



Universidade de Departamento de Química
Aveiro

Ano 2013

**DANIELA SOFIA
MARQUES
REBELO**

**ESTUDO DO IMPACTO DAS IMPUREZAS
DA SALMOURA NO PROCESSO DE
ELETRÓLISE**



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2013

Departamento de Química

**DANIELA SOFIA
MARQUES REBELO**

**ESTUDO DO IMPACTO DAS
IMPUREZAS DA SALMOURA NO
PROCESSO DE ELETRÓLISE**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. João Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Eng.º Pedro Costa, Coordenador da Produção de Cloro-Álcalis da CUF-QI.

Dedico este trabalho à minha Família

o júri

presidente

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes

professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engº António Pedro Gomes Martins da Costa

Coordenador da produção de cloro-álcalis da CUF-QI

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à direção da CUF-QI pela oportunidade de fazer este trabalho nas suas instalações; ao Eng^o Pedro Costa, ao João Silva e à Catarina Dias por toda a colaboração, orientação, disponibilidade, e amizade; À Dulce, à Susana, ao Dionísio, ao Hugo e ao Rui pelo convívio e companhia nas horas de almoço; à Anabela, Clara, Sofia, Joana, João M. e Sérgio pela amizade e companheirismo; ao Dr. Paulo Araújo por toda a preocupação com a minha segurança e bem-estar; ao Alexandre pela disponibilidade; à D. Adélia Arrojado e ao Sr. Luís Valente pela paciência e receptividade; A todos os operários que de uma forma ou outra tornaram esta minha experiência muito mais agradável. Senti-me em casa!

Agradeço também ao meu orientador Dr. João Oliveira e à Dra. Inês Portugal pelo acompanhamento e esclarecimentos.

Um muito obrigada à Tânia, à Susana, à Sandra, à Bianca e ao Fernando pela amizade, bom humor e força demonstradas sempre e a toda a hora.

Quero agradecer também ao Staff do Portal por tudo o que me ensinaram, em especial ao Sr. Jorge, à D. Lucília e à Celeste pelo incentivo que sempre me deram.

Obrigada também às colegas da ITAU: Fernanda, Clarinda, Margarida e Elsa pela força que me têm dado em cada passo desta reta final.

Um obrigado enorme ao Filipe, pela compreensão e amor que sempre mostrou; ao Miguel, Diogo e Rodrigo pela alegria transmitida todos os dias; aos meus manos António e Nelson e quase-manas Elisabete e Inês, pelo apoio a todos os níveis; porque nunca deixaram que me faltasse aquilo que era necessário para continuar a luta todos os dias; Ao meu tio José, pelo amparo que me deu, não só agora, mas em toda a minha vida; Aos meus pais pelo carinho, apoio e amor incondicional e por me terem tornado a pessoa que hoje sou!

palavras-chave

Eletrólise, salmoura, cloro, membrana de permuta
catiônica, ferro, monoclorobenzeno

resumo

A indústria de cloro-álcalis é uma indústria com bastante expressão no panorama da indústria química mundial. O cloro e soda cáustica produzidos são dois intermediários de referência com uma ampla gama de aplicação nas mais diversas indústrias. Em Portugal, a maior empresa deste ramo é a CUF-QI.

Uma vez que, nesta indústria, grande parte dos custos de produção está associado ao consumo elétrico é essencial que se minimizem todas as fontes de aumento de potencial. Esta redução só é possível identificando a sua origem e quantificando a sua magnitude. A tecnologia de eletrólise que domina neste momento na indústria é a de células de membrana. Uma das principais limitações da tecnologia de membrana é a baixa tolerância dos seus elementos, em especial da membrana, às impurezas dos eletrólitos. A salmoura que é utilizada como matéria-prima para a eletrólise é uma potencial fonte de impurezas que, apesar de ser sujeita a pré-tratamentos, apresenta, na admissão à célula um teor de impurezas que poderá conduzir a uma diminuição do desempenho da célula. A literatura é escassa e aquela que existe é feita de modo essencialmente qualitativo: uma associação entre a presença de impurezas e o aumento de potencial e diminuição da eficiência. Assim, o estudo dos efeitos e consequências das várias impurezas na membrana, e consequentemente na globalidade do processo, da eletrólise faz todo o sentido.

Tendo em conta a realidade da empresa, estudou-se, neste trabalho, o efeito da presença de ferro e de monoclorobenzeno na salmoura. Os ensaios foram efetuados numa célula piloto com uma membrana de 9 cm² que reproduz a operação industrial. As concentrações das impurezas foram amplificadas relativamente à operação normal com vista a permitir, em tempo útil, verificar alterações no comportamento da célula.

Para avaliar o desempenho da célula recorreu-se a técnicas de caracterização genéricas tais como a espectroscopia de varrimento eletrónico e algumas mais específicas da eletroquímica como a espectroscopia de impedância eletroquímica e a medição de potencial em estado estacionário. A caracterização do sistema envolveu ainda, técnicas de teor mais prático e mais usadas deste tipo de indústria como a determinação do fator-k.

Verificou-se que além dos danos visíveis a olho nu na membrana e da maior ou menor estabilidade do potencial ao longo dos ensaios, não existiram dados que comprovem danos nas membranas nas operações com impurezas, mesmo no caso em que o pH sofreu alteração. O tempo definido para cada experiência pode ter-se revelado insuficiente para reproduzir um efeito significativo nas variáveis avaliadas.

keywords

Electrolysis, brine, chlorine, cationic-exchange membrane,
iron, monochlorobenzene

abstract

The chlor-alkali industry has a strong expression in the world chemical industry. Chlorine and caustic soda that are produced by this industry are two intermediate products with a wide range of applications in other type of industries. In Portugal, the greatest chlor-company is CUF-QI.

In the chlor-alkali the energy consumption represents the major cost factor in the production costs. This way, it is desirable to keep high process performance. that all fonts of increasing potential are reduced. For that it is essential to distinguish and monitor the different components affecting the power consumption. The membrane technology is dominating the actual chlor-alkali industry. One of the drawbacks of that kind of technology is the low tolerance of the cell components, specially the membrane, to the presence of impurities in electrolytes. The presence of impurities in brine will lead to a cell performance decrease. The literature about this issue is scarce and the one that exists is essentially qualitative: it associates the presence of impurities to the potential increase and current efficiency decrease. So, the study to assess the effects of impurities on the membrane and consequently on the electrolysis performance is of great importance.

Having into account the company reality it was defined to study the effects of iron and silica. Due to operation constraints it was not possible to perform an accelerated life test with silica. As so, instead it was decided to study the effect of organic compounds, namely monochlorobenzene. The tests were performed in a pilot cell with a 9 cm² membrane that reproduces the industrial operation. The impurity concentrations, iron and monochlorobenzene, were amplified relatively to normal operation to perform an accelerated failure study.

For this verification generic characterization techniques were used such as scanning electron microscopy. Electrochemical impedance spectroscopy and measure of potential at steady-state were used too. The system characterization also included a typical technique of this industry –the so called k-factor determination.

