertas facilitam o desprendimento dos gases gerados. Hine *et al.* (1984) investigaram eletrodos perfurados e determinou que a variação da resistência do eletrólito e a sobretensão eletródica é uma função da taxa de perfuração e da distância eletrodo de trabalho/diafragma. A taxa de perfuração aparece como um parâmetro importante para redução da tensão nos bornes de célula (P_{cell}).

De acordo com Nishiki *et al.*(1987) uma característica importante na geometria do eletrodo é a porcentagem de área aberta (porosidade) o_p , dada por:

$$o_p = 100 \frac{(p - w)}{p} \quad (15)$$

onde: p é o passo do eletrodo;

w é a espessura do eletrodo;

A Figura 7 ilustra o que o autor chama de passo do eletrodo.

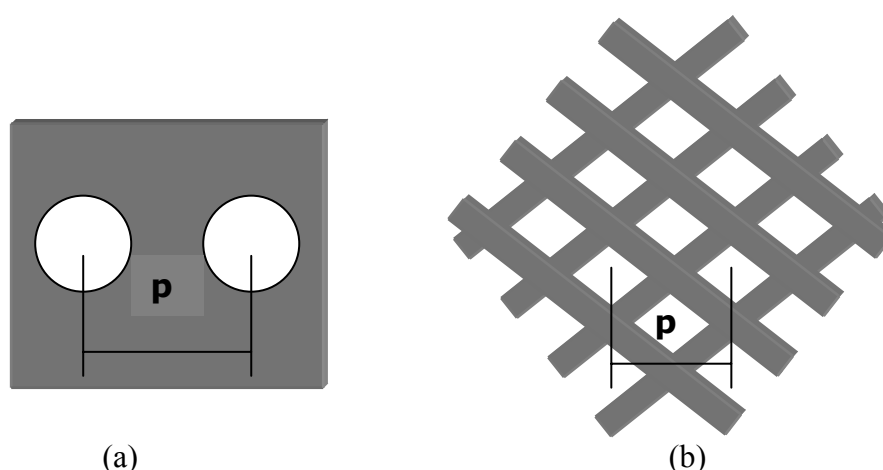


Figura 7: Passo de um eletrodo. (a) eletrodo tipo placa perfurada e (b) eletrodo tipo tela.

Segundo Nishiki *et al.*(1987), o percentual ótimo de porosidade de um eletrodo para que este tenha um bom desempenho é em torno de 40%.

Jorne e Louvar (1980), Jansen *et al.* (1982) e Hine *et al.* (1984) estudaram os materiais constituídos por metal expandido. Estes demonstraram que a textura tridimensional e as superfícies inclinadas da malha ajudam a evacuação do gás na “contra-face” do eletrodo. Como consequência, a queda ôhmica de potencial entre os elementos diminui. Por outro lado, eles encontraram um aumento do rendimento de corrente devido a turbulência provocada pela estrutura tortuosa do eletrodo.

Boissonneau e Byrne (2000) estudaram sobre os fenômenos envolvidos durante a evolução de bolhas de gás provenientes da eletrólise de uma solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}/\text{NaCO}_3$. O tamanho de bolhas, a fração de volume ocupado pelo gás e a velocidade de ascensão das bolhas foram investigadas utilizando um sistema de microscopia ótica associado ao método de velocimetria por efeito Doppler. Eles concluíram que a evolução de bolhas em eletrólitos podem transformar o comportamento laminar em turbulento através do comprimento de célula em ambos os regimes-laminar e turbulento podem co-existir através do espaço intereletródico.

No entanto Pierre e Wragg (1993) estudaram a evolução de gás hidrogênio e oxigênio no processo à membrana para produção de cloro e hidróxido de sódio. Eles concluíram que sob certas condições, altas densidades de corrente podem produzir bolhas suficientes para cobrir grande parte da superfície eletródica, causando efeitos indesejáveis que podem ser minimizados através de uma seleção adequada de geometria catódica, posicionamento da

membrana e configuração geométrica de célula.

II.6. A influência do material utilizado

Os materiais utilizados na fabricação dos cátodos tradicionais para aplicações industriais têm sido o ferro ou aço-doce, principalmente o SAE 1020, confeccionado na forma de placa perfurada. A compatibilidade entre atividade e estabilidade, considerando a economia do processo global, é a regra principal que acompanha a aplicação dos materiais na indústria. Ultimamente, a necessidade de economia tem se tornado um dos principais objetivos no desenvolvimento tecnológico de novos materiais catódicos.

Existem no mercado ligas metálicas contendo níquel em várias composições, utilizadas principalmente como alternativas de menor custo para equipamentos, selecionadas exclusivamente devido à sua resistência à corrosão, similar à do níquel puro.

Andrade (2000), estudou ligas metálicas comerciais de níquel como cátodo para reação de desprendimento de hidrogênio, concluindo que a liga SAF 2205 apresenta o menor potencial, quando comparada, principalmente com a liga SAE 1020.

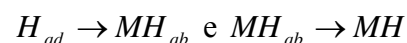
II.7. Desprendimento de Bolhas de Hidrogênio

II.7.1. Reação de formação de gás hidrogênio sobre eletrodos metálicos

A reação catódica para a formação do gás hidrogênio segundo Chen (2001) consiste de três etapas:

► **(1)**: A molécula da água é dissociada na superfície do metal e produz átomos de hidrogênio que ficam adsorvidos na superfície do metal. $M + H_2O + e \rightarrow MH_{ad} + OH$

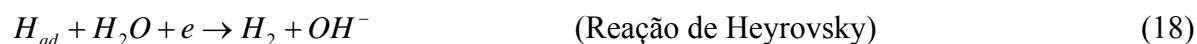
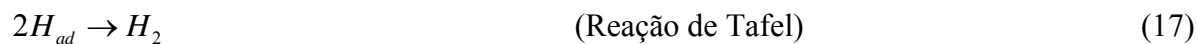
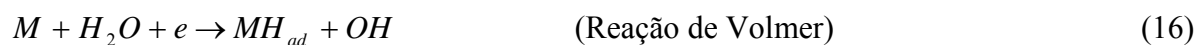
► **(2)**: Os átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície penetram no volume do eletrodo (microfissuras) sendo absorvido no mesmo para em seguida formar hidreto metálico.



► **(3)**: O hidrogênio é formado na superfície do eletrodo pelo mecanismo de Tafel ou Heyrovsky .

A difusão do hidrogênio dentro do volume do metal, formando o H_{ab} , pode ser desprezada e o fluxo de cargas pode ser considerado estagnado. Esta reação catódica é conhecida como RDH, em que a molécula da água é primeiramente dissolvida na superfície

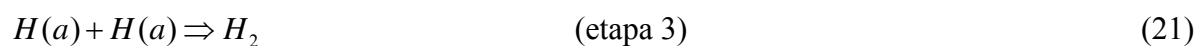
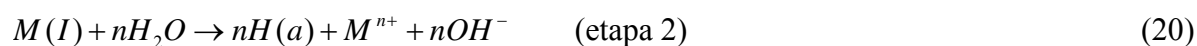
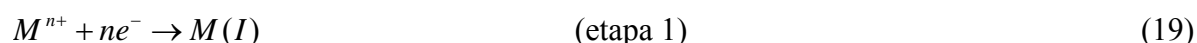
do metal, onde esta reação de evolução é determinada por Tafel ou Heyrovsky. O mecanismo Volmer-Tafel e o mecanismo Volmer-Heyrovsky são famosos pela REH, sendo estes mecanismos descritos abaixo:



De acordo com Chialvo (1998) a dissociação do próton da água, seguida da formação do hidrogênio adsorvido H(a) e a recombinação do H(a), são aceitas como as etapas do mecanismo da cinética de reação de evolução de hidrogênio.

Segundo Notoya (1997), o mecanismo da reação de evolução de hidrogênio foi bastante discutido durante um longo tempo em quase todos os livros de eletroquímica, baseando-se nesta cinética de reação num estado estacionário. No entanto, estudou-se apenas para faixas de “altos sobrepotenciais metálicos”. Por outro lado, o mecanismo da RDH em faixas de “baixos sobrepotenciais metálicos”, por exemplo, metais do grupo da platina, níquel, titânio, prata, etc., ainda não foram bem discutidos.

Frumkin e seus colaboradores, citados por Notoya (1997), investigaram a termodinâmica da RDH para eletrodos com absorção reversível de hidrogênio e/ou oxigênio. Matsuda e seus colaboradores, citados por Notoya (1997), estudaram um método capaz de determinar separadamente os componentes do sobrepotencial da RDH, método este chamado de Método Galvanostático Transiente (MGT) e desta forma puderam estudar o mecanismo da RDH numa faixa de baixo sobrepotencial metálico, em soluções contendo vários íons metálicos M^{n+} :



onde: M(I) são compostos intermetálicos formados entre o soluto de espécie M e o material eletródico;

n é a valência do cátion;

H(a) é o hidrogênio adsorvido (ou absorvido);

\Rightarrow é a velocidade da etapa determinante.

Além disso, foi mostrado experimentalmente que o sobrepotencial η , da reação total é uma soma dos sobrepotenciais η_1 e η_2 das etapas 1 e 3:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 \quad (22)$$

Frumkin e Aladjalova, citados no trabalho Notoya (1997), estudaram em duas etapas o sobrepotencial da reação total de RDH, isto é, os sobrepotenciais da etapa de dissociação do H^+ e da recombinação H-H. Isto foi possível devido ao fato da etapa de formação ser muito mais rápida do que a etapa anterior.

Kabanow e Frumkin, citados por Vogt (1997), mostraram experimentalmente em 1933 que existe uma relação linear entre o tamanho das bolhas de gás e o ângulo de contato entre o gás e o metal para que as bolhas formadas na superfície do eletrodo metálico em soluções aquosas consigam se desprender.

O ângulo de contato θ é o ângulo formado entre a superfície do eletrodo e a reta que parte da interseção das três fases (sólido, gás, líquido), conforme ilustra a Figura 7 (Vogt, 1997).

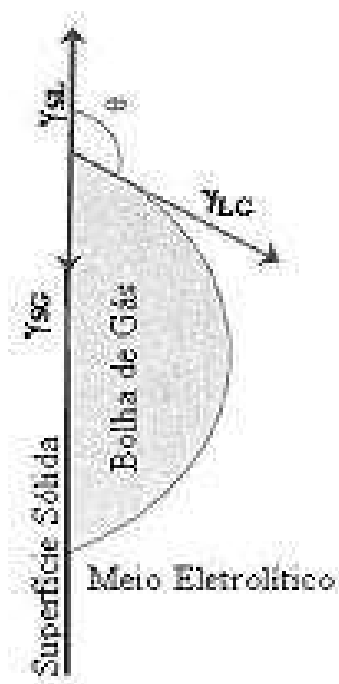


Figura 8: Ilustração do ângulo de contato numa superfície sólida com a formação de uma bolha de gás, em meio a uma solução eletrolítica.

Este ângulo é resultado da ação combinada das tensões interfaciais nas três fases de acordo com a equação de Young.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (23)$$

onde: γ_{SG} representa a tensão interfacial sólido-gás;
 γ_{SL} representa a tensão interfacial sólido-líquido;
 γ_{LG} representa a tensão interfacial líquido-gás.

II.7.2. Mecanismos de transporte envolvidos no desprendimento de gás

De acordo com Vogt (1989) as bolhas de gás crescem e partem do eletrodo quando atingem um tamanho suficiente. Este autor observou que no mesmo local de nucleação uma nova bolha se forma, conseqüentemente, o hidrogênio é transportado do eletrodo por meio de dois mecanismos:

► **transporte de massa convectiva**, de uma substância dissolvida da superfície do eletrodo para o seio do eletrólito;

► **transporte de massa primária**, da substância dissolvida, na região perto do eletrodo para a interface gás-líquida, onde as bolhas se desenvolvem, com a subsequente transformação da fase gasosa e afastamento da bolha do eletrodo.

Vogt (1984), verificou que logo após o início da formação da bolha de gás, o primeiro mecanismo de transporte fica sem importância quando comparado com o segundo. Acredita-se que o transporte da substância em forma gasosa no eletrodo é predominante, considerando que o transporte da substância dissolvida, do eletrodo para o seio da solução, é considerado desprezível.

Segundo Vogt (1984), elucidar o papel dos dois mecanismos através de experiências diretas seria impossível, isto porque, as bolhas não deixam de crescer mesmo depois de separadas do eletrodo, mas continuam absorvendo gás do eletrólito supersaturado durante a subida, mesmo que estejam distantes do eletrodo.

Vogt (1984) constatou que na variação da densidade de corrente da eletrólise industrial apenas uma pequena fração do total de gás gerado evolui para o eletrodo. Esta fração é expressa como a eficiência do desprendimento do gás e aumenta com a densidade de corrente crescente.

$$f_G \equiv \frac{N_G}{N_D} \quad (24)$$

onde: N_D indica a densidade do fluxo da formação de gás dissolvido;

N_G indica a densidade do fluxo de bolha produzida.

Vogt (1984) chegou as seguintes conclusões:

► Apenas uma fração do hidrogênio total gerado, em forma dissolvida, é transformada em

bolhas de gás aderidas ao eletrodo, isto é válido para baixa, médias e altas densidades de corrente;

► A eficiência de desprendimento de gás de aproximadamente 100% é presumivelmente possível apenas para densidades de corrente extraordinariamente altas;

► É possível estimar quantitativamente a eficiência do desprendimento do gás com base nos dados experimentais da concentração de hidrogênio dissolvido a uma distância zero do eletrodo, isto por que, o efeito da fração de superfície coberta pela bolha é bastante pequeno e é desprezível numa variação de densidade de corrente média;

► O impacto do fluxo hidrodinâmico confirma que a fração de superfície coberta pela bolha não depende apenas da morfologia da superfície, mas também das condições hidrodinâmicas, ou seja, o número de bolhas aderidas não é consequência apenas das condições de transferência de massa encontradas, mas também é afetado pelas forças mecânicas que agem na bolha.

II.7.3. Parâmetros característicos do desprendimento de bolhas

Para um melhor entendimento do desempenho do desprendimento de gás no eletrodo, se faz necessário o conhecimento do comportamento das bolhas nas proximidades dos eletrodos.

Segundo Janssen e Van Stralen (1981), este comportamento é caracterizado por um conjunto de parâmetros, tais como: raio das bolhas, grau de triagem através das bolhas fixas, volume das bolhas fixas por unidade de área da superfície do eletrodo, densidade da população das bolhas na superfície do eletrodo e função de distribuição do raio da bolha.

Vogt (1985) enfatizou que a densidade de corrente, o eletrodo, a polaridade do eletrodo e o tipo de eletrólito são parâmetros a serem considerados para controlar os processos envolvidos no desprendimento de gás, os quais agem de modo meramente indireto. Um efeito direto deve ser atribuído à condição do eletrodo, ao seio do eletrólito e a concentração de gás dissolvido na solução (na vizinhança do eletrodo onde ocorre o desprendimento de gás). Estes efeitos formam as quantidades que governam a taxa de crescimento da bolha, a densidade de população das bolhas aderidas ao eletrodo e o raio de partida da bolha, sendo estas, as características mais importantes que caracterizam o comportamento do eletrodo de gás evoluído.

Vogt (1985), observou que para pequenos valores da velocidade do eletrólito, existe uma grande área interfacial do gás/eletrólito no seio da solução, e a supersaturação do gás

dissolvido permanece pequena na solução. Se a velocidade do eletrólito é grande, a área interfacial é pequena, mas o gás dissolvido é rapidamente afastado do espaço intereletródico sem que haja uma notável transferência para a fase gasosa, desta forma, uma grande concentração não pode se desenvolver na superfície. Outra verificação foi a de que, aumentando a temperatura ocorre um acréscimo na transferência de massa de dissociação do eletrólito supersaturado.

Neste estudo, Vogt (1985), conclui que:

- ▶ Nos espaços intereletródicos, onde ocorre desprendimento de gás sobre o eletrodo, o seio do eletrólito é supersaturado com gás dissolvido; uma exceção (parcial) só é verificada se o eletrólito presente nos espaços intereletródicos apresenta uma concentração de gás abaixo da saturação. Caso raro em células industriais;
- ▶ A supersaturação depende da geometria da célula, da velocidade do fluxo, do estado e propriedades do eletrólito (concentração de íon, temperatura, pressão) e do gás gerado, da polaridade, forma, material, condição do eletrodo e da densidade de corrente;
- ▶ A supersaturação no seio é pequena (desprezível) quando comparada à supersaturação na interface do eletrodo-eletrólito.

Em sua revisão bibliográfica, Vogt (1992), verificou que o tamanho das bolhas de gás no momento da separação e partida do eletrodo, comumente expressa como o diâmetro de uma esfera de igual volume (diâmetro de partida), é uma quantidade essencial na estimativa das taxas de transferência de massa e calor para eletrodo onde ocorre o desprendimento de gás.

O diâmetro de partida depende de um grande número de parâmetros tais como concentração e pH do eletrólito na interface do eletrodo/eletrólito, polaridade e potencial do eletrodo e das condições de molhabilidade que é a tendência de um determinado fluido espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície, desta forma, quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido se espalhar na superfície.

À medida que as bolhas de gás crescem, ainda aderidas ao eletrodo, elas forçarão o eletrólito em todas as direções radiais, como ilustra a Figura 8.

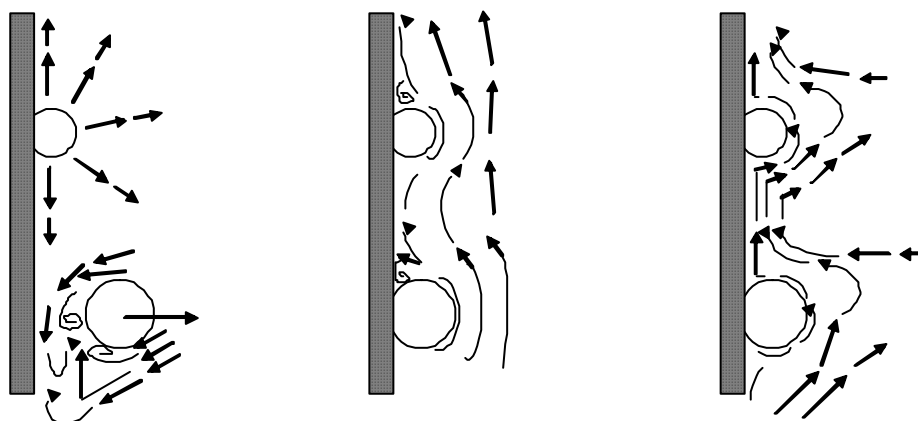


Figura 9: Esquema do crescimento e desprendimento de uma bolha aderida a um eletrodo.

Pode-se imaginar facilmente que a força de arraste induzida por este microfluxo ao longo do eletrodo age na vizinhança das bolhas junto com as forças de empuxo e tensão interfacial e afetam o diâmetro de partida.

Segundo Vogt (1989), como a supersaturação do gás dissolvido aumenta com o aumento da densidade de corrente, a velocidade de crescimento não depende apenas do raio da bolha, mas também da densidade de corrente, o que acarreta um aumento da densidade de população da bolha. Desta forma, conclui-se que o fator de cobertura controla a extensão e a resistência do microfluxo.

Janssen *et al.* (1984) estudaram o desprendimento das bolhas de gás de hidrogênio e oxigênio em eletrodos de níquel em soluções de KOH e determinaram que os parâmetros que caracterizam o comportamento das bolhas aderidas à superfície do eletrodo durante o desprendimento do gás são:

- a densidade de corrente;
- a velocidade de fluxo da solução;
- a pressão;
- a temperatura;
- a concentração.

Segundo Jansen *et al.* (1984), as bolhas de hidrogênio, em soluções alcalinas, não coalescem tão facilmente quanto fazem as bolhas de oxigênio, uma vez que as bolhas de hidrogênio são menores do que as de oxigênio. Adicionalmente, devido ao pequeno tamanho das bolhas de hidrogênio, a região de influência destas é menor do que as das bolhas de oxigênio. Estes dois fenômenos resultam em flutuações menos significativas no

comportamento das bolhas de hidrogênio quando comparadas com as de oxigênio. Outra diferença notável entre a evolução de H_2 e O_2 é a ocorrência de uma camada de bolhas de hidrogênio livres, deslizando sobre a camada de bolhas de hidrogênio fixas, o que não foi observado na evolução de oxigênio. Conseqüentemente, em eletrodos onde ocorrem à geração de hidrogênio é difícil fazer uma distinção clara entre as bolhas aderidas e as bolhas livres e, por outro lado, para o eletrodo onde ocorre à evolução de oxigênio esta distinção é muito clara.

Janssen *et al.* (1984) verificaram que num eletrodo onde ocorre a formação de bolhas, o gás formado é transportado para o seio da solução tanto a partir de bolhas que partem da superfície do eletrodo, como pela difusão e convecção do gás dissolvido.

Desta forma, Janssen *et al.* (1984) concluíram que, a presença de bolhas de gás na superfície do eletrodo causa um aumento na resistência ôhmica da camada do eletrólito, adjacente à superfície do eletrodo, mostrando que este aumento de resistência está relacionado ao volume de bolhas fixas por unidade da superfície e ao raio de partida das bolhas.

II.7.4. Efeitos do desprendimento das bolhas

Segundo Vogt (1992) o gás formado a partir da reação eletroquímica, aparece primeiramente na forma dissolvida no eletrólito e sua concentração alcança o valor máximo na interface eletrodo/eletrólito. Desde que, a supersaturação do eletrólito com gás dissolvido, permaneça suficientemente pequena, o hidrogênio é transportado do eletrodo para o seio da solução apenas por difusão convectiva. Mas, se a concentração do gás dissolvido excede um certo valor, dependendo principalmente das condições do eletrodo e da espécie do eletrólito, sítios de nucleação na superfície do eletrodo tornar-se-ão ativos levando ao surgimento das bolhas de hidrogênio. Este crescimento das bolhas provoca um efeito microconvectivo no eletrólito, na qual é empurrado na direção radial do centro da bolha. Quando a bolha alcança um tamanho suficiente, a força de aderência é excedida pela força de empuxo e a bolha deixa o eletrodo induzindo, desta forma, um fluxo de arraste.

Vogt (1992) afirma que a formação das bolhas de gás sobre a superfície de um eletrodo geralmente significa mudanças nas condições operacionais de um reator eletroquímico. O desprendimento do gás sobre o eletrodo ou no seio do eletrólito pode beneficiar ou desfavorecer a operação da célula eletroquímica. Em alguns casos, existe um número de problemas relacionados com o desprendimento do gás que serão aqui destacados: a transferência de massa convectiva na forma dissolvida e o transporte na forma de gás. Estes

mecanismos interagem de forma que um aumento na taxa de desprendimento do gás favorece a difusão convectiva, mas um aumento na difusão convectiva impede o desprendimento do gás pela diminuição da supersaturação. Um dos efeitos mais importantes das bolhas aderidas sobre um eletrodo é que elas cobrem parte da superfície do eletrodo, resultando em um aumento na densidade de corrente local acima do valor calculado a partir da área total do eletrodo e, adicionalmente, aumentam o sobrepotencial.

As taxas extremamente altas de desprendimento de gás que ocorrem com altas densidades de corrente, aumentam o número de nucleação de sítios ativos na superfície do eletrodo e favorecem a coalescência de bolhas aderidas ao eletrodo. Uma cortina de bolhas inicialmente cobre pequenas áreas do eletrodo, mais pode cobrir quase completamente o eletrodo interrompendo a passagem de corrente e, conseqüentemente, afetando a transferência de massa (Vogt, 1984).

CAPÍTULO III – Metodologia

III.1. Materiais Estudados

No presente trabalho foram estudadas duas ligas comerciais denominadas como SAE 1020 e SAF 2205 em duas geometrias a saber: placa perfurada e tela. A liga SAF foi fornecida pela empresa SANDVIK e a liga SAE é utilizada normalmente pela UCS-Braskem S/A -AL.

III.2. Cálculo de área catódica

Para determinação da densidade de corrente, é importante a determinação com boa margem de precisão o cálculo da área eletroquimicamente ativa. Foi utilizado o programa Image Tool versão 3.00 para o cálculo da área catódicas, que utiliza para a determinação das áreas o contraste de cores, no nosso caso foram utilizadas as cores pretas para a superfície metálica do cátodo e branca, para as partes abertas. Para obter-se a cor branca foi realizados um recobrimento dos cátodos com uma massa a base de Carbonato de Cálcio, em seguida foram feitos os escaneamentos dos materiais e com o auxílio dos recursos de tratamento de imagem do programa, calculadas as áreas. As Figuras 9 e 10 mostram as imagens dos cátodos e a Tabela 1 mostra as áreas obtidas para os materiais estudados.

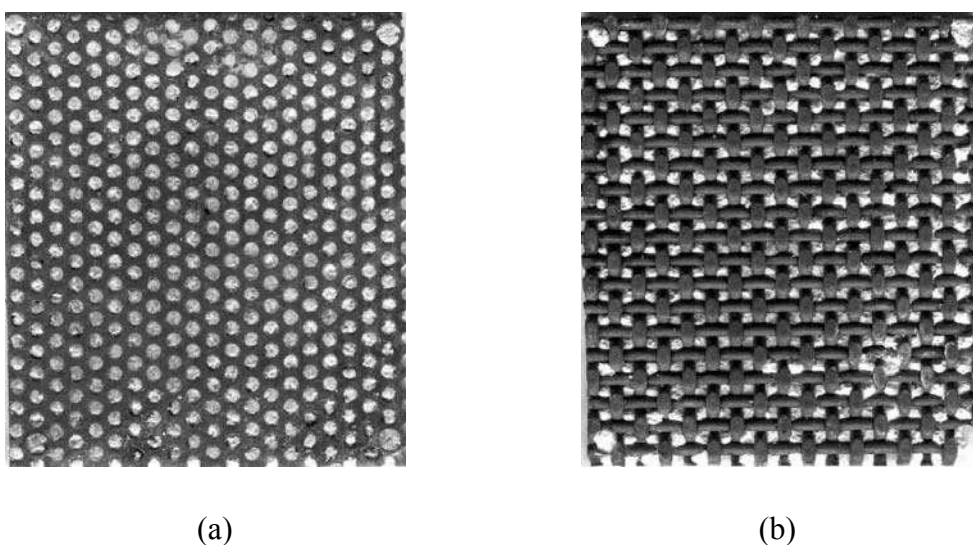


Figura 10: SAE 1020. (a) placa perfurada e (b) tela.

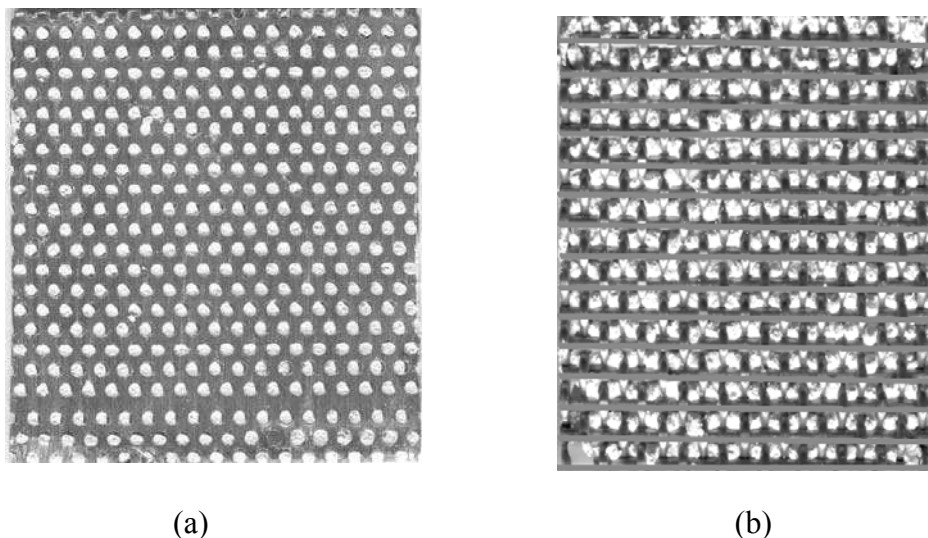


Figura 11: SAF 2205. (a) placa perfurada e (b) tela

Como o escaneamento do material nos dá uma imagem de superfície plana, para o cálculo das áreas das telas utilizou-se um fator, $\pi/2$, para corrigir a superfície curva do arame.

Tabela 1: Área catódica calculada através do programa Image Tool.

Material	Área (m²)
SAE 1020 PP	$4,0 \times 10^{-3}$
SAE 1020 T	$7,5 \times 10^{-3}$
SAF 2205 PP	$4,3 \times 10^{-3}$
SAF 2205 T	$7,4 \times 10^{-3}$

O cálculo da área geométrica do SAE 1020 PP foi de $3,8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ (fornecida pela Braskem S.A. UCS – Al). Pode-se verificar pela Tabela 1 a boa aproximação do método empregado.

A composição dos materiais estudados é apresentada na Tabela 2, conforme informações fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 2: Composição das ligas estudadas.

Composição (%)	Material	
	SAE 1020	SAF 2205
C	0,2000	0,0150
Si	0,2000	0,5200
Mn	0,2000	0,8200
P	-	0,0200
S	-	0,0005
Cr	-	22,2700
Ni	-	5,2800
Mo	-	3,1200
N	-	0,1680
Fe	99,4000	67,7865

Neste trabalho utilizaremos o material SAE 1020 PP como liga e geometria de referência pelo fato deste ser atualmente utilizado pela Braskem S/A na UCS (Unidade Cloro-Soda, Maceió Al).

III.3. Deposição do diafragma (amianto + polímero SM2)

Para deposição do diafragma de amianto, foi utilizado o procedimento pela antiga LPD (Trikem S/A) acrescido atualmente da inserção do polímero SM2, fornecido pela Braskem S.A. UCS – Al. O procedimento consiste no emprego de uma solução com 135 g/L de NaOH, 165 g/L de NaCl (licor de células), 12,5 g/L de amianto (60% de fibra longa e 40% de fibra curta) e 2,125 g/L de SM2. Considerando a relação de 1.46 kg de amianto/m² de área catódica que é a densidade do diafragma utilizada pela indústria a massa a ser depositada sobre o cátodo é de aproximadamente 6g.

A Figura 11 mostra o esquema experimental montado para a deposição do diafragma.