It was concluded that significant damages in membranes don't exist even when pH value was modified. The time defined to operation could have been insufficient to reproduce the predicted effects on the variables studied.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	XVIII
ÍNDICE DE TABELAS	XX
SÍMBOLOS.....	XXI
ABREVIATURAS	XXII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A EMPRESA.....	1
1.2 INDÚSTRIA DE CLORO-ÁLCALIS.....	2
1.2.1 Mercado.....	2
1.3 FUNDAMENTOS	3
1.3.1 Célula galvânica e eletrolítica.....	3
1.3.1 LEI DE FARADAY.....	5
1.3.2 EFICIÊNCIA DA CORRENTE.....	6
2 ESTADO DA ARTE.....	7
2.1 TIPOS DE CÉLULAS DE ELETRÓLISE	7
2.2 CÉLULAS DE MEMBRANA.....	7
2.2.1 Ânodo.....	8
2.2.2 Cátodo	9
2.2.3 Membrana	9
2.2.3.1 Estrutura	9
2.2.4 Danos das membranas	11
3 SALMOURA.....	14
3.1 IMPUREZAS E EFEITOS	14
3.2 TRATAMENTOS DA SALMOURA.....	17
3.3 ACIDIFICAÇÃO DA SALMOURA	18
3.3.1 Experiência realizada por fabricante de membranas	18
4 METODOLOGIA – MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 CÉLULA	20
4.2 PROCEDIMENTO	21
4.3 REAGENTES E PRODUTOS	22
4.4 EQUIPAMENTOS AUXILIARES.....	23
4.4.1 Fonte Potenciostática/Galvanostática	23
4.4.2 Multímetro.....	23
4.4.3 Estação eletroquímica	24
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
4.5.1 Curvas de polarização.....	24
4.5.2 Eficiência de corrente	25
4.5.3 Medição de impedância.....	26
4.5.4 Potencial em estado estacionário.....	28
4.5.5 SEM/EDS	28
4.6 TRABALHO COMPLEMENTAR.....	29
4.6.1 Alterações à unidade existente.....	29
4.6.2 Alterações aos objetivos iniciais	31
5 RESULTADOS	33

5.1	ENSAIOS DE FERRO COM MEMBRANA DE ÁREA DE 100 CM ² E ELÉTODOS DE REDE.....	33
5.2	ENSAIOS COM MEMBRANA DE ÁREA ATIVA 9 CM ² E ELÉTODOS PLANOS.....	39
5.2.1	<i>Branco.....</i>	39
5.2.2	<i>Adição de ferro com o anólito a pH 4</i>	42
5.2.3	<i>Adição de ferro com o anólito a pH 2</i>	47
5.2.4	<i>Adição de monoclórobenzeno</i>	51
5.2.5	<i>Análise visual à membrana depois dos ensaios com ferro</i>	54
5.2.6	<i>Ensaio de verificação intermédia.....</i>	56
5.2.7	<i>Comparação</i>	56
5.2.8	<i>Interpolação do tempo de operação</i>	58
	CONCLUSÕES	61
	TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	ANEXO A	65
	ANEXO B	67
	ANEXO C	68
	ANEXO D	69

Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquema representativo das ligações comerciais que as empresas do polo químico de Estarreja estabelecem entre si.....	1
Figura 2.1 Esquema representativo de uma célula de membrana no processo de eletrólise de salmoura.....	8
Figura 2.2 Estrutura mecânica normal do tipo de membrana de permuta iónica utilizada na indústria de cloro-álcalis. Corte transversal. Adaptado de (2).....	10
Figura 2.3 – Apresentação de exemplo de furo, visto do lado anódico da membrana do lado esquerdo e do lado catódico do lado direito. (15).....	12
Figura 2.4 – Exemplo de bolha; Imagem do perfil da membrana, com aumento de 50 vezes onde se nota o espaço entre a camada carboxílica (em cima) e a camada sulfónica, mais abaixo. (16).....	12
Figura 3.1 Perfil de pH na célula de membrana e o tipo de impurezas que precipitam nas diferentes camadas poliméricas da membrana. Adaptado de (2).....	15
Figura 4.1 Célula utilizada para os ensaios experimentais.....	20
Figura 4.2 Exemplo de gráfico de Nyquist obtido através de espectroscopia de impedância para a célula utilizada nos ensaios	27
Figura 4.3 Esquema representativo do sistema de absorção existente na instalação laboratorial	29
Figura 4.4 Esquema representativo do sistema de absorção adotado na recolha de anólito....	30
Figura 4.5 Esquema representativo do sistema de absorção utilizado nos ensaios.....	31
Figura 5.1 – Comparação dos potenciais medidos durante as 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm ² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação	34
Figura 5.2 Estado do ânodo depois de 20 h de operação de salmoura com ferro a pH 2	35
Figura 5.3 Comparação das resistências óhmicas depois de 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm ² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação	35
Figura 5.4 – Comparação dos potenciais medidos durante as 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm ² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação e do ensaio branco obtido depois destes.	37
Figura 5.5 Comparação das resistências óhmicas depois de 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm ² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação e do ensaio branco obtido depois destes.	38
Figura 5.6 – Potencial medido ao longo das 20 h de operação para o caso de célula com 9 cm ² de área e sem adição de impurezas à salmoura	39
Figura 5.7 – Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do branco com ampliação de 10000 vezes.....	41
Figura 5.8 – Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de branco	42
Figura 5.9 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm ² de área, com adição de 200 ppm de ferro e sem correcção de pH	43
Figura 5.10 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do ferro a pH 4 com ampliação de 10000 vezes.....	45

Figura 5.11 Composição química obtida por EDS da superfície da membrana relativa ao de ferro a pH 4	45
Figura 5.12 Imagem obtida por SEM do corte transversal da membrana do ferro pH 4. Vísivel a superfície anódica. Ampliação de 1500 vezes.....	46
Figura 5.13 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 4 na zona superficial do corte transversal	46
Figura 5.14 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm ² de área e com adição de 200 ppm de ferro com correção de pH.....	47
Figura 5.15 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do ferro pH 2 com ampliação de 10000 vezes	49
Figura 5.16 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 2.....	50
Figura 5.17 Imagem obtida por SEM do corte transversal da membrana do ferro a pH 2. Visível a superfície anódica. Ampliação de 2500 vezes.....	50
Figura 5.18 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 2 na zona superficial do corte transversal	51
Figura 5.19 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm ² de área e com adição de 200 ppm de ferro	52
Figura 5.20 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana da operação com presença de MCB	53
Figura 5.21 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio com adição de MCB.....	54
Figura 5.22 Estado da membrana no fim do ensaio com ferro a pH 4	54
Figura 5.23 Estado da membrana no fim do ensaio com ferro a pH 2	55
Figura 5.24 Gráfico representativo da acumulação de ferro nas membranas da fábrica e respetiva função de ajuste	59
Figura B.1 Esquema da montagem da célula utilizada nos testes laboratoriais. (33).....	67
Figura C.1 Esquema de condições preferenciais para arranque e paragem de uma instalação com células de membrana na indústria de cloro-álcalis [Adaptado de (34)]	68
Figura D.1 Gráfico representativo dos ajustes utilizados para obter o valor de fator-k para todos os ensaios	69

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 Relação entre relações eletroquímicas seus potenciais padrão e potenciais corrigidos por condições operatórias	5
Tabela 5-1 : Tabela resumo dos <i>fator-ks</i> obtidos depois de 5,10,15 e 20 h de operação	36
Tabela 5-2 : Tabela de valores de fator-k obtidos, depois de 5, 10, 15 e 20 h de operação, para o ensaio sem adição de impurezas posterior aos ensaios com ferro	37
Tabela 5-3 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio branco	40
Tabela 5-4 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação sem adição de impurezas.....	41
Tabela 5-5 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e sem correção de pH.....	43
Tabela 5-6 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e sem correção de pH.....	44
Tabela 5-7 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e com correção de pH.....	48
Tabela 5-8 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e com correção de pH.....	48
Tabela 5-9 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 100 ppm de MCB	52
Tabela 5-10 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 100 ppm de MCB	53
Tabela 5-11 Dados relativos ao valor médio de fator-k e respectivo desvio-padrão para cada ensaio	57
Tabela 5-12 Valores médios de potencial e respectivos desvios padrão determinados para todos os ensaios	57
Tabela 5-13 Valores de resistência ôhmica obtidas para cada ensaio no final de cada etapa ...	58
Tabela 5-14 Valores numéricos das constantes apresentadas na função de ajuste	60
Tabela A-1: Tabela de impurezas com especificação para o limite da sua presença na salmoura, efeitos provocados na membrana e no desempenho da célula e método de controle típico. Adaptado de(18)	65

Símbolos

Símbolo	Designação	Unidades
E_i	Potencial do componente i	V
E_0	Potencial de equilíbrio	V
E^0	Potencial padrão	V
a_i	Atividade da espécie i	
C_i	Concentração mássica do componente i	$\frac{g_i}{g_{solução}}$
η_i	Sobrepotencial da espécie i	V
M_i	Massa molecular da espécie i	$\frac{g_i}{mol_i}$
i	Intensidade de corrente	A
F	Constante de Faraday	C
z	Nº de eletrões transferidos	
k	Fator-k	$\frac{V m^2}{A}$
j	Densidade de corrente	V
m_i	Massa da espécie i	g_i
ξ	Eficiência de corrente	
Z	Impedância	Ω
t	Tempo	s
R	Resistência óhmica	Ω
l	Espessura	m
A	Área ativa	m^2
ρ	Resistividade	Ωm

Abreviaturas

Abreviaturas	Designação
PAD	Produção de Anilina e Derivados
PCA	Produção de Cloro-Álcalis
MCB	Monoclorobenzeno
PVC	Policloreto de Vinilo
PVDC	Policloreto Vinildieno
DSA	Âodos Dimensionalmente Estáveis
AGC	<i>Asahi Glass Company</i>
SEM	Microscopia Eletrónica por Varrimento
TOC	Compostos Orgânicos Totais
EDS	Espetroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
EIS	Espetroscopia de impedância eletroquímica
EPDM	Borracha de etileno propileno terpolímero
ICP	Espetroscopia de emissão atómica em plasma acoplado indutivamente

1 Introdução

1.1 A empresa

A CUF-QI é uma empresa pertencente ao grupo José de Mello com sede no polo químico de Estarreja. O polo químico de Estarreja, esquematizado na figura 1.1 é resultado de uma estratégia concertada das empresas que aí operam em estreita cooperação. São elas a CUF-QI, a DOW, e a Air Liquide. Também a CIRES está sediada neste polo industrial.

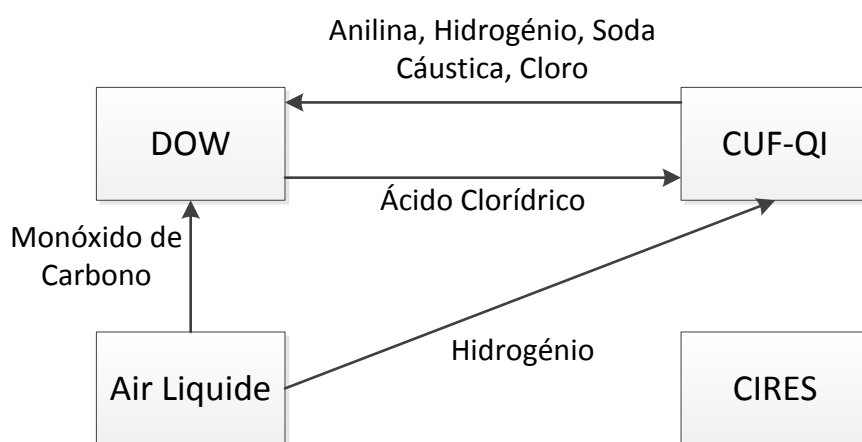


Figura 1.1 Esquema representativo das ligações comerciais que as empresas do polo químico de Estarreja estabelecem entre si

A CUF-QI produz uma vasta gama de produtos, sendo que estes se agrupam em dois grandes ramos - orgânicos e inorgânicos, cuja separação interna está bem patente até na designação - produção de anilina e derivados (PAD) e produção cloro-álcalis (PCA). O presente trabalho foi realizado no âmbito da PCA, mais especificamente na eletrólise da salmoura (solução aquosa de NaCl) que tem como principais produtos a soda cáustica (solução aquosa de NaOH), o cloro gasoso e o hidrogénio. A eletrólise é um processo bem estabelecido, cujo consumo energético representa a maior parte dos custos de produção. Desta forma, a minimização dos consumos é uma preocupação constante e um fator crítico para a sua viabilidade. Neste contexto e tendo em conta a lacuna de informação sobre o impacto de algumas impurezas, em particular do ferro e do monoclorobenzeno (MCB) no consumo energético é de todo pertinente um estudo que aprofunde esta questão. Esta dissertação visa aumentar o conhecimento da

empresa acerca do efeito do ferro e do MCB no desempenho das células de eletrólise de membrana.

1.2 Indústria de Cloro-Álcalis

A indústria de cloro-álcalis tem como principais produtos o hidróxido de sódio (soda cáustica) e cloro, cujo principal destino é a indústria química onde são usados como matérias-primas. Já no século XVIII uma descoberta acidental permitiu a utilização do cloro, na forma de hipocloritos no branqueamento da roupa. Mais tarde no século XIX adotou-se o cloro como agente branqueador da pasta celulósica e desinfetante da água. Ainda hoje o cloro e os seus compostos derivados são os principais agentes desinfetantes da água para consumo humano (1).

Atualmente, para além do tratamento de águas, a sua aplicação prende-se com a produção de polímeros em especial polivinílicos (PVC, PVDC) (2,3). Ainda assim pode ser utilizado em produtos intermediários, para produção de poliuretanos(4). O hidróxido de sódio tem também variadas aplicações finais que vão desde a produção de sabões e cosméticos até à indústria petrolífera. Além destas aplicações há ainda a utilização deste reagente para fazer controlo de pH(2,5,6).

1.2.1 Mercado

O crescimento da indústria de cloro-álcalis está fortemente dependente do preço da energia, mas também das questões ambientais.

Neste momento, a Alemanha, França, Luxemburgo, Bélgica e Holanda representam mais de 70 % da produção anual de cloro na Europa(6). Este sector está a ser afetado pela crise europeia e também pela baixa de consumo de PVC.

A indústria de cloro-álcalis está sujeita a uma competição muito feroz devido aos baixos custos de energia e matéria-prima que existem nos Estados Unidos e no Médio Oriente. A estabilidade e retorno ao crescimento do mercado dependem das políticas que se vão utilizar para resolver a crise e impulsionar a competitividade europeia.(6)

1.3 Fundamentos

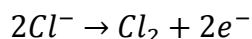
1.3.1 Célula galvânica e eletrolítica

Numa célula galvânica, a energia química é transformada em energia elétrica e a reação é espontânea ($\Delta G < 0$). Numa célula eletrolítica fornece-se a energia elétrica necessária para que a reação ocorra no sentido desejado, isto é, para a produção de produtos químicos ($\Delta G > 0$) (7).

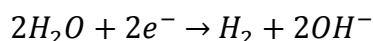
Numa célula galvânica o eletrodo positivo é o cátodo e o eletrodo negativo é o ânodo já que apresenta um excesso de eletrões. Inversamente, na célula eletrolítica, o cátodo é o polo negativo e o ânodo é o polo positivo já que aqui a oxidação ocorre de forma forçada provocando a lacuna de eletrões (8). Independentemente da célula ser galvânica ou eletrolítica, a oxidação (perda de eletrões) dá-se no ânodo e a redução dá-se no cátodo (ganho de eletrões).

No caso particular da eletrólise da salmoura as seguintes equações eletroquímicas traduzem as reações existentes.

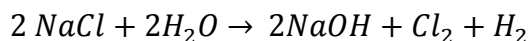
Reação que ocorre no ânodo



Reação que ocorre no cátodo



Reação eletroquímica global que se dá na célula:



Embora no cátodo ocorra a redução da água, é alimentada soda diluída porque a água, na sua forma mais pura, é um eletrólito muito fraco.

O potencial de decomposição de uma célula eletroquímica é calculado a partir dos potenciais de eletrodo (potenciais de redução) das respetivas semirreações.