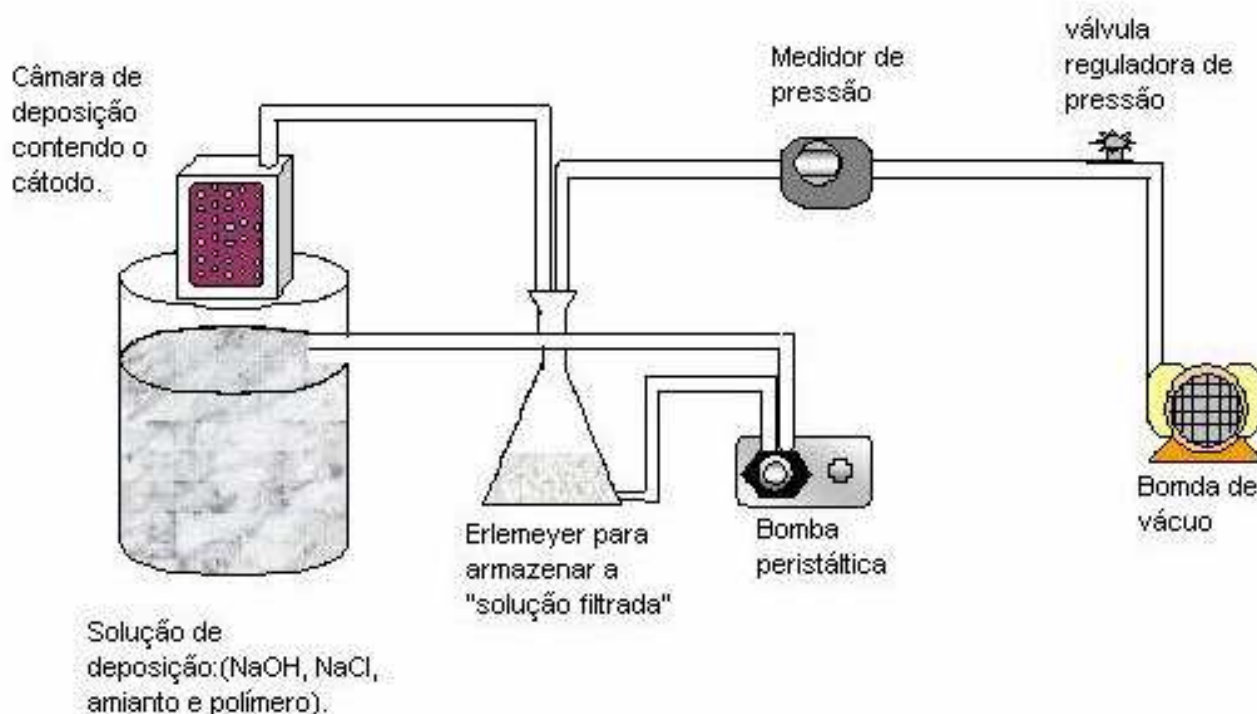


Figura 12: Montagem experimental para deposição dos diafragmas de amianto+SM2.

A solução de amianto foi agitada de 1,5 h a 2 h. Ao ser iniciada a deposição, a agitação foi interrompida e estabelecida uma pressão inicial em torno de 100mmHg. Após a filtragem de 250 ml da solução com a válvula fechada foi estabelecida uma pressão intermediária e então a válvula foi aberta e filtrado mais 250 ml da solução, onde foi estabelecida a pressão final em torno de 610 mmHg. Após o término da deposição, o diafragma ficou submetido a um vácuo de secagem por 30 min, onde ao final desta foi também anotada a pressão de secagem.

O Processo de deposição teve uma duração de aproximadamente 4 horas para cada um dos materiais estudados.

III.3.1. Queima do diafragma

Uma vez que o diafragma contém fibras de amianto e de um polímero denominado SM2, foi feita uma fusão de modo a favorecer a fixação das fibras do polímero nas do amianto fornecendo ao primeiro uma propriedade de agente “ligante”, aumentando assim a vida do diafragma.

A curva de fusão do SM2 que foi fornecida pela Braskem S.A. UCS – Al é mostrada na Figura 12.

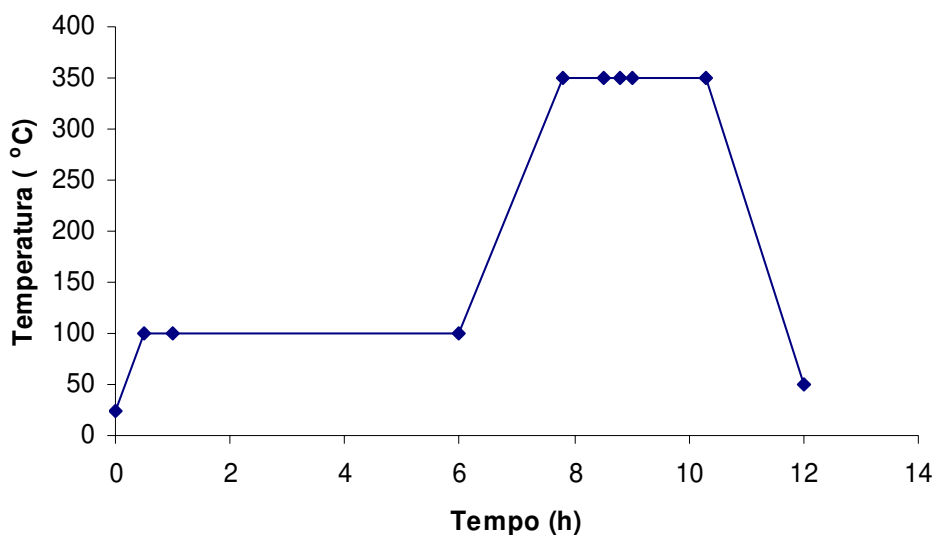


Figura 13: Curva de fusão do SM2.

A fusão foi realizada conforme indicação da Braskem S.A. UCS – Al, em uma mufla da marca Barnstead/Thermolyne, modelo Furnace 47900 durante 12 horas. Após a queima foram feitas as medidas de massa e espessura de diafragma depositada, utilizando um medidor de espessura MInitest 4100 da Elektrophysik.

III.4. Montagem do reator

A Figura 14 ilustra o modelo de circuito elétrico equivalente ao sistema formado pelo par eletrólito/cátodo.

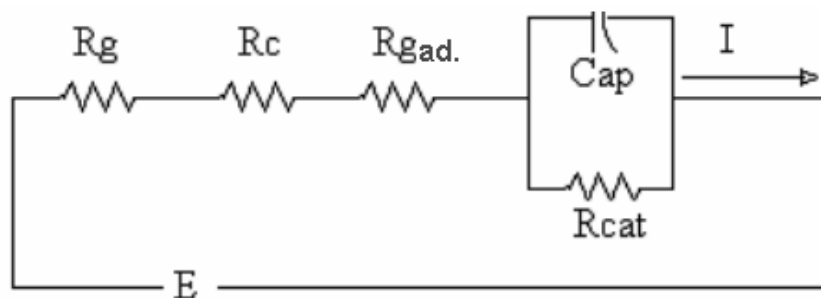


Figura 14: Modelo de circuito elétrico equivalente da semicélula catódica.

Neste modelo de circuito elétrico mostrado acima, onde R_c , R_g e R_{gad} correspondem à resistência ôhmica oferecida à passagem de corrente iônica pelo cátodo, fração volumétrica de gás dissolvido na solução e, fração volumétrica de gás adsorvido na superfície do cátodo respectivamente. Cap e R_{cat} correspondem à representação elétrica equivalente na interface do cátodo (superfície polarizável). Neste caso consideraremos R_{cat} e R_c constantes. A variação da medida do potencial deve-se apenas a R_g e R_{gad} (resistência do gás que sofre a influência da geometria catódica).

A Figura 14 mostra o mecanismo utilizado para suporte do material catódico e as sondas. A distância de cada sonda foi tomada em referência à altura ($H= 80$ mm) e largura ($L= 70$ mm) da janela do cátodo. Para representação dos resultados, os valores das coordenadas de cada sonda foi adimensionalizado através da razão X_i/L e Y_i/H ($i = 1,2...17$).

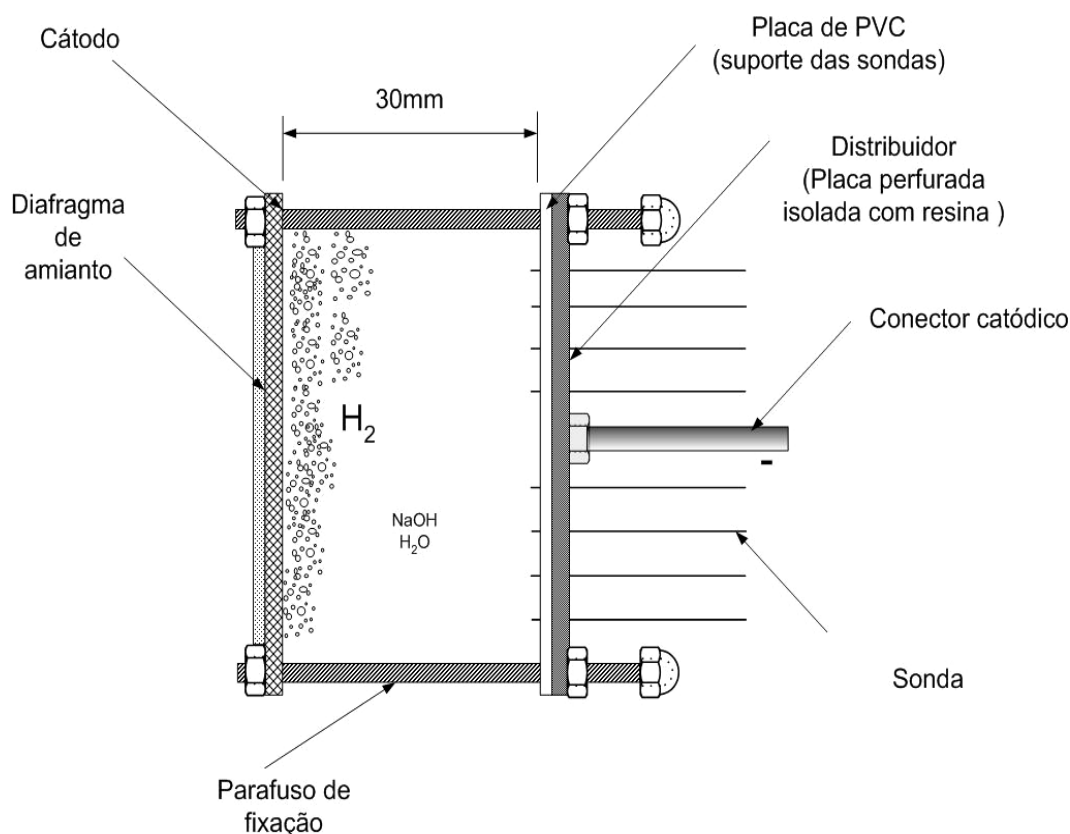


Figura 15: Esquema do perfil de localização das sondas para a medida de distribuição de potencial catódico.

Durante a polarização, com duração aproximada de 3,5 horas para as placas perfuradas e de 2,15 horas para as telas, as medidas experimentais de potencial foram tomadas em relação a um eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH (1,0M), variando a densidade de corrente entre 0,75 e 3,28 KA/m². Após a fase de polarização, a célula permaneceu operando na intensidade de corrente de 13,1A por aproximadamente 28 horas até atingir à estabilização (C_{NaOH}=12%). As medidas de potencial foram novamente realizadas desta vez variando de 3,28 a 0,75 KA/m².

Para a investigação da distribuição de potencial, 17 sondas de teflon (diâmetro interno = 0,51mm, capilar de Luggin) foram instaladas sondas no compartimento catódico, dispostas de modo a fornecer uma medida de distribuição de potencial catódica.

A Figura 15 ilustra o posicionamento de cada sonda em relação ao cátodo e à “janela” que divide os compartimentos anódico e catódico.

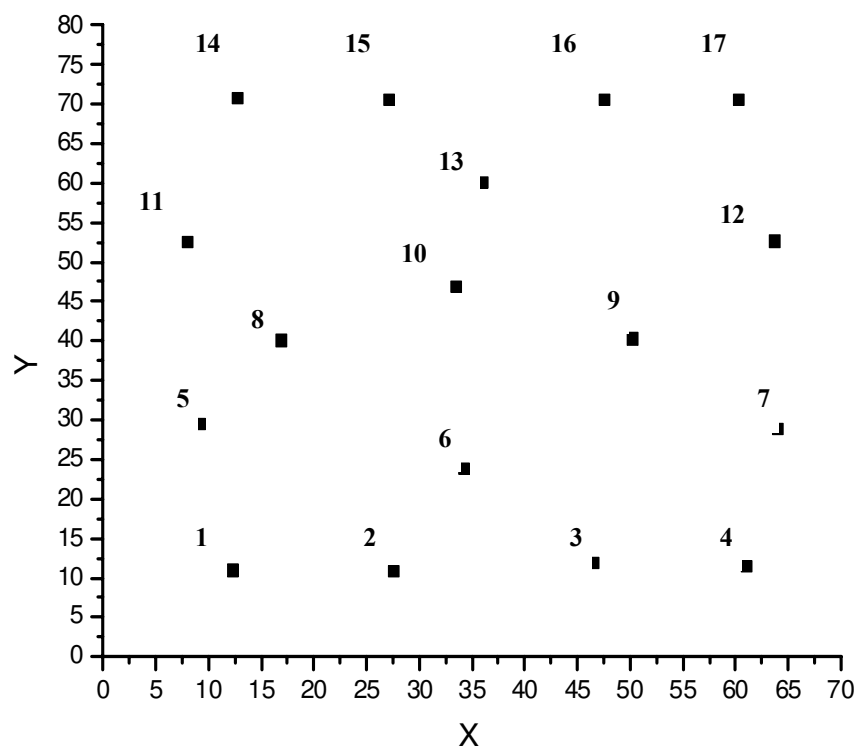


Figura 16: Representação ilustrativa da matriz de posicionamento das sondas.

Os eletrodos de referência foram construídos de modo a não fornecer variações significantes de medidas entre eles.

A Tabela 3 mostra as medidas de potencial catódico para o SAE 1020 PP realizadas entre os 17 eletrodos de referência, para uma intensidade de corrente $I = 0A$.

Tabela 3: Medidas de calibração dos eletrodos de referência.

Sondas	Medida 1 (V)	Medida 2 (V)	Medida 3 (V)	Média (V)
1	0,51	0,51	0,51	0,51
2	0,51	0,51	0,51	0,51
3	0,52	0,52	0,52	0,52
4	0,50	0,50	0,50	0,50
5	0,51	0,51	0,51	0,51
6	0,50	0,50	0,50	0,50
7	0,51	0,51	0,51	0,51
8	0,51	0,51	0,51	0,51
9	0,51	0,51	0,51	0,51
10	0,51	0,51	0,51	0,51
11	0,51	0,51	0,51	0,51
12	0,50	0,50	0,50	0,50
13	0,51	0,51	0,51	0,51
14	0,51	0,51	0,51	0,51
15	0,51	0,51	0,51	0,51
16	0,51	0,51	0,51	0,51
17	0,51	0,51	0,51	0,51

As medidas de potencial catódico dos 17 eletrodos de referência ofereceram um desvio padrão de 0,004851V, sendo as medidas realizadas representativas.

A Figura 16 representa a célula utilizada com a matriz de medição localizada no compartimento catódico. Como foi dito anteriormente, as sondas de teflon foram inseridas em posições conhecidas conectadas em cada eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH(1,0M) correspondente, as leituras (individuais) foram realizadas através de uma varredura automática utilizando-se um seletor de canais conectado a um multímetro de alta impedância de marca ICEL MD – 9000R acompanhado de um software para monitoramento computacional. Por outro lado, a leitura da queda de potencial de célula foi realizada utilizando-se um multímetro digital (4 dígitos) Minipa Modelo RE 69.