O potencial de equilíbrio de uma célula eletrolítica, representado por E_{cel} é definido pela equação (1.1):

$$E_{cel} = E_{0,c} - E_{0,a} \quad 1.1$$

Estes potenciais, $E_{0,a}$, e $E_{0,c}$, são os potenciais de redução de equilíbrio, expressos em V, relativos aos elétrodos ânodo e cátodo respetivamente. São calculados pela equação de Nernst, equação 1.2, cuja função é relacionar a atividade das espécies envolvidas no potencial de eletrodo de uma semirreação com o potencial padrão dessa mesma semirreação, E^0 , que é medido a 25 °C com todas as espécies com atividade unitária e relativo ao eletrodo padrão de hidrogénio(8).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oxi}^{v_{oxi}}}{a_{red}^{v_{red}}} \quad 1.2$$

A equação de Nernst apresentada corrige o potencial de redução com a temperatura, T, em K, e com as atividades das espécies a_{oxi} , a_{red} . Utiliza n, o número de eletrões transferidos e F a constante de Faraday. Do ponto de vista prático é conveniente usar concentrações ao invés de atividades, podendo apresentar-se a equação de Nernst em termos de concentrações, conforme está na equação 1.3.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxi}}{C_{red}} \quad 1.3$$

O potencial a fornecer a uma célula eletrolítica de membrana é resultado do contributo de vários componentes. Para além do potencial de equilíbrio (determinado pela equação de Nernst, pela equação de potencial de célula e por correções relativas às condições de concentração e temperatura), há que acrescentar os termos relativos às várias resistências da célula. Destes fazem parte os sobrepotenciais dos elétrodos relativos às reações de evolução do cloro e do hidrogénio e as resistências óhmicas da membrana, do eletrólito e dos materiais (elétrodos, cablagem, etc.).(3)

Assim, o potencial total da célula pode ser calculado pela equação 1.4

$$E = E_{0,c} - E_{0,a} - \eta_a + \eta_c + \eta_{ohm} \quad 1.4$$

Os sobrepotenciais anódico e catódico representam-se por η , e representam a diferença entre o potencial de uma semirreação determinado termodinamicamente, e o potencial efetivo da reação. O valor η_{ohm} representa a resistência óhmica do

sistema. Os valores dos potenciais de equilíbrio $E_{0,a}$, e $E_{0,c}$ da célula eletrolítica descrita neste trabalho são calculados com base nas equações 1.5 e 1.6 representadas seguidamente. Estas equações(9) corrigem os potenciais de equilíbrio tabelados para as condições de concentração, temperatura e pressão de operação que são 90° C, 1 bar, 3,5 M (NaCl) e 10 M (NaOH).

$$E_{0,a} = E_a^0 + \left(\frac{dE_a^0}{dT}\right)_T (T - 25) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_a^0}{dT^2}\right)_T (T - 25)^2 + \frac{2,303 RT}{F} \log \left[\frac{p_{Cl_2}^{1/2}}{[NaCl]} \right] \quad 1.5$$

$$E_{0,c} = E_c^0 + \left(\frac{dE_c^0}{dT}\right)_T (T - 25) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_c^0}{dT^2}\right)_T (T - 25)^2 + \frac{2,303 RT}{2F} \log \left[\frac{a_{H_2O}^2}{p_{H_2} a_{OH^-}} \right] \quad 1.6$$

Fazendo as correções aos potenciais de equilíbrio tabelados(10) com as equações 1.5 e 1.6 obtém-se os valores da tabela 1-1 que representa resumidamente as diferenças obtidas.

Tabela 1-1 Relação entre relações eletroquímicas seus potenciais padrão e potenciais corrigidos por condições operatórias

Equação Eletroquímica	Potencial Padrão, E^0 (V)	Potencial corrigido, E (V)
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36	$E_{0,a} = 1,23$
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0,83	$E_{0,c} = - 0,99$
$2 NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$	- 2,19	$E_{cel} = -2,22$

1.3.1 Lei de Faraday

A lei de Faraday relaciona a quantidade teórica de reagentes/produtos com a corrente elétrica aplicada. Esta é proporcional ao número de eletrões transferidos. A equação 1.7 explicita a lei de Faraday na qual m é a massa e produto produzida em gramas, M é a massa molar do produto em g/mol, i a intensidade de corrente em amperes, t o tempo de operação em segundos, F a constante de Faraday equivalente a 96485 Coulombs e z o número de eletrões trocados.

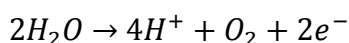
$$m = \frac{M \times i \times t}{z \times F} \quad 1.7$$

1.3.2 Eficiência da corrente

Um dos principais indicadores para avaliar o desempenho da célula é a eficiência de corrente. A literatura tem demonstrado que este parâmetro é influenciado pela presença e acumulação de impurezas nos elétrodos e membranas. Deste modo, a eficiência de corrente é uma das variáveis que importa estudar para avaliar o impacto das impurezas.

A eficiência traduz qual o rendimento do processo englobando os processos de transporte no interior da célula que traduzem o consumo energético. Consequentemente permite avaliar se a energia elétrica aplicada está a ser eficazmente utilizada.

A eficiência de corrente é calculada em termos de soda cáustica ou em termos de cloro gasoso. Sendo a membrana ideal, a eficiência da corrente relativa ao produto soda cáustica deveria ser 100%. Por outro lado, são esperados valores de eficiência de corrente para a produção de cloro inferiores. Esta situação resulta de dois fatores: por um lado a solubilidade do cloro na salmoura; por outro a reação de evolução do oxigénio a partir da oxidação da água que está representada na equação eletroquímica seguinte:



É de notar que a evolução do oxigénio é termodinamicamente mais favorável que a evolução do cloro (o seu potencial é mais baixo), contudo, definindo as condições adequadas de operação a sua cinética pode ser desfavorecida comparativamente à da formação de cloro. A eficiência de corrente relativa ao cloro varia com o pH, sendo superior em meio ácido. A acidificação da salmoura é efetuada mediante a adição de *HCl* proporciona a evolução da reação de equilíbrio no sentido de libertação de cloro gasoso para minimizar a formação de OCl^- , $HOCl$ e ClO_3^- . Favorece a evolução da reação de formação de cloro em detrimento da formação de oxigénio (2,11).

2 Estado da Arte

2.1 Tipos de Células de Eletrólise

Atualmente estão disponíveis três tipos de tecnologias para a produção eletrolítica de cloro e soda: células de membrana, células de mercúrio e células de diafragma. No ano 2000 (12), a tecnologia de diafragma dominava na indústria de cloro-álcalis apesar de existir claramente uma tendência futura para as células de membrana. Em 2003 a tecnologia de células de membrana acabou por ganhar o mercado detendo cerca de 40% da produção anual de cloro (9). Por questões ambientais associadas à toxicidade do mercúrio, estas duas tecnologias foram conquistando mercado. Para além disso, embora as células de mercúrio permitam obter soda mais pura e com menor conteúdo de sal e cloratos, verifica-se a presença de mercúrio na sua composição, o que é incompatível com as especificações de alguns consumidores. Por questões económicas, as células de diafragma têm vindo a ser substituídas por células de membrana. Os custos associados à concentração da solução aquosa de hidróxido de sódio desde 11% (m/m) até 50% (m/m) (que é a habitual concentração comercial) são um fator que tem contribuído para o aumento dos custos de produção relativamente à tecnologia de membrana que permite obter soda a 31% (m/m). Atualmente já não se constroem fábricas de raiz com as tecnologias de mercúrio e diafragma (2).

2.2 Células de membrana

No processo de eletrólise por células de membrana o anólito e o católito estão separados por uma membrana de permuta catiónica cuja seletividade permite a passagem dos iões sódio do anólito para o católito ao mesmo tempo que impede o movimento contrário dos iões OH^- . A alimentação ao compartimento catódico consiste numa solução de soda diluída, enquanto ao compartimento anódico é alimentada uma solução concentrada de salmoura ultrapura. Os efluentes de cada compartimento são soda cáustica concentrada e salmoura diluída, do lado do cátodo e ânodo, respetivamente. As principais vantagens deste tipo de tecnologia residem na sua eficiência energética, na elevada qualidade de soda cáustica produzida e no baixo

impacto ambiental diretamente relacionado com a tecnologia (2,12). Um esquema da célula de membrana é apresentado na Figura 2.1.

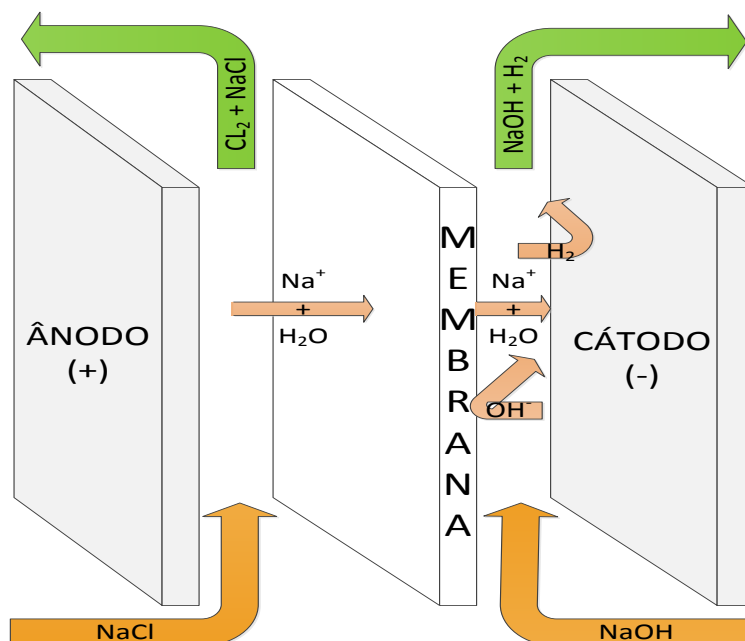


Figura 2.1 Esquema representativo de uma célula de membrana no processo de eletrólise de salmoura

Os componentes destas células, especialmente as membranas são extremamente sensíveis às impurezas da salmoura. A presença de impurezas pode danificar a membrana e conduzir à redução do seu tempo de vida útil. Assim é impreterível que a pureza da salmoura cumpra as exigentes especificações.

2.2.1 Ânodo

Os primeiros materiais utilizados como ânodos na produção de cloro foram a platina e magnetite. Com a expansão da produção e a necessidade de elétrodos de maiores dimensões, estes materiais mostraram-se fatores limitantes para a evolução da indústria: a platina é um metal muito caro e a magnetite não possui a condutividade adequada e necessária à densidade de corrente pretendida. Da necessidade de encontrar materiais alternativos, a grafite veio revelar-se uma boa alternativa aos materiais usados na altura. Os elétrodos deste material não são planos, apresentando fendas, para a retirada do cloro, e a grafite é consumida rapidamente. Este desgaste é de tal modo significativo que implicaria o ajuste diário da posição do ânodo para compensar a perda de massa e o consequente afastamento das superfícies

dos elétrodos. Esse afastamento é crítico na medida em que provoca um aumento de resistência ôhmica. As primeiras tentativas de substituição deste tipo de ânodos datam de 1957 (13). Os novos ânodos são constituídos por titânio platinizado ou titânio com revestimento de platina e irídio. O baixo tempo de vida destes revestimentos motivou a procura de novas alternativas que conduziu à descoberta dos óxidos metálicos. Estes elétrodos são constituídos por um substrato de titânio, sobre o qual é aplicado um revestimento de óxidos de rutênio, irídio e titânio. A combinação entre estabilidade e poder catalítico revelado por estes materiais tornaram estes tipos de ânodo um marco na indústria de cloro-álcalis. Devido às suas propriedades são comercializados sob a sigla DSA (*Dimensionally Stable Anodes*). O elevado tempo de vida, o bom desempenho a altas densidades de corrente, além da possibilidade de reativação são propriedades únicas que permitem a estes ânodos resistir no tempo e ainda hoje permanecerem materiais consensuais e sem qualquer alteração no equipamento de novas células para produção de cloro (13).

2.2.2 Cátodo

Desde o início da indústria de cloro-álcalis e até aos anos 80, as células de membrana eram equipadas com cátodos de aço ao carbono. A partir dessa altura, o aço inoxidável e o níquel têm vindo a substituir o aço ao carbono e mantém-se como a base dos cátodos usados atualmente. A evolução destes elétrodos tem permitido diminuir o seu sobrepotencial entre 30 a 40 mV. Esta redução é alcançada mediante a abrasão no material de forma a aumentar a área de contacto. Adicionalmente, o eletrodo pode ser sujeito a lixiviação, da qual resulta uma superfície catódica mais porosa e com efeito semelhante no sobrepotencial (13).

2.2.3 Membrana

2.2.3.1 Estrutura

A membrana de uma célula eletrolítica da indústria de cloro-álcalis foi sofrendo significativas evoluções ao longo do tempo. As primeiras membranas eram baseadas em hidrocarbonetos e foram utilizadas pela primeira vez na eletrólise no Japão e no Canadá em 1975. A sua aplicação inicial foi a eletrodialise da água salgada. Este tipo de membrana não foi bem-sucedido na eletrólise devido à oxidação provocada pelo cloro

dissolvido e ao ataque químico do católito causado pela soda cáustica quente e concentrada. Para fazer face a essas limitações, nos anos 70 a DuPont desenvolveu uma membrana perfluorsulfônica, com politetrafluoretileno sulfonado, um polímero perfluorado, reconhecido pela sua elevada resistência química mesmo em condições tão adversas, designado por Nafion®. Já no ano de 1975 a *Asahi Glass* lançou no Japão as membranas perfluorcarboxílicas que embora apresentem a mesma base, têm associada uma componente carboxílica que confere maior seletividade. Apesar de maior seletividade, estas membranas, designadas por Flemion®, revelaram também maior resistência elétrica associada (3). Para associar as duas maiores vantagens dos dois polímeros utilizados anteriormente, em 1978 foi lançada a primeira membrana de dupla camada, pela *Asahi Chemical* (agora *Asahi Kasei*) sob a marca Aciplex®. Esta consegue combinar as vantagens de baixa resistência elétrica (associada às membranas perfluorsulfônicas) e de alta eficiência de corrente (associada às membranas perfluorcarboxílicas). Este tipo de membrana consiste num polímero compósito com duas camadas distintas. Uma contendo grupos SO_3^- do lado anódico e outra camada contendo grupos COO^- do lado catódico (2,14). A primeira é mais espessa e reforçada que confere resistência mecânica à membrana. A camada carboxílica apresenta funções distintas sendo responsável pela seletividade da membrana. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática de uma membrana de dupla camada perfluorsulfônica e carboxílica.

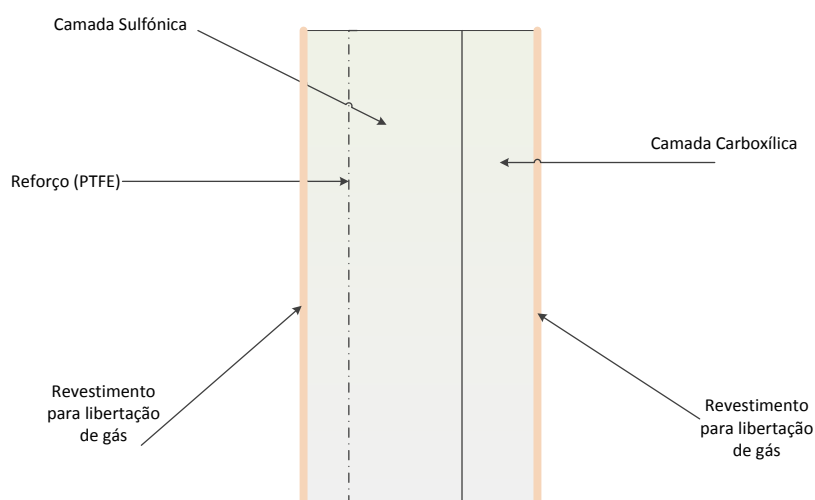


Figura 2.2 Estrutura mecânica normal do tipo de membrana de permuta iônica utilizada na indústria de cloro-álcalis. Corte transversal. Adaptado de (2).