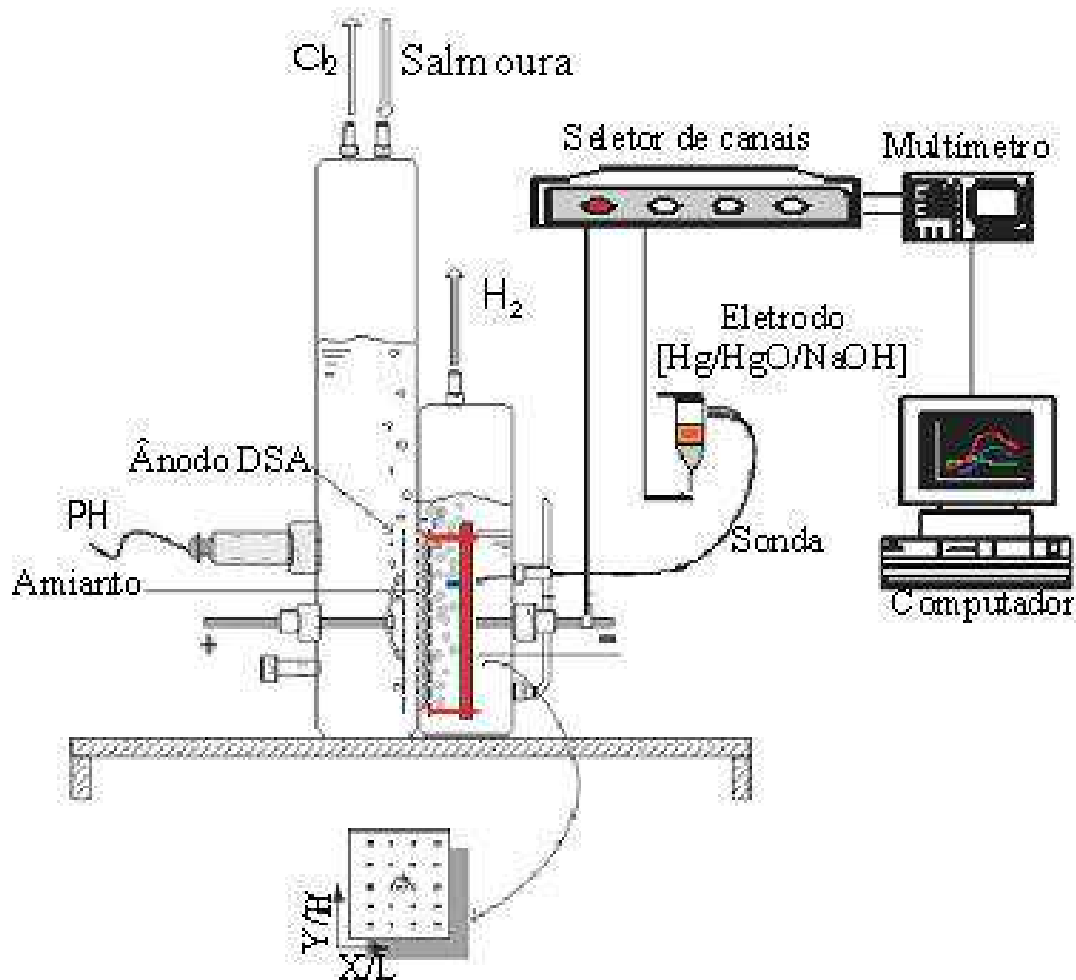


Figura 17: Esquema experimental.

III.5. Polarização

O procedimento de polarização foi realizado com aumento gradativo da densidade de corrente catódica a cada 25 minutos (ver Tabela 4). Este processo teve uma duração de aproximadamente 3,5 horas para as placas e de aproximadamente 2,15 horas para as telas. Como as telas possuem praticamente o dobro da área das placas perfuradas não foi possível obter valores iguais de densidades de corrente para toda faixa utilizada, em virtude do processo estar limitado pela máxima densidade de corrente de $2,63 \text{ KA/m}^2$ (intensidade de corrente de eletrólise = 13,1A), recomendado pelo fabricante do DSA[®] (De Nora).

Tabela 4: Intensidade de corrente e densidades de corrente para todos os materiais estudados.

Tempo	SAE 1020 PP		SAE 1020 T		SAF 2205 PP		SAF 2205 T	
	j	I	j	I	j	I	j	I
0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	0,75	3,0	0,75	5,7	0,75	3,2	0,75	5,5
50	1,00	4,0	1,00	7,5	1,00	4,3	1,00	7,4
75	1,25	5,0	1,25	9,4	1,25	5,4	1,25	9,2
100	1,50	6,0	1,50	11,3	1,50	6,4	1,50	11,1
125	1,75	7,0	1,74	13,1	1,75	7,5	1,74	12,8
150	2,25	9,0	---	---	2,25	9,6	---	---
175	2,75	11,0	---	---	2,75	11,8	---	---
200	3,28	13,1	---	---	3,06	13,1	---	---

j em KA/m² e I em Amperes

III.6. Cálculo da Permeabilidade do Diafragma

Para a determinação da permeabilidade dos diafragmas depositados foi utilizada a equação de Darcy para escoamento através de meios porosos (Sissom Pitts, 1979), dados pela equação abaixo:

$$B = \frac{v_{\infty} \mu L}{\Delta P} \quad (28)$$

onde: B é a permeabilidade do meio poroso (m²);

v_{∞} é a velocidade de escoamento do fluido (salmoura) através do meio poroso (m/s);

μ é a viscosidade do fluido, 0,0006 (Pa.s);

ΔP é a queda de pressão medida entre o compartimento anódico e o catódico (Kgf/m²);

L é a espessura do meio poroso (m).

III.7. Medidas de Distribuição média de potencial e de Potencial de célula.

As medidas de Distribuição Média de Potencial e Potencial de Célula durante a polarização foram realizadas por aproximadamente 3,5 horas para as placas perfuradas de 2,15 horas para as telas, conforme foi alcançada a densidade de corrente de acordo com a intensidade de corrente fornecida ao sistema (ver Tabela 4) e as medidas com a célula estabilizada (12% de soda) foram realizadas 28 horas após a célula ter sido colocada em plena operação (intensidade de corrente 13,1A) através da redução das intensidades de correntes aplicadas.

É importante deixar claro que neste estudo de avaliação de liga e geometria catódica, a medida que fornece as informações realmente importantes é a distribuição média de potencial catódico. Já que o potencial de célula não avalia diretamente o mecanismo reacional, adsorção e de desprendimento do hidrogênio diretamente envolvidos com as propriedades eletrocatalíticas e geométricas do eletrodo. Além do mais o potencial de célula, leva também em consideração as características do diafragma de amianto (variável não controlável do processo), sendo então apenas uma medida complementar para o nosso propósito.

CAPÍTULO IV – Resultados e Discussões

IV.1. Dados de deposição dos diafragmas (amianto + SM2)

A Tabela 5 mostra os dados obtidos durante a deposição do diafragma de amianto e polímero sobre a superfície dos cátodos estudados.

Tabela 5: Dados de deposição do diafragma (amianto + SM2) para todas os materiais.

Material	Espessura do diafragma (mm)	Massa do diafragma (g)	Pressão (Kgf/m ²)	V _∞ (m/s)	B (m ²)
SAF 2205 PP	3,23	7,80	127	8,39 x 10 ⁻⁰⁶	1,28 x 10 ⁻¹³
SAE 1020 T	1,83	8,53	160	2,02 x 10 ⁻⁰⁵	1,38 x 10 ⁻¹³
SAE 1020 PP	3,10	7,70	108	1,86 x 10⁻⁰⁵	3,19 x 10⁻¹³
SAF 2205 T	3,30	11,61	33	1,12 x 10 ⁻⁰⁵	6,73 x 10 ⁻¹³

Analisando os dados contidos na Tabela 5, podemos observar que, a massa de amianto depositada sobre os cátodos foi bastante variada, de 7,70g para o SAE 1020 PP a 11,61g para o SAF 2205T, ficando acima da massa desejada de 6g de acordo com os parâmetros de deposição utilizados na indústria.

Em relação à espessura do diafragma, para a referência SAE 1020 PP e para as amostras SAF 2205 PP e SAF 2205 T obteve-se uma média de 3 mm, já o SAE 1020 T obteve-se uma espessura bem inferior, sendo praticamente 50% menor.

Para as permeabilidades encontradas podemos observar que o material que apresentou a maior permeabilidade foi o SAF 2205 T o material que apresentou a menor permeabilidade foi o SAF 2205 PP.

Estas variações: massas depositadas, espessuras e permeabilidades, deve-se a dificuldade de se obter um controle efetivo do processo de deposição.

IV.2. Análise de concentração de cloretos e cloratos de sódio

A Tabela 6 mostra os dados obtidos para as frações de cloreto de sódio e clorato de sódio obtidos após 28 horas de eletrólise.

Tabela 6: Dados cloretos de sódio (NaCl) e cloratos de sódio (NaClO₃).

Material	Clorato (g/L)	Cloreto (g/L)
SAE 1020 T	0,41	208,08
Valores de referência (Braskem UCS)	<0,50	---
SAF 2205 PP	1,06	182,95
SAF 2205 T	1,08	222,11
SAE 1020 PP	1,20	187,04

Os dados da Tabela 6 mostram que a concentração de clorato de sódio obtivemos uma variação de 0,41 g/L para a SAE 1020 T a 1,20 g/L para a referência SAE 1020 PP, sendo apenas o SAE 1020 T menor do que o obtido na indústria como citado na Tabela 6 acima. Com relação ao cloreto de sódio (composto que não eletrolisado que migra do compartimento anódico para o compartimento catódico através de diafragma), observamos que as geometrias T (tela) apresentaram índices ligeiramente maiores do que as geometrias PP (placa perfurada) para todos os materiais estudados, isto se deve provavelmente ao fato da geometria tela ser mais aberta do que a geometria placa perfurada, contribuindo assim, para que os diafragmas depositados sobre as telas se apresentassem mais “abertos” e então ocasionando a migração do cloreto de sódio não eletrolisado através do diafragma.

As análises foram efetuadas conforme anexos I e III.

IV.3. Eficiência de Corrente e Eficiência de Energia

A Tabela 7 e a Figura 17 mostram os dados obtidos para as Eficiências de Corrente e Energia e Porosidades dos cátodos para todos os materiais estudados.

Tabela 7: Eficiência de corrente (E.C.), Eficiência energia (E.E.) e Porosidade dos cátodos (α_p).

Material	E. C. (%)	E. E. (%)	α_p (%)
SAF 2205 T	94,85	52,20	61,91
SAF 2205 PP	95,50	53,48	49,17
Valores de referência (Braskem UCS) (p/T=80°C)	98,00	60,00	54,76
SAE 1020 T	98,25	58,53	55,06
SAE 1020 PP	98,41	59,74	54,76

Referência: Basic Electrochemistry and Diaphragm cell Operation (Hooker).

A porosidade dos cátodos foi calculada apartir da equação 18.

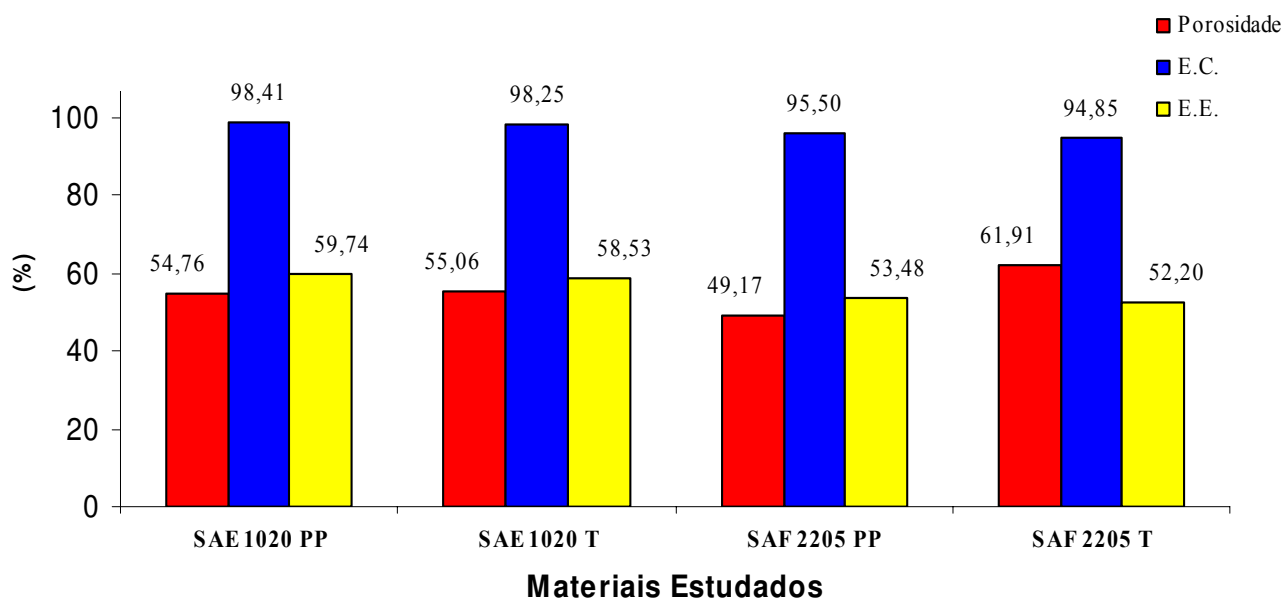


Figura 18: Comparação entre as Eficiências de Corrente e Energia e Porosidades médias para todas as ligas e geometrias estudadas.

Analisando os dados da Tabela 7 e da Figura 17, podemos observar que apesar de existir uma ligeira diferença de E.C. e E.E. entre os materiais estudados, estes apresentam (no presente trabalho) uma boa média em relação ao processo industrial sendo a eficiência de corrente catódica de aproximadamente 97% e eficiência de energia de aproximadamente 56%. Com relação à porosidade dos cátodos obtivemos uma média de 55% para todos os materiais estudados. Comparando nossos resultados com aqueles encontrados por Nishiki *et al.*(1987), podemos observar que todos os materiais estudados encontram-se próximos da faixa de porosidade ótima proposta de 40% por este autor, sendo o SAF 2205 PP o que mais se aproxima deste valor(equação 18). No entanto outros parâmetros estão envolvidos para redução do potencial catódico, como as propriedades eletrocatalíticas da liga estudada.

Os cálculos de E.C. e de E.E. foram realizados em relação à quantidade de soda produzida (anexos 4 e 5), indicando que o fluxo de carga elétrica transferida no processo foi efetivamente aproveitada para a produção de soda, com baixo desperdício energético.

IV.4. Distribuição média de potencial e Potencial de célula para a etapa de polarização.

A Figura 18 mostra a Distribuição Média de Potencial obtida para todos os materiais estudados em função das densidades de corrente aplicadas.