Quando se prevê um espaçamento muito reduzido entre os elétrodos e a membrana, a superfície da membrana é dopada com zircónio. Geralmente o zircónio é depositado sob a forma de óxido que, quando aplicado à superfície facilita a libertação de gás e torna a operação mais estável (2,3), reduzindo assim a possibilidade de estagnação de gás na superfície das membranas e, em consequência, mantendo a resistência óhmica em níveis reduzidos.

Tratando-se de uma membrana de permuta catiónica, permite o transporte de catiões, conferindo em simultâneo uma barreira à transferência de aniões entre os dois compartimentos da célula. Assim, na eletrólise, a membrana permite a transferência de sódio ao mesmo tempo que impede a passagem do cloreto e hidróxido. Juntamente com o ião sódio, a água é transferida no mesmo sentido. O transporte de água através da membrana é cerca de 3,5 a 4,5 moles de água por mole de iões sódio e tende a aumentar com a diminuição da concentração da salmoura (3). A membrana trata-se também de uma barreira física entre os eletrólitos.

2.2.4 Danos das membranas

As membranas são componentes particularmente sensíveis pelo que exigem uma atenção redobrada durante a sua manipulação e operação. Assim, as variáveis de processo devem ser fortemente controladas, sob pena de serem causados estragos irremediáveis na estrutura da membrana. Questões como a concentração de salmoura e soda, conteúdo de impurezas e procedimentos de arranque e paragem são fundamentais para maximizar o tempo de vida útil da membrana.

Tipos de danos

Os principais danos físicos/mecânicos da membrana são rasgões, furos e bolhas. Uma das principais fontes de rasgões e furos é o manuseamento inadequado da membrana. O contacto da membrana com os elétrodos poderá ser também uma fonte de rasgões, pelo que células com espaçamento reduzido apresentarão maior propensão à sua ocorrência

Outra origem alternativa para os furos é a excessiva flutuação de pressão diferencial dentro da célula. Um exemplo de furo é apresentado na Figura 2.3.



Figura 2.3 – Apresentação de exemplo de furo, visto do lado anódico da membrana do lado esquerdo e do lado catódico do lado direito. (15)

Quanto às bolhas, estas são visíveis a olho nu e podem ser causadas por diferentes ações, nomeadamente o procedimento incorreto de paragem, que não impeça a inversão do transporte de água, ou quando a membrana é instalada no sentido contrário ao definido. Trata-se de uma delaminação da membrana, onde uma camada da membrana se “descola” da outra. Na Figura 2.4 é apresentado um exemplo deste tipo de dano.

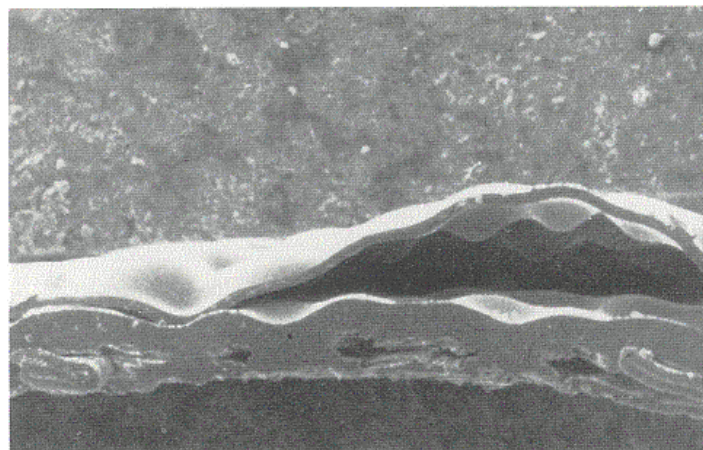


Figura 2.4 – Exemplo de bolha; Imagem do perfil da membrana, com aumento de 50 vezes onde se nota o espaço entre a camada carboxílica (em cima) e a camada sulfónica, mais abaixo. (16)

As bolhas podem ser causadas por acumulação de água, quando a salmoura está muito diluída já que o transporte de água é maior e por vezes a camada carboxílica já se encontra saturada não permitindo a passagem de mais água. Cria-se uma acumulação de água entre as camadas da membrana, aumentando a pressão interna e dando origem às bolhas.

Pode acontecer também que, devido à acumulação de impurezas ou à obstrução de passagem da água por qualquer outro material não poroso (ex: vedante), a soda desidrate a membrana nos locais obstruídos levando a uma concentração do meio e acabando por levar à precipitação do sal no interior da membrana causando também bolhas.

Outras causas de formação de bolhas podem ser por exemplo a baixa condutividade da membrana causada por excessiva acidez do anólito (levando-a a uma forma não condutora), a baixa temperatura em determinados locais, a alta concentração de soda e a alta densidade de corrente localizada.

3 Salmoura

Salmoura é o nome utilizado para uma solução aquosa de alto teor em cloreto de sódio. Este tipo de matéria-prima pode ser adquirido pela empresa quer na forma de solução já preparada, quer na forma de sal, para dissolução. Caso o sal seja adquirido como sólido é colocado em passadeiras que o levam até aos dissolutores. Aí, o sal é dissolvido para posteriormente ser submetido a tratamento físico e químico.

3.1 Impurezas e efeitos

O desempenho da célula de membrana é fortemente condicionado pelo teor de impurezas presentes na salmoura. A sua presença pode causar danos na membrana e elétrodos, reduzindo o seu tempo de vida útil e aumentando o consumo energético da célula. Desta forma, salmoura alimentada à célula é submetida a um tratamento para remoção de impurezas.

Dentro das impurezas que apresentam efeito nefasto à membrana destacam-se os efeitos do magnésio, do cálcio, do estrôncio e o bário (17). A sílica, o ferro, o iodo e alguns compostos orgânicos são também considerados prejudiciais à membrana (18).

Os iões de magnésio e cálcio combinam-se com os iões hidróxidos e depositam-se na camada carboxílica da membrana. Outros iões como aluminatos, silicatos e sulfatos podem formar compostos insolúveis que precipitam no interior da membrana. Esta acumulação interfere com o transporte de água, reduz a seletividade da membrana e pode levar a uma falha mecânica da membrana.

Devido à estrutura compósita das membranas e às próprias condições de operação, a célula exibirá um perfil de pH característico. A Figura 3.1 apresenta um perfil de pH típico para uma célula de membrana. O perfil de pH no interior da membrana é um fator crítico na medida em que o efeito de cada tipo de impureza é dependente do local da membrana onde esta se deposita (17).

Tendo em conta a distinta natureza e função das camadas que compõem a membrana, a acumulação de impurezas afetará diferentes parâmetros de avaliação da célula. Se a acumulação ocorrer na camada carboxílica, então será de esperar a

diminuição da eficiência de corrente e da seletividade e o aumento da resistência da membrana. Se apenas a camada sulfônica for afetada, deverão ser visíveis alterações apenas na sua resistência ôhmica.