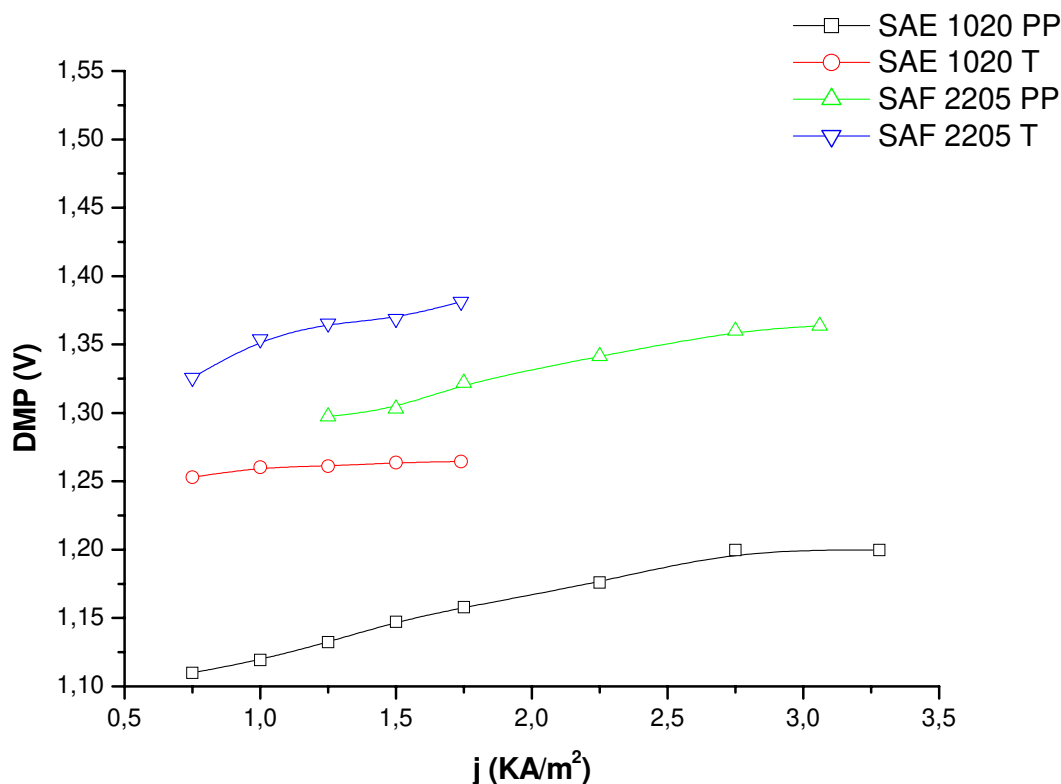


Figura 19: Comparação entre todos os materiais para a DMP em relação à densidade de corrente para a etapa de polarização ($T = 30 \pm 3$ °C).

A DMP (Distribuição média de potencial) é uma medida realizada no compartimento catódico onde é gerado o gás hidrogênio. Analisando a Figura 18, podemos observar que o material que apresentou a menor DMP foi o SAE 1020 PP (tido como material e geometria de referência) e o material que apresentou a maior DMP foi a amostra SAF 2205 T, sendo este comportamento observado desde a determinação do potencial de equilíbrio, para uma intensidade de corrente de 0 até 13,1A (agora com a presença de gás).

Do ponto de vista hidrodinâmico (fluido bifásico), isto se deve provavelmente ao fato de que durante a polarização, o aumento gradativo da produção das bolhas de gás (seguido do processo de coalescência e desprendimento), tem este mecanismo influenciado pelas microconvecções formadas durante a evolução da cortina de H_2 nas imediações do eletrodo. Nesta etapa as bolhas se desprendem da superfície do cátodo principalmente devido ao seu

crescimento, ou seja, as moléculas dos gases formados na superfície do eletrodo vão se acumulando de forma a reunirem-se em uma bolha de diâmetro tal que a tensão superficial entre a bolha de gás e o eletrólito é menor do que a tensão superficial da bolha de gás e o metal, como conseqüência o ângulo de contato entre a bolha e o metal diminui fazendo com que elas se desprendam mais facilmente, conforme mostra a Equação 26. A baixa concentração destas bolhas no início do processo forma uma microconvecção praticamente insuficiente para o desprendimento e arraste destas bolhas. Além do mais este fenômeno pode ser acentuado pela geometria do eletrodo. Neste caso, durante a polarização, a geometria tela, contribui para a retenção das bolhas de gás hidrogênio formados em sua superfície.

A Figura 19 mostra os potenciais de célula obtidos para todos os materiais estudados em função das densidades de corrente aplicadas. Muito embora o potencial de célula não represente um parâmetro indicativo da influência geométrica do eletrodo sobre o desprendimento de Hidrogênio, ele é importante, pois além de ser necessário para determinarmos a eficiência de energia do processo, ele indica indiretamente a qualidade (retenção) e quantidade das fibras do diafragma depositadas sobre a geometria em estudo.

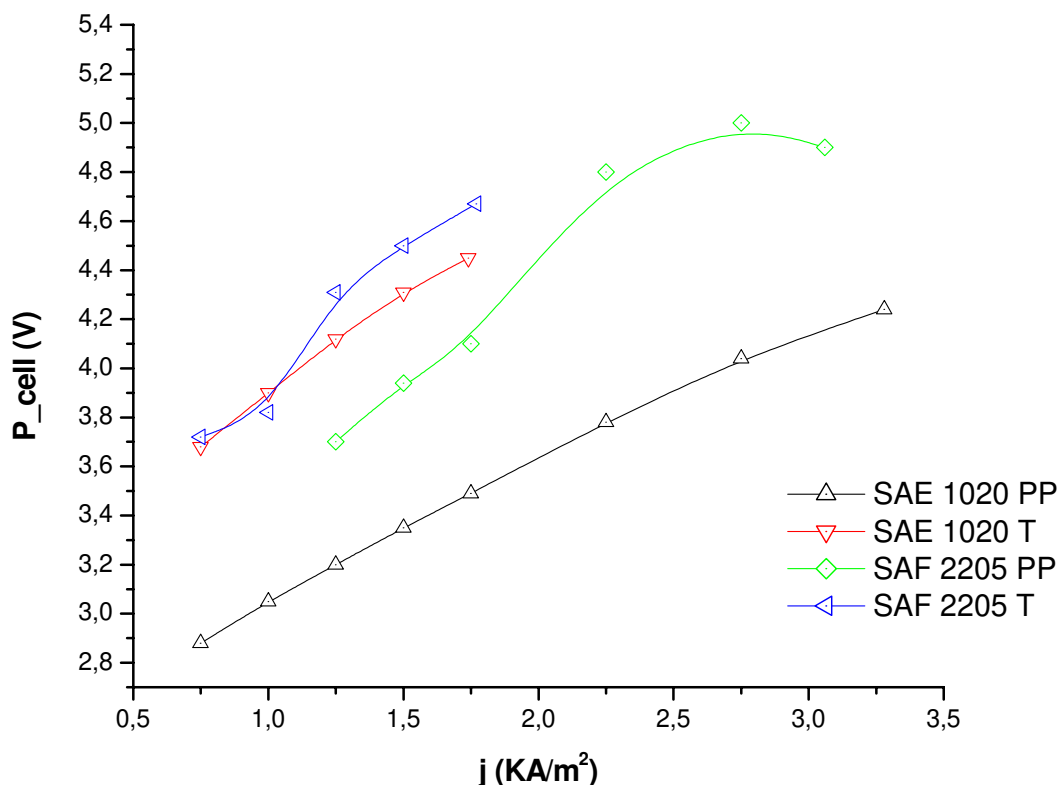


Figura 20: Comparação entre todos os materiais para a P_{cell} em relação à densidade de corrente para a etapa de polarização ($T = 30 \pm 3$ °C).

Analisando a Figura 19 podemos observar que o material que apresentou o menor

potencial de célula para intensidade de corrente de 13,1A foi a liga SAE 1020 PP e o maior potencial de célula alcançado para a amostra SAF 2205 PP. Se analisarmos estes dados do ponto de vista da permeabilidade do diafragma depositado (ver Tabela 5) podemos observar que o SAE 1020 PP apresentou a maior permeabilidade o que resultou no menor potencial de célula devido a baixa resistência oferecida para queda de potencial. Por outro lado a deposição do diafragma para a liga SAF 2205 PP apresentou a menor permeabilidade o que incide diretamente sobre o aumento de potencial de célula.

IV.5. Distribuição Média de Potencial e Potencial de célula após a estabilização da célula.

As Figuras 20 e 21 mostram as Distribuições Médias de Potenciais e Potenciais de célula obtidos para todos os materiais estudados em função das densidades de corrente após a estabilização da célula (concentração de 12% de soda cáustica).

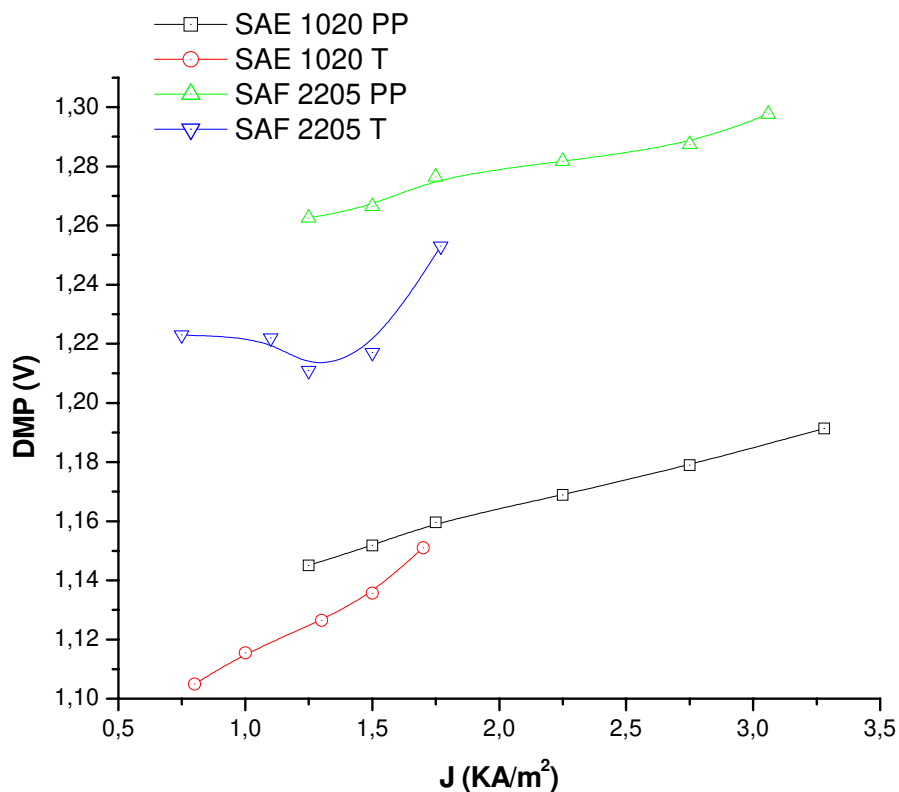


Figura 21: Comparação entre todos os materiais para a DMP em relação à densidade de corrente com 12% de NaOH ($T= 50\pm 3$ °C).

Analisando a Figura 20, podemos observar que ocorreu uma redução da DMP para as geometrias telas estudadas, comportamento observado para todas as densidades de corrente aplicadas.

Comparando as Figuras 18 e 20 (DMP para a etapa de polarização e fase de estabilização da célula com 12% de NaOH respectivamente), podemos observar que muito provavelmente devido ao efeito joule do processo eletrolítico que eleva a temperatura para 53°C, ocorre além do aumento de produção do gás (densidade de corrente máxima) um aumento da microconvecção devido ao desprendimento e ascensão das bolhas de hidrogênio, o que provoca um forte arraste das bolhas adsorvidas na interface eletrodo/eletrólito. Fenômeno este já explicado pela literatura (Vogt, 1989).

Dito de outra maneira, durante a estabilização da célula (intensidade de corrente de 13,1A) a concentração da população das bolhas de gás é mais elevada se compararmos com a fase de polarização, este fenômeno interage de forma a aumentar a taxa de desprendimento das bolhas de gás adsorvidas favorecida pela geometria curva dos fios da tela.

Podemos inferir que esta geometria provoca uma diminuição da tensão superficial das bolhas aderidas na superfície do material. Sendo assim a influência da força de arraste induzida por este microfluxo ao longo do eletrodo, age na vizinhança das bolhas que associada às forças de empuxo e reduzida tensão interfacial, diminui o diâmetro de partida da bolha. Como consequência temos a redução no potencial catódico medido.

Por outro lado como a tela apresenta uma superfície média eletroquimicamente ativa ($7,45 \times 10^{-3}$) praticamente o dobro da placa perfurada ($4,10 \times 10^{-3}$), o número de íons H^+ presentes no católito aumenta a área de cobertura dos mesmos sobre os sítios ativos presentes na interface metal/solução contribuindo para a redução do potencial medido.

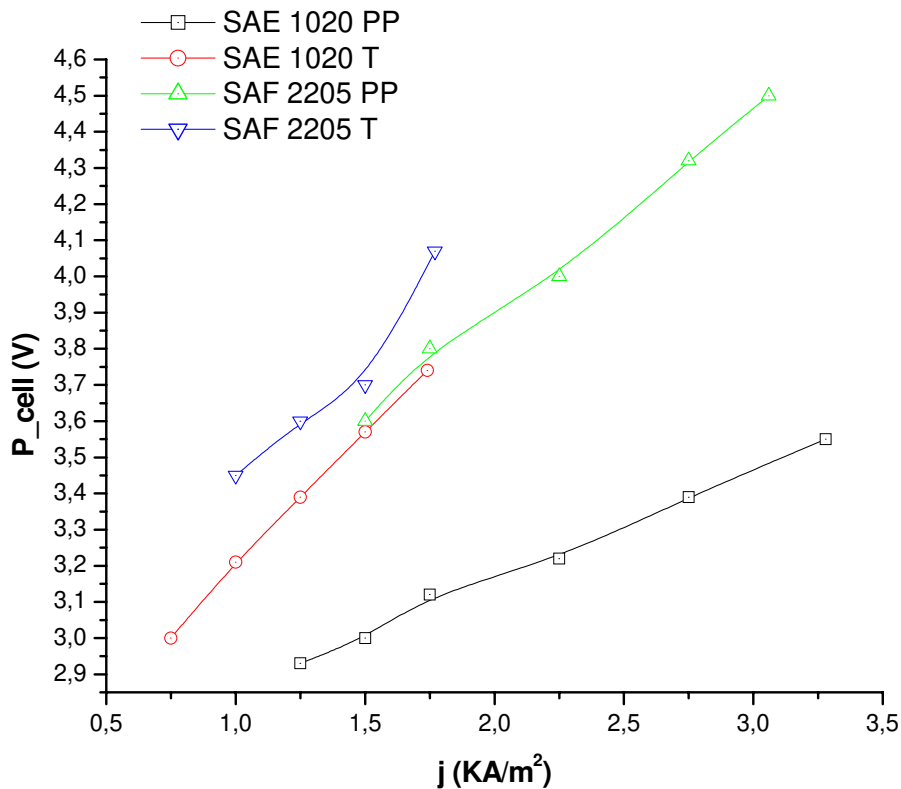


Figura 22: Comparação entre todos os materiais para a P_{cell} em relação à densidade de corrente com 12% de NaOH ($T=50\pm 3$ °C).

Novamente, a Figura 21 mostra o mesmo comportamento já discutido na Figura 19.

IV.6. Distribuição Média de Potencial e Potencial de célula tomando como referência o SAE 1020 PP (polarização).

A Figura 22 mostra a relação entre a DMP das amostras em relação a DMP para o SAE 1020 PP durante a polarização. A intenção é de quantificarmos em termos percentuais o aumento ou diminuição das DMP's em relação ao SAE 1020 PP.