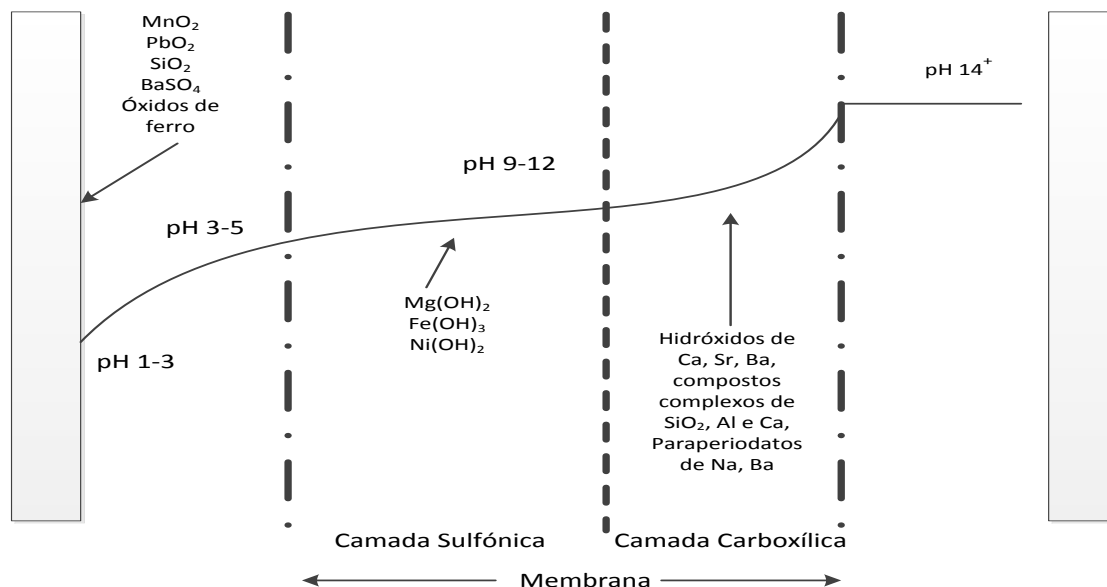


Figura 3.1 Perfil de pH na célula de membrana e o tipo de impurezas que precipitam nas diferentes camadas poliméricas da membrana. Adaptado de (2).

Na literatura são identificadas as principais impurezas presentes na salmoura e os seus efeitos, no entanto faltam estudos sobre o efeito sinérgico das impurezas. De seguida são descritas as impurezas, o seu local de acumulação e o efeito na célula.

Cálcio

O cálcio deposita-se no lado catódico da membrana. Este catião é atraído pela carga negativa do cátodo indo na sua direção. Durante o seu trajeto combina-se com um ião hidróxido acabando por precipitar entre valores de pH 9 e 12. O que acontece apenas na camada carboxílica da membrana devido ao moderado produto de solubilidade do hidróxido de cálcio ($\approx 10^{-6}$) (2,17). Esta ação causa danos físicos na membrana, podendo levar à sua rutura. A precipitação deste composto dificulta retenção dos iões hidróxido no lado catódico, reduzindo assim a eficiência de corrente até aos 80% (18). O cálcio poderá também combinar-se e precipitar como silicato ou periodato mas, nestes casos, o efeito na eficiência de corrente não é tão significativo (19).

O cálcio é removido pela permuta iônica, obtendo-se à saída da coluna níveis na ordem dos ppb's.

Magnésio

O magnésio pode aumentar o potencial da célula mas não afeta a eficiência de corrente. O magnésio precipita no lado anódico da membrana como hidróxido, silicato ou periodato. Embora o efeito nefasto deste catião seja inferior ao do cálcio, durante a etapa de permuta iônica, o seu teor é reduzido até ao nível dos ppb's (2,19).

Estrôncio

O estrôncio tem o mesmo mecanismo de precipitação do magnésio, mas devido à sua maior solubilidade, atravessa a membrana e deposita-se já no lado catódico da mesma. Esta impureza manifesta-se pela redução da eficiência da corrente e no aumento do potencial. Uma vez que este composto é mais dificilmente retido na coluna de permuta iônica, o recurso a salmoura com altos teores desta impureza requer um cuidado suplementar no dimensionamento das colunas (2,19).

Bário

O bário precipita como hidróxido ou, se combinado com iodo, sob a forma de paraperiodato. A sua acumulação conduz à redução da eficiência de corrente e ao aumento ligeiro do potencial (2,19).

Sílica

A sílica presente na salmoura combina-se com os diversos catiões nela presentes e precipita como silicatos (2,19,20), especialmente com o alumínio, o que poderá reduzir a eficiência de corrente até 90% (18).

Ferro

O ferro presente na salmoura oxida perto da superfície anódica. Quanto aos efeitos provocados pelo ferro na membrana existem diferentes opiniões. Se por um lado se defende que esta impureza não provoca efeitos significativos na membrana (21,22), existe a opinião de que podem provocar danos severos tais como bolhas (22).

A proveniência do ferro é, normalmente, o antiaglomerante adicionado ao sal, pelo que é importante que a quantidade de antiaglomerante seja controlada (2,19).

TOC (Compostos Orgânicos Totais)

Estes compostos formam espumas, o que se repercute no aumento de potencial e instabilidades na operação. O declínio da eficiência de corrente, por inchamento da membrana tem sido observado na presença de alguns orgânicos. Alguns efeitos mais ligeiros (como instabilidade na operação) são reversíveis quando o composto orgânico que os causou é removido. Por promover a geração de oxigénio, os compostos orgânicos podem ainda afetar o revestimento anódico, aumentar o potencial da célula e diminuir o tempo de vida (19).

A solução mais viável para a evitar a presença destes compostos é a filtração em carvão ativado.

No Anexo A é apresentada uma tabela resumo com os danos associados a cada impureza, assim como as concentrações limite admissíveis para cada uma.

Do que foi anteriormente referido, a concentração de impurezas na salmoura é um parâmetro fundamental para a viabilidade operacional e económica da célula de membrana. As impurezas são diretamente responsáveis pelo aumento do consumo energético e redução do tempo de vida útil da membrana e do ânodo. Assim, a sua presença exige monitorização contínua que permita uma rápida atuação em caso de não conformidade.

3.2 Tratamentos da salmoura

Para preencher os requisitos de admissão à célula, a salmoura é submetida a dois tipos principais de tratamento. Um dos tratamentos, designado por tratamento primário consiste na precipitação de alguns iões, sedimentação e duas etapas posteriores de filtração. O tratamento secundário consiste num processo de permuta iónica que visa a eliminação de catiões indesejáveis (p.e. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , entre outros). O leito da coluna é constituído por uma resina que reduz a dureza da salmoura deve ser reduzida até à ordem dos 20 ppb's. Para este tratamento, recorre-se a resinas

poliméricas compostas por uma base estireno ou benzeno divinílico com grupos iminoacetatos ou aminofosfonatos. Estes grupos apresentam forte afinidade com iões alcalino-terrosos, em particular com o cálcio. Esta maior afinidade com o cálcio é mesmo uma questão problemática pois a sua presença provoca a dessorção de alguns iões que já estariam adsorvidos na resina(23). Desta forma, durante o dimensionamento de colunas de permuta iónica é preciso ter em especial conta a presença deste ião.

3.3 Acidificação da salmoura

A salmoura purificada é alcalina e contém carbonatos e hidróxidos provenientes das várias etapas de tratamento químico. Estes compostos conduzem à diminuição da eficiência de corrente na medida em que se estabelecem reações com o cloro dissolvido. A acidificação da salmoura com ácido clorídrico neutraliza o hidróxido presente e decompõe os carbonatos em dióxido de carbono e água. Este passo de acidificação no tratamento da salmoura é importante porque quando a salmoura é alcalina o tempo de vida do ânodo pode ser menor(23).

A redução de uma unidade de pH na salmoura alimentada leva ao decréscimo da presença de oxigénio no cloro produzido para metade, aumentando assim a pureza do produto. No entanto, a acidificação da salmoura deve ter um valor limite de referência de pH=2. Um pH mais baixo que esse valor, sendo um valor médio, pode indicar que em alguns pontos da célula o valor de pH pode ser ainda mais baixo e levar à hidrólise dos grupos ativos da membrana para uma forma não condutora de eletricidade. No entanto, se conseguirmos uma mistura quase perfeita não permitindo locais com pH excessivamente baixo podemos ter uma salmoura de alimentação com pH ligeiramente inferior a 2.(2,23)

3.3.1 Experiência realizada por fabricante de membranas

Segundo a *Asahi Glass Company* (24), a deposição de ferro na membrana ocorre na parte sulfónica da mesma, precipitando na forma de Fe(OH)_3 , devido ao aumento acentuado de pH. Isto gera uma diferença de potencial adicional entre os elétrodos da célula.

A experiência da AGC tinha como condições de operação uma densidade de corrente de 6 kA/m^2 , uma temperatura de 90° C e uma concentração de soda cáustica de 32 % (m/m). Ao fim de 15 dias em operação contínua, a AGC conclui que existe uma diferença de quase 200 mV entre a operação com salmoura com ferro sem correção de pH e com ferro e correção para pH 2, sendo este último aquele com maior valor.

4 Metodologia – Materiais e métodos

4.1 Célula

Todos os ensaios relatados neste trabalho foram efetuados numa célula piloto de eletrólise da marca ElectroCell, representada na Figura 4.1. Essa célula é constituída por vários compartimentos pelos quais circulam o anólito, o católito e o fluido de aquecimento da célula. Entre estes compartimentos são montados o ânodo, o cátodo e a membrana (como está representado no esquema do Anexo B). As várias componentes da célula estão separadas por vedantes em borracha de etileno propileno terpolímero (EPDM). A montante e a jusante da célula existem separadores gás-líquido.



Figura 4.1 Célula utilizada para os ensaios experimentais

Esta célula e todos os seus componentes estão dimensionados para a operação com uma membrana de área de 100 cm^2 . No entanto, este trabalho teve uma parte que contemplou uma redução de área de membrana para 9 cm^2 . Esta redução foi

necessária pois existiram limitações materiais que condicionavam a corrente e o potencial. Por um lado, a aplicação de corrente ficaria limitada até 11 A se fosse utilizada a fonte potencioestática, por outro o potencial de resposta não poderia ultrapassar os 4,1 V se fosse utilizada a fonte de alimentação que estava designada inicialmente para alimentar a célula. A opção para manter a mesma densidade de corrente utilizada em outros ensaios ($3,0 \text{ kA.m}^{-2}$) foi a de redução de área de membrana. Esta redução permite atingir a densidade de corrente pretendida quando a corrente aplicada é de apenas 2,7 A, ultrapassando uma das limitações.

4.2 Procedimento

Os procedimentos de arranque e paragem da instalação são críticos devido à sensibilidade da membrana a mudanças de concentração e temperatura. Estas variáveis deverão ser conjugadas de modo a limitar a expansão/contração dentro de uma gama que evite a alteração das propriedades estruturais da membrana (25).

Tendo em conta estas premissas, foi seguido um protocolo para o procedimento de arranque, o qual é descrito de seguida. Da mesma forma, foi definido um protocolo de paragem, sendo que inclui exatamente os mesmos passos, mas na ordem inversa dos estabelecidos para o arranque.

1. Alimentação com soda caustica diluída (26% (m/m)) e salmoura (210 g/L) e início do aquecimento da célula;
2. Quando a temperatura da célula é superior a 50 °C inicia-se a polarização (aplicação do potencial de equilíbrio (2,2 V));
3. Quando a temperatura de saída da célula atinge 65 °C é aumentada a concentração de soda cáustica para 29 % (m/m) e a salmoura é alterada para a concentração de operação (i.e. 300 g/L);
4. Quando se atinge os 75 °C, inicia-se a subida de carga à razão de $1 \frac{\text{kA}}{\text{m}^2 \text{min}}$;
5. Quando a temperatura da célula atinge os 80 °C, alimenta-se a soda de concentração igual a 31 % (m/m);

A conceção deste protocolo foi baseada nos gráficos que se encontram no Anexo C, e que permitiram enquadrar a variação de temperatura e concentração

de soda cáustica dentro de valores aceitáveis para operação sem danificar a membrana.

4.3 Reagentes e produtos

Salmoura

A salmoura utilizada em todos os ensaios foi fornecida pela produção de cloro-álcalis da CUF-QI numa concentração de 300 g/L. A salmoura fornecida estava a pH próximo de 10 e já havia sido sujeita aos pré-tratamentos da fábrica, estando, por isso, dentro das especificações referidas no Anexo A.

Soda Cáustica

A soda é uma solução aquosa de hidróxido de sódio bastante corrosiva e com elevada viscosidade que pode provocar problemas de bombagem. Tem também uma temperatura de solidificação relativamente alta o que pode provocar dificuldades no inverno. Este reagente foi fornecido pela produção de cloro-álcalis da CUF-QI com uma concentração de 32% (m/m).

Cloro

O cloro é, à temperatura ambiente, um gás de cor verde-amarelada e com um cheiro característico e irritante. Quando liquefeito torna-se amarelo âmbar. É corrosivo especialmente em ambientes húmidos reagindo com quase todos os metais (excetuando titânio, platina, ouro prata e tântalo) e reage com compostos orgânicos(2). O cloro seco não é corrosivo mas ataca alguns metais.

Hidrogénio

O hidrogénio está presente em quantidades muito baixas na atmosfera (cerca de 0,1 ppm) apesar de ser um produto de diversas reações. Não é uma molécula muito reativa em condições normais. No entanto, na presença de certas condições de pressão, temperatura e possível presença de catalisador o hidrogénio reage tornando-se essencialmente um redutor (muito utilizado pelas indústrias químicas). As condições de manuseamento e armazenamento deste reagente devem também ser cuidadas devido ao perigo de explosão.

Impurezas adicionadas à salmoura

As impurezas estudadas foram o ferro e o MCB. Utilizam-se para isso reagentes como o hexacianoferrato (III) de potássio trihidratado da marca VWR (fonte de ferro e utilizado como agente antiaglomerante no sal que a empresa adquire, e sobre o qual não tem controlo) e o monoclorobenzeno que simulou a presença de compostos orgânicos no sistema. A opção de utilizar metasilicato de sódio da marca VWR (para simular a presença de sílica sem introdução de iões estranhos ao sistema) combinado com cloreto de alumínio, da mesma marca, (que forma habitualmente complexos com a sílica, podendo ser um complemento ao estudo da presença desta) ficou em aberto devido a vários fatores explicados no subcapítulo correspondente ao trabalho complementar.

4.4 Equipamentos auxiliares

4.4.1 Fonte Potenciostática/Galvanostática

Para geração de corrente contínua para aplicar à célula, recorreu-se a uma fonte a operar em regime potenciostático na polarização e galvanostático nos restantes passos da operação. No caso do regime galvanostático, uma vez definida a corrente, a fonte ajusta automaticamente o valor do potencial, disponibilizando simultaneamente e em tempo real os valores das duas variáveis. A fonte utilizada é da marca Zahner modelo PP 210.

4.4.2 Multímetro

Durante todo o projeto o potencial foi monitorizado, adicionalmente, por um multímetro. Verificou-se uma discrepância entre os valores lidos no potenciostato e o multímetro, a qual se atribui à resistência adicional imposta pelos cabos de ligação entre a célula e o potenciostato. Assim, foram considerados os valores obtidos pelo multímetro, que mede diretamente a diferença de potencial da célula. O multímetro utilizado é da marca e modelo Fluke 79 III.

4.4.3 Estação eletroquímica

A estação eletroquímica inclui na mesma unidade uma fonte de alimentação e um gerador, analisador de frequência que permite a medição das várias variáveis (corrente, potencial, frequência e impedância) correspondentes ao sistema sem recurso a equipamentos adicionais. A marca do equipamento utilizado é Zahner, modelo Zenium.

4.5 Técnicas de caracterização

Existem diversas técnicas de caracterização eletroquímica que permitem avaliar o desempenho global da célula ou realizar uma análise específica a um dos seus componentes. No presente estudo recorreu-se a técnicas *in-situ* - curvas de polarização e a espectroscopia de impedância - para uma avaliação global da célula. Para uma análise minuciosa da membrana, efetuou-se caracterização SEM e EDS, técnicas *ex-situ*.

4.5.1 Curvas de polarização

As curvas de polarização servem para perceber que relação existe entre a corrente e o potencial associado. Trata-se da representação dos valores de potencial medido em função da densidade de corrente aplicada, sabendo que existirão duas zonas a considerar. Uma primeira zona, a mais baixas densidades de corrente, que não é analisada no estudo e uma outra que contempla os valores acima dos $1,5 \text{