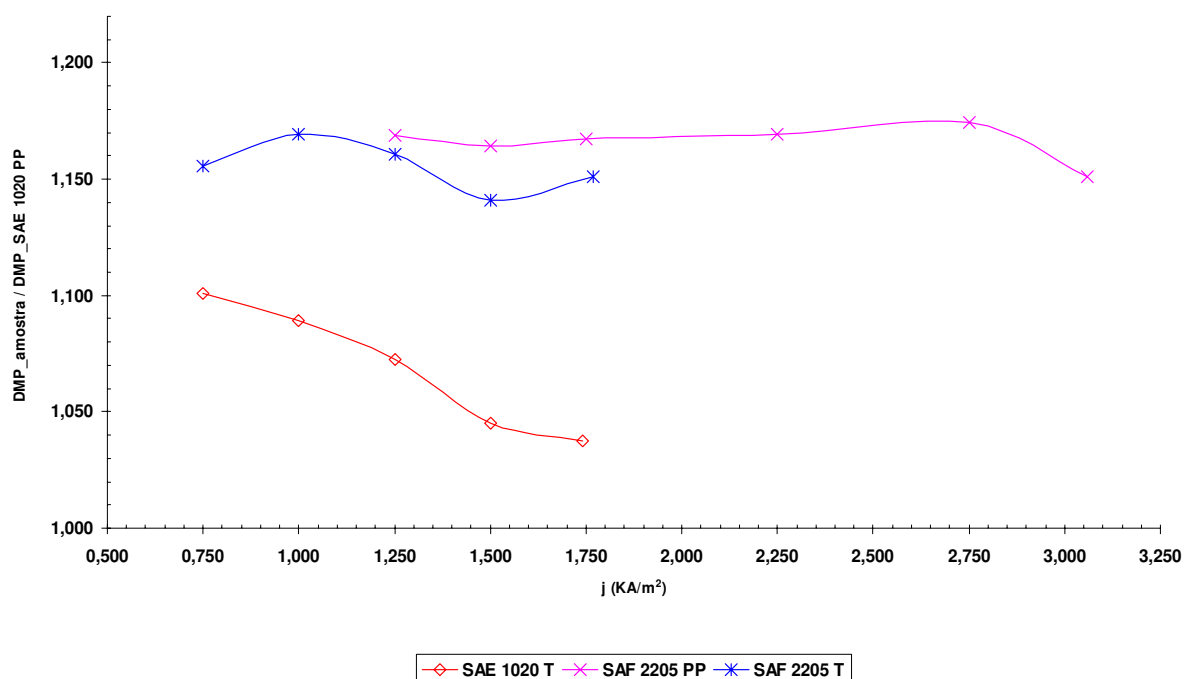


Figura 23: Relação entre a DMP das amostras e a DMP da referência (SAE 1020 PP) durante a polarização ($T = 30 \pm 3$ °C).

Analisando a Figura 22, podemos observar que todas as ligas/geometrias apresentaram neste caso uma DMP superior ao SAE 1020 PP, variando para o SAE 1020 T de 4% para $1,75 \text{ KA/m}^2$ e 10% para $0,75 \text{ KA/m}^2$. A SAF 2205 PP apresentou uma DMP média 16% superior para o intervalo de $1,75$ e $0,75 \text{ KA/m}^2$. Finalmente para a liga SAF 2205 T foi obtida uma DMP 15% maior entre intervalo de $1,75$ a $0,75 \text{ KA/m}^2$.

A Figura 23 mostra a relação entre os Potenciais de célula das amostras em relação ao Potencial de célula da liga de referência SAE 1020 PP em função das densidades de corrente aplicadas durante a polarização.

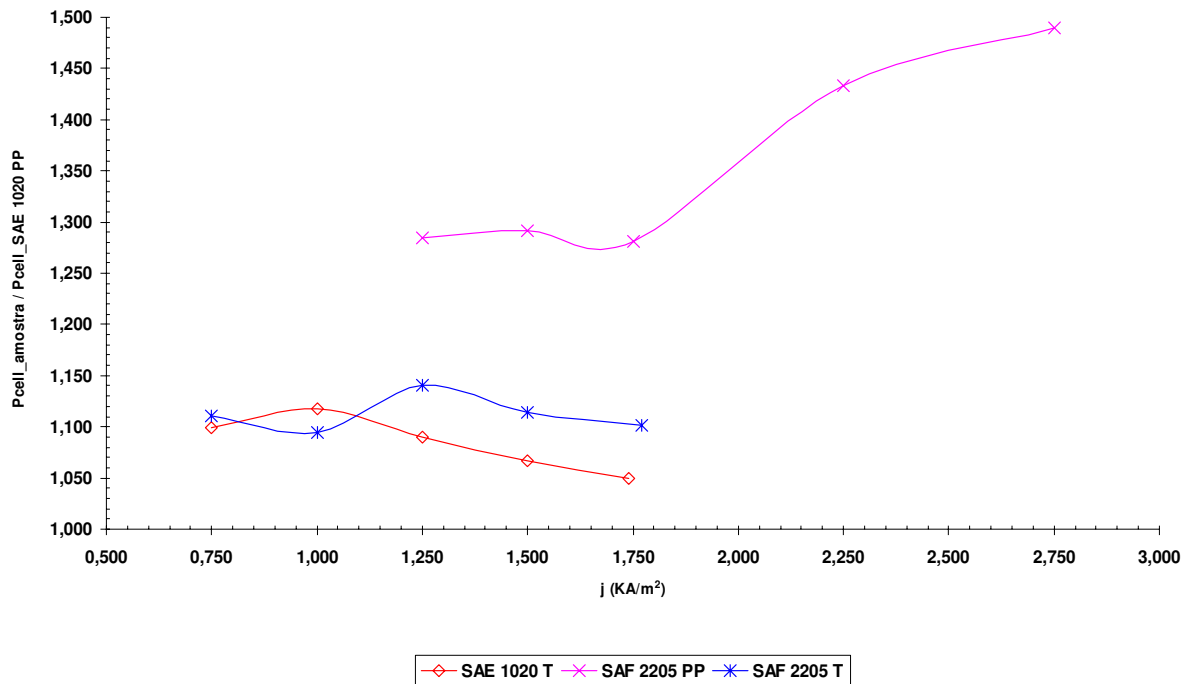


Figura 24: Relação entre os P_{cell} das amostras e da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente ($T = 30 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Podemos observar a grande influência da resistividade e baixa permeabilidade do diafragma depositado (compósito de amianto e polímero) em relação ao potencial de célula para o caso da liga SAF 2205 PP.

Neste caso houve um aumento máximo de 45% para a densidade de corrente operacional de $3,28 \text{ KA/m}^2$. Por outro lado, devido aos valores de permeabilidades relativamente próximas para o diafragma, as ligas SAE 1020 T e SAF 2205 T apresentaram relações em torno de 10% no intervalo de densidade de corrente considerado.

IV.7. Distribuição Média de Potencial e Potencial de célula tomando como referência o SAE 1020 PP (célula estabilizada).

As Figuras 24 e 25 mostram as relações discutidas anteriormente, mas agora, considerando a célula estabilizada com uma concentração no licor de 12% de NaOH.

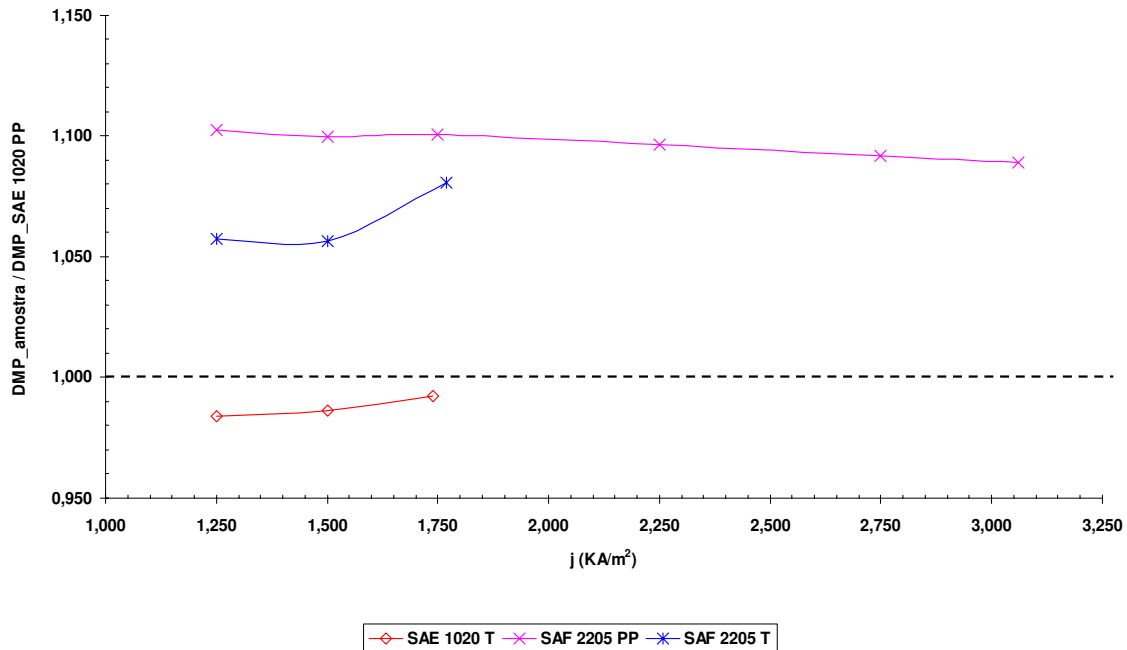


Figura 25: Relação entre a DMP das amostras e a DMP da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente, com 12% de NaOH ($T = 50 \pm 3$ °C).

Podemos observar como era de se esperar que o SAE 1020 T apresentou uma DMP inferior a 1% e 2% para 1,75 KA/m² e 1,25 KA/m² respectivamente com relação ao SAE 1020 PP. Por outro lado a liga SAF 2205 T apresenta uma DMP de 8% e 6% maior para 1,75 KA/m² e 1,25 KA/m² respectivamente enquanto que a amostra SAF 2205 PP apresentou um valor 10% superior entre a densidade de corrente de 1,75 e 1,25 KA/m².

Gostaríamos de chamar a atenção que neste caso apesar da geometria favorável do material SAF 2205 T, fica também evidenciado que a liga tem uma influência importante sobre a queda de potencial catódico. Por outro lado, do ponto de vista da corrosão, os materiais a base de ferro apresentam desvantagem, tendo sua vida útil diminuída ao longo do tempo, ao contrário das ligas a base de Fe/Cr/Ni/Mo, fenômeno detectado visualmente durante os experimentos.

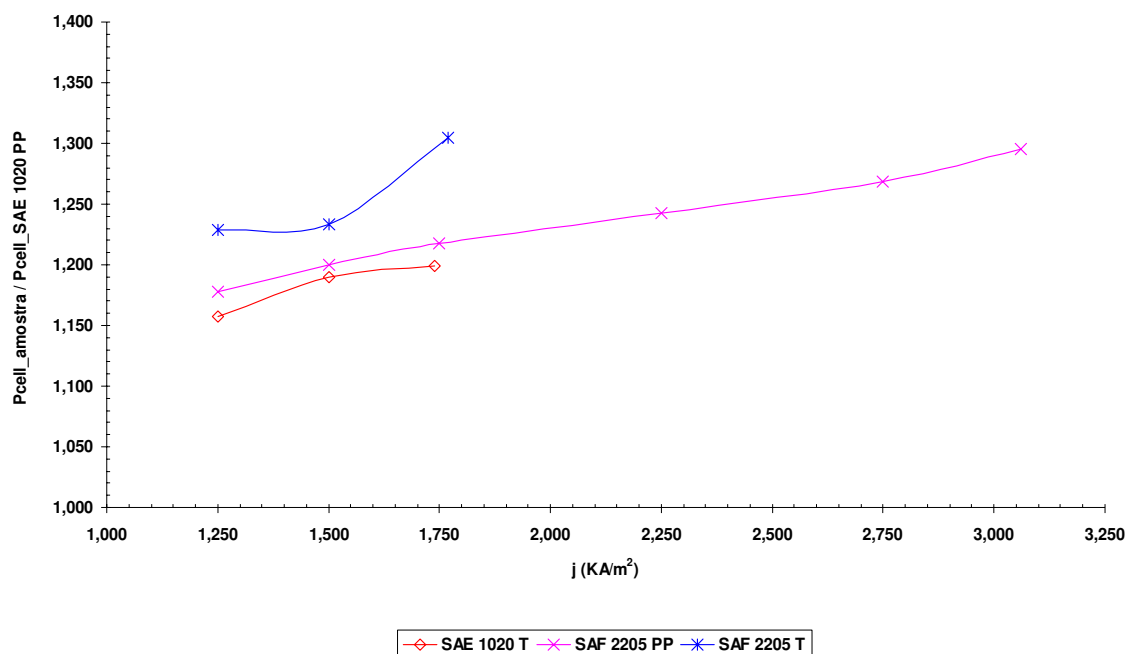


Figura 26: Relação entre a P_{cell} das amostras e a P_{cell} da referência (SAE 1020 PP) versus densidade de corrente, com 12% de NaOH ($T = 50 \pm 3$ °C).

Como já era esperado, podemos observar que devido a influência do diafragma todos os materiais estudados apresentaram um potencial de célula maior, onde temos a seguinte variação: a referência SAE 1020 T 20% maior na densidade de corrente de 1,75 KA/m² e 16% maior na densidade de corrente de 1,25 KA/m², a amostra SAF 2205 PP 22% maior na densidade de corrente de 1,75 KA/m² e 18% maior na densidade de corrente de 1,25 KA/m² e para a amostra SAF 2205 T 30% maior na densidade de corrente de 1,75 KA/m² e 23% maior na densidade de corrente de 1,25 KA/m². Estes valores refletiram nas eficiências de energia calculadas (ver Tabela 7), e mostraram que as ligas SAF tiveram valores em média inferiores a 10% dentro das faixas dos parâmetros de operação estudados.

IV.8. Gráficos de Superfície durante a polarização da célula.

As Figuras de 26 a 33 e a Tabela 8 mostram o mapeamento da distribuição de potencial catódico estudados durante a etapa de polarização, para cada material estudado.

As Figuras 26, 28, 30 e 32 representam os valores medidos para o potencial de equilíbrio. Como era de se esperar, para a intensidade de corrente igual a 0,0A, todos os cátodos estudados apresentaram uma superfície praticamente plana, evidenciando a ausência de bolhas de hidrogênio. O maior potencial de equilíbrio encontrado foi para o SAE 1020 PP ($\cong 0,73V$) e o menor, para o SAF 2205 T ($\cong 0,13V$), potenciais estes decorrentes das propriedades eletrocatalíticas intrínsecas de cada material. Por outro lado, as variações de potencial de equilíbrio encontrado para geometria diferente porém para a mesma liga, provavelmente é decorrente das condições de estado da superfície após o processo de decapagem (processo que utiliza uma solução de ácido clorídrico 10% para limpar a superfície do cátodo). Por exemplo, a liga SAE apresenta um velocidade de corrosão mais acelerada, e dependendo do tempo de montagem e operacionalidade da célula, esta condição pode influenciar nos potenciais de equilíbrio entre as geometrias tela ou placa. Por outro lado devido a composição de superfície a base de Fe/Ni/Cr e Mo da liga SAF, esta pode apresentar variações durante a decapagem, o que novamente pode influenciar o potencial de equilíbrio inicial. Vale ainda salientar que estas variações se tornam mais evidentes principalmente em estudos realizados em escala de bancada. Em escala industrial, estas variações ficariam à princípio desprezível devido as grandes áreas envolvidas.

As Figuras 27, 29, 31 e 33 mostram que, na etapa final da polarização para uma intensidade de corrente de 13,1 A, fica evidenciado a influência da geometria sobre o mapeamento da distribuição de potencial catódico, comprovando como já foi discutido anteriormente, a influência morfológica do material sobre o mecanismo de desprendimento acelerado ou não do Hidrogênio. O material que apresentou a maior distribuição de potencial, como era de se esperar (ver Figura 18), foi o SAF 2205 T ($\cong 1,38V$) e o material que apresentou a menor distribuição de potencial foi o SAE 1020 PP ($\cong 1,18V$), potencial este decorrente principalmente das propriedades eletrocatalítica do material como também da influência das bolhas do gás hidrogênio aderidas em sua superfície, já que neste ponto a influência da microconvecção é pequena, pois a célula ainda não se encontra plenamente estabilizada.

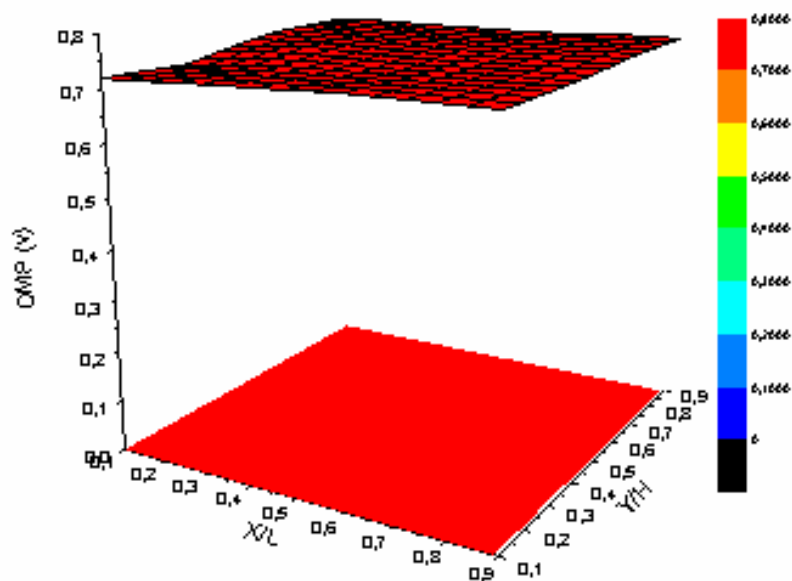


Figura 27:Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de $I = 0,0 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 0.29 \text{ V}$.

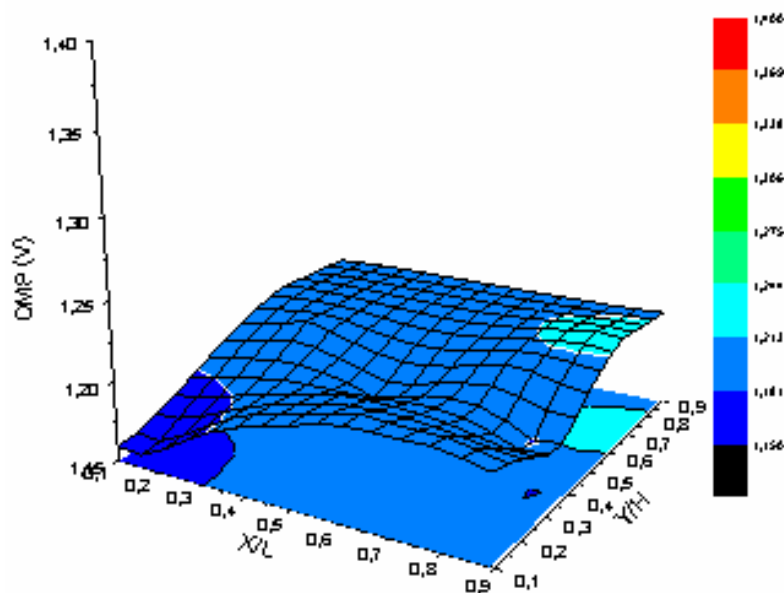


Figura 28:Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de $I = 13,1 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,24 \text{ V}$.

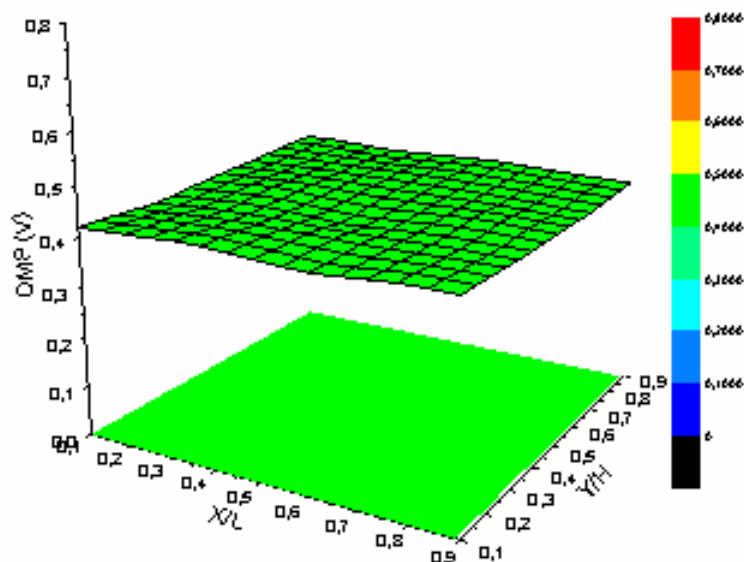


Figura 29: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAE 1020 T nas condições de $I = 0,0 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 0,40 \text{ V}$.

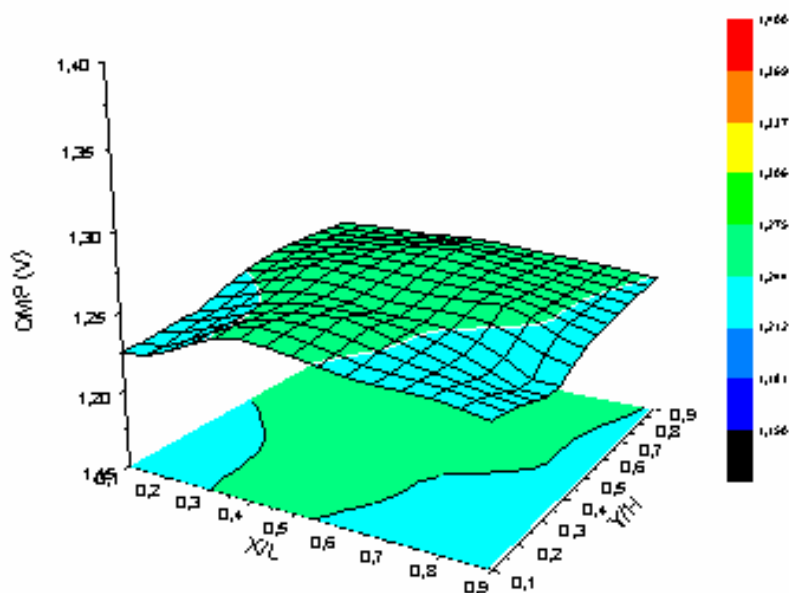


Figura 30: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAE 1020 T nas condições de $I = 13,1 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,45 \text{ V}$.

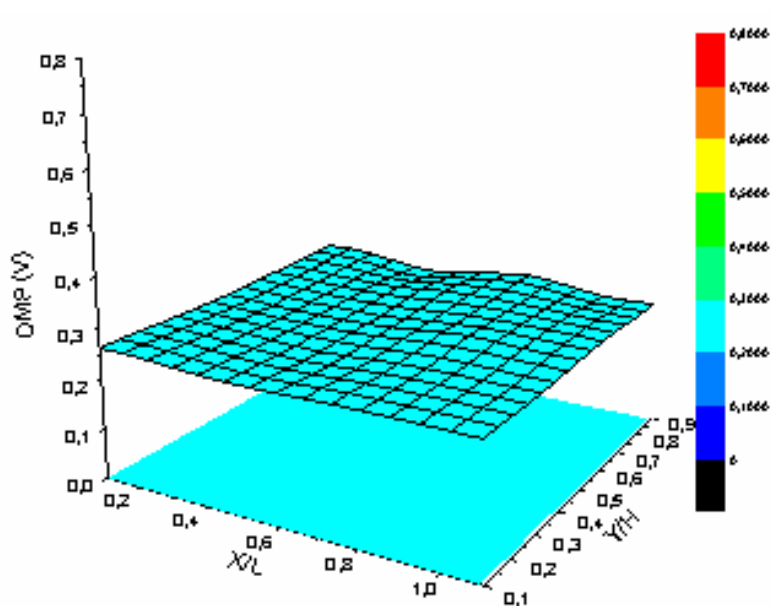


Figura 31:Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 0,0 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 0,55 \text{ V}$.

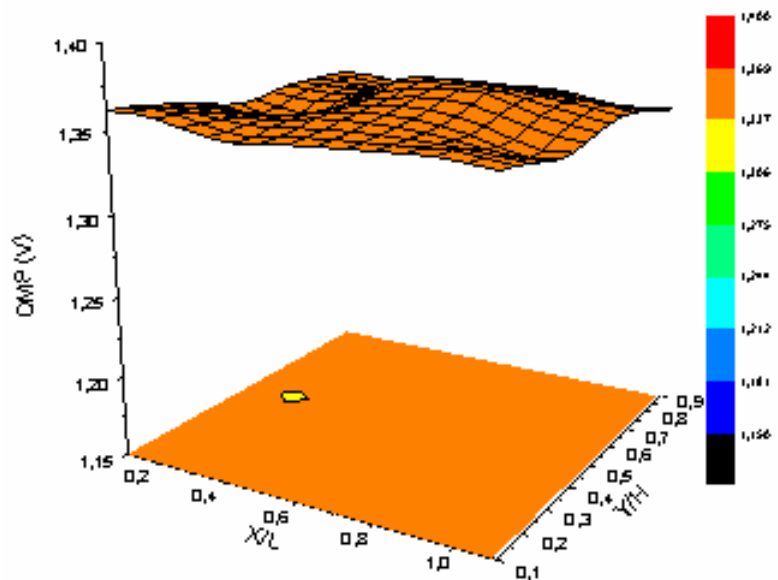


Figura 32:Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 13,1 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,70 \text{ V}$.

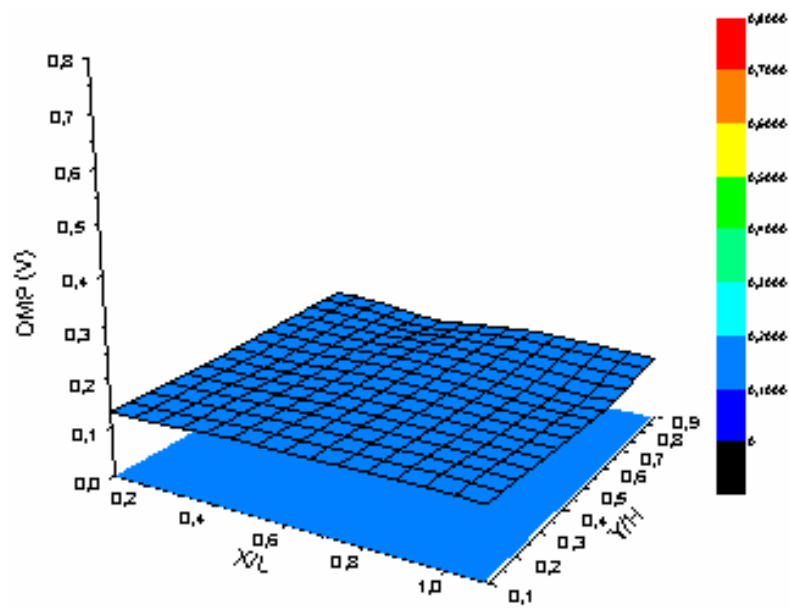


Figura 33:Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 0,0 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 1,20 \text{ V}$.

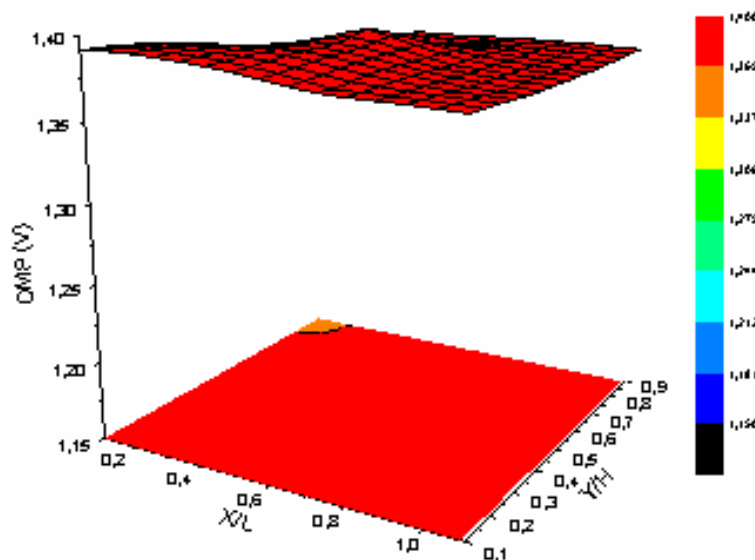


Figura 34:Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 13,1 \text{ A} / P_{\text{cell}} = 4,67 \text{ V}$.

Tabela 8: Distribuição média de potencial catódico para todos os materiais estudados durante a etapa de polarização.

Material	Distribuição média de potencial (V)	
	Sem intensidade de corrente	I = 13,1 A
SAE 1020 PP	0,73	1,21
SAE 1020 T	0,42	1,30
SAF 2205 PP	0,27	1,37
SAF 2205 T	0,13	1,38

IV.9. Gráficos de após a estabilização da célula.

As Figuras de 34 a 37 e a Tabela 9 mostram os gráficos das superfícies dos cátodos estudados após a estabilização da célula, após 28 horas aproximadamente de plena operação da célula na intensidade de corrente de 13,1A (concentração de 12% da soda produzida). Os dados mostram que as maiores parcelas ou regiões de menor potencial catódico, como era de se esperar (ver Figura 20), foi para o SAE 1020 T ($\cong 1,12V$), fenômenos este já discutido anteriormente, que ocorre devido a baixa retenção de bolhas (menor aderência) devido a geometria cilíndrica do arame. Por outro lado a geometria plana promove uma maior tensão superficial o que pode ser verificado pelo valor alcançado pela liga SAF 2205 PP ($\cong 1,28V$), 14,28% superior ao caso anterior. Estes resultados vêm apenas a complementar e corroborar com as discussões anteriores.

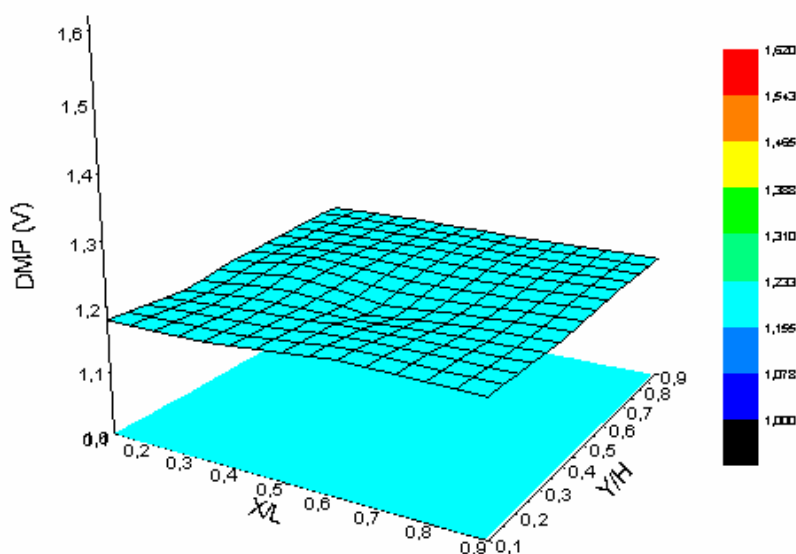


Figura 35: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 PP nas condições de I = 13,1 A / P_{cell} = 3,55 V / NaOH = 12%.

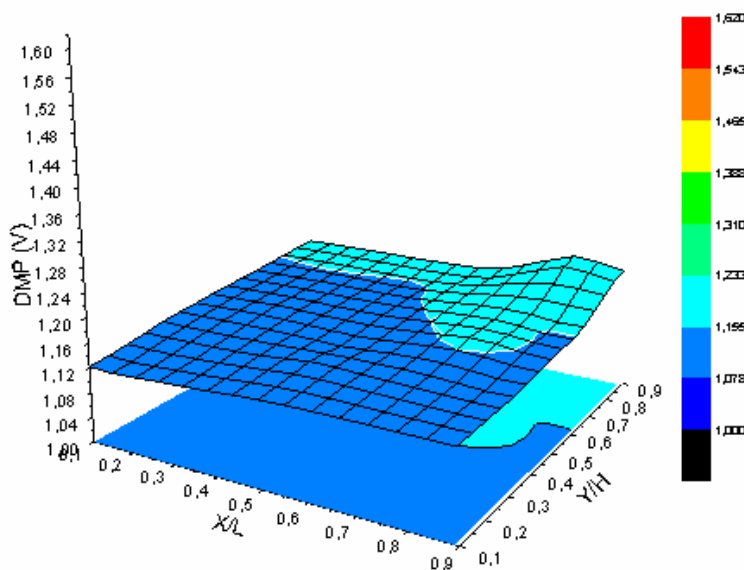


Figura 36: Gráfico de superfície da janela catódica para a referência SAE 1020 T nas condições de $I = 13,1$ A / $P_{\text{cell}} = 3,74$ V / NaOH = 12%.

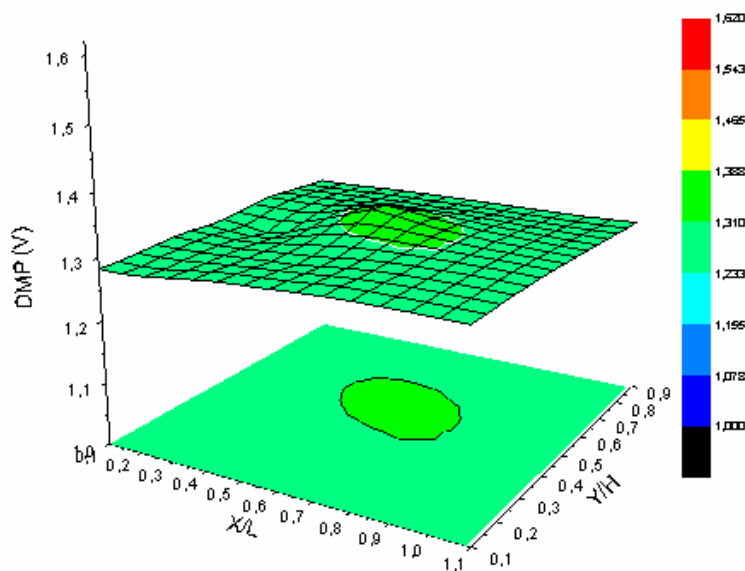


Figura 37: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 PP nas condições de $I = 13,1$ A / $P_{\text{cell}} = 4,50$ V / NaOH = 12,0%.

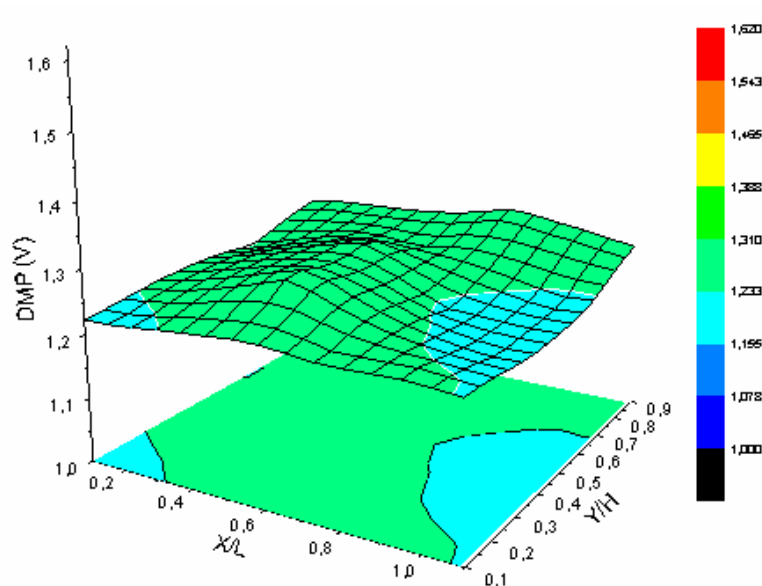


Figura 38: Gráfico de superfície da janela catódica para a amostra SAF 2205 T nas condições de $I = 13,1 \text{ A}$ / $P_{\text{cell}} = 4,07 \text{ V}$ / $\text{NaOH} = 12,36 \%$.

Tabela 9: Distribuição média de potencial catódico para os materiais estudados após a célula estabilizada em potencial e corrente ($I=13,1\text{A}$).

Material	Distribuição média de potencial (V)
SAE 1020 PP	1,18
SAE 1020 T	1,12
SAF 2205 PP	1,28
SAF 2205 T	1,23

CAPÍTULO V – Conclusões e perspectivas

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que:

- As DMP's obtidas durante o procedimento de polarização foram influenciadas principalmente devido ao mecanismo de crescimento das bolhas de gás formados na superfície, onde sua pequena concentração associada a uma baixa microconvecção é insuficiente para o pronto desprendimento e arraste das mesmas. Este fenômeno é acentuado pela geometria do eletrodo. Os resultados mostraram que a geometria tela contribuiu para uma maior retenção das bolhas de gás hidrogênio formado em sua superfície do que a placa perfurada, durante o aumento gradativo de potencial do eletrodo.
- As DMP's obtidas após a estabilização da célula (concentração de 12% de NaOH para $I = 13,0A$) foram influenciadas pelas altas concentrações de bolhas, provocando uma alta microconvecção aliada ao efeito joule que elevou a temperatura para 50 ± 3 °C.
- Os potenciais de célula (P_{cell}), tanto para a polarização quanto para a etapa de estabilização da célula (12% de soda) foi influenciado principalmente pela permeabilidade do diafragma depositado, não representando contudo, um parâmetro chave para o estudo específico da liga/geometria sobre o potencial catódico;
- Para as E.C. e E.E. foram obtidos valores em torno de 97% e 56% respectivamente para todos os materiais estudados, valores próximos aos industriais (98% e 60% respectivamente);
- Para os valores de $NaClO_3$ encontrados, estes se apresentaram superiores aos índices industriais, apenas o SAE 1020 T apresentou um valor menor. Os valores de NaCl encontrados evidenciaram que devido a porosidade das placas perfuradas ser menor do que a das telas, o diafragma depositado nas placas perfuradas apresentou menor permeabilidade, acarretando então numa menor migração de sal não dissociado do compartimento anódico para o compartimento ;
- A liga SAE 1020 apresentou um menor valor quanto a DMP e P_{cell} ;
- A liga SAF 2205 apresentou um maior valor comparado a liga SAE para DMP e P_{cell} ;
- Dentro das condições operacionais deste trabalho, a geometria mais favorável ao processo de eletrólise da salmoura foi a tela, apresentando uma redução em torno de

2,0% ($\approx 40\text{mV}$) do potencial catódico quando comparado com as placas para as duas ligas estudadas;

- Quanto à liga, o SAE 1020 apresentou uma DMP 14,28% ($\approx 100\text{mV}$) inferior ao SAF 2205 para as duas geometrias estudadas, no entanto, recomendam-se estudos complementares em condições operacionais próximas da industrial, como por exemplo, temperatura $T = 80^\circ\text{C}$;
- Assim, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho não é viável a substituição da liga SAE 1020 pela liga SAF 2205 no processo de produção eletrolítica de cloro-soda.

Perspectivas

- Estudo de corrosão aplicada às ligas já estudadas;
- Estudo microestrutural das ligas já estudadas, procurando correlacionar características do material com sua atividade eletrocatalítica;
- Estudo de outras ligas comerciais para o processo de produção de cloro-soda eletrolíticos.

Referências Bibliográficas

Albuquerque, I. L. T. - Acompanhamento dos Processos das Áreas de Cloro, Soda e Dicloroetano, Relatório de Estágio realizado na Unidade de Cloro/Soda Maceió – Al, (2004).

Andrade, M.H.S. – “Avaliação de Ligas de Níquel como cátodo para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio” – Dissertação de Mestrado, UFAL-DQ, (2000).

Basic Electrochemistry and Diaphragm cell Operation – Hooker – Salgema Indústrias Químicas S. A., Produção, (1976).

Boissonneau, P. and Byrne, P. - An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell; Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, pp. 767-775, (2000).

Chen W. X. – Kinetics of hydrogen evolution on hydrogen storage alloy electrode in alkaline solution and effects of surface modification on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, pp. 603 – 608, (2001).

Chialvo, A.C. and Chialvo, M.R.G. – Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes, Electrochimica Acta, vol. 44, pp. 841-851, (1998).

Coeuret, F. – Introducción a La Ingeniería Electroquímica, Volume II, 1ª edição, Editorial Reverte S.A., Barcelona, (1992).

Eidem, J. and Lunevall, L. - The Electrochemical Society's Proceedings of the Symposium on Extended Abstracts of Industrial Electrolytic Division, the Chlorine Institute, Spring Meeting, San Francisco, (1974).

Elvers, B., Hawkins, S. and Russey, W. - “Chlorine”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Editora John Wiley & Sons, 5ª ed, vol. 1, pp. 401, (1997).

Hine, F., Yasuda, M., Ogata, Y. and Hara, K.; Hydrodynamic studies on a vertical electrolyzer with gas evolution under forced circulation, *J. Electrochemistry Society*, vol. 83, pp. 131, (1984).

Janssen, L. J. J. and Van Stralen, S. J. D. – Bubble behaviour and mass transfer to an oxygen evolving transparent nickel electrode in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, vol. 26, pp. 1011 – 1022, (1981);

Janssen, L. J. J., Sillen, C. W. M. P., Barendrecht, E. and Van Stralen, S. J. D. – Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution, *Electrochimica Acta*, vol. 29, pp. 630 – 642, (1984);

Janssen, L.J.J., Gerates, J.J.M., Barendrecht, E. and Van Stralen, D.S.J.; Ohmic potential drop during alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, vol. 27, pp. 9, (1982).

Jorne, J. and Louvar, J.F; Gas diverting electrodes in the chlor-alkali membrane cell. *J. Electrochemistry Society*, vol. 2, pp. 127, (1980).

Kienzlen, V., Haaf, D. and Schnurnberger, W. - Location Of Hydrogen Gas Evolution On Perforated Plate Electrodes In Zero Gap Cells, *J. Hydrogen Energy*, vol. 19, pp. 729-732, (1994).

Manuais de Procedimento - Desenvolvimento de Cátodos Vantajosos para a Evolução de H₂, com Aplicação na Indústria de cloro-soda, Braskem S/A - Unidade UCS-AI (2001).

Monografia de Processo, Braskem S/A - Unidade UCS-AI, Área RPCS-Cloro, (2003).

Nishiki, Y., Aoki, K., Tokuda K. and Matsuda H. - Primary Current Distribution in a Two-dimensional Model Cell Composed of an Electrode with an Open Part - *J. Appl. Electrochem.*, vol. 14, pp. 653-661, (1984).

Nishiki, Y., Aoki, K., Tokuda K. and Matsuda H. - Current Distribution in a Two-Dimensional Narrow Gap Cell Composed of a Gas Evolving Electrode with an Open Part. - *J. Appl. Electrochem.*, vol. 17, pp. 67-76, (1987).

Notoya, R. – Components of overvoltage of hydrogen electrode reaction on nickel – *Electrochimica*, vol. 42., pp. 899-905, (1997).

Rousar, I.; Calculation of current density distribution and terminal voltage for bipolar electrolyzers. Application to chlorate cells. *J. Electrochemistry Society*, vol. 5, pp. 116, (1969).

Sissom, L. E. and Pitts D. R. – *Fenômenos de Transporte*, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979).

St-Pierre, J. and Wragg, A.A.; Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells-Part I. Experimental; *Electrochimica Acta*, vol. 38, 10, pp. 1381-1390, (1993).

St-Pierre, J. and Wragg, A.A.; Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells. Part II - Application in chlorine production; *Electrochimica Acta*, vol. 38, 13, pp. 1705-1993, (1993).

Vogt, H.; Electrochemical reactors with gas evolution, *Fortschr Verfahrenstechnik*, vol. 20, pp. 269, (1982).

Vogt, H – The rate of gas evolution at electrodes – I. An Estimate of Efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode, *Electrochimica Acta*, vol. 19, pp. 167 - 173, (1984).

Vogt, H – Studies on gas-evolving electrodes the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk, *Electrochimica Acta*, vol. 30, pp. 265- 270, (1985).

Vogt, H – The problem of the departure diameter of bubbles at gas-evolving electrodes, *Electrochimica Acta*, vol. 34, pp. 1429-1432, (1989).

Vogt, H – The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes-I. Theoretical, *Electrochimica Acta*, vol. 28, pp. 1421 - 1426, (1992).

Vogt, H – Contribution to the interpretation of the anode effect, *Electrochimica Acta*, vol. 42,17, pp. 2695-2705, (1997).

ANEXO I

AI: Determinação de cloreto de sódio (NaCl) – PORPD304

Para a determinação de cloreto de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: Nitrato de prata 0,1 N, cromato de potássio 5,0% como indicador e ácido Nítrico 3,5%. Para a determinação da concentração do sal presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaCl = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 58,45}{V_a} \equiv [g/l] \quad (A1)$$

onde: V= volume gasto de nitrato de prata na titulação;

N= normalidade de nitrato de prata;

f= fator de diluição (10);

V_a= volume da amostra.

ANEXO II

AII: Determinação de hidróxido de sódio (NaOH) – PORPD305

Para a determinação de hidróxido de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: ácido sulfúrico 1,5 N e fenolftaleína 1% em etanol, como indicador. Para a determinação da concentração de soda presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaOH = \frac{V \cdot N \cdot 40}{V_a} \equiv [g/l] \quad (A2)$$

onde: V= volume gasto de ácido na titulação;

N= normalidade do ácido;

V_a= volume da amostra.

ANEXO III

AIII: Determinação de clorato de sódio (NaClO₃) – PORPD306

Para a determinação de clorato de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: ácido fosfórico 1:1, sulfato ferroso amoniacal 0,1N, ácido sulfúrico 12N, ácido difenilamina sulfônico 0,25% e dicromato de potássio 0,1N. Para a determinação da concentração de clorato de sódio presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaClO_3 = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 17,74}{V_a} \equiv [g/l] \quad (A3)$$

onde: A= volume gasto de dicromato de potássio na titulação da amostra;

B= volume gasto de dicromato de potássio na titulação do branco;

N= normalidade dicromato de potássio (valor típico=0,10N);

V_a= volume da amostra.

ANEXO IV

A4: Determinação de Eficiência de Corrente e Eficiência de Energia – (Basic Electrochemistry and Diaphragm cell Operation (Hooker)).

Para a determinação das eficiências de corrente e energia, foram coletadas amostras de licor de célula em tempos variando entre 14 a 16 h no período noturno.

A eficiência de corrente do processo (E.C.), é definida pela equação:

$$\%E.C. = \frac{\text{Total de produto formado} \cdot 100}{\text{Total teórico de produto}} \quad (\text{A4})$$

O produto formado pode estar relacionado ao cloro ou a soda produzida durante determinado período de tempo, no nosso caso, como o eletrodo de trabalho investigado será o cátodo, o produto considerado será a soda. Como se sabe, a eficiência de corrente mede indiretamente a quantidade de carga elétrica real que foi utilizada no processo para formar o produto de interesse em relação ao seu valor teórico.

Outro fator importante a ser considerado é a eficiência de energia, (E.E.), dada pela relação:

$$\%E.E. = \frac{\% E.C. \cdot 2,24}{\text{Potencial de operação da célula}} \quad (\text{A5})$$

onde: 2,24 V corresponde ao potencial teórico de decomposição do processo, ou seja, a eficiência de energia mede a fração de energia total gasta para formar o produto de interesse.

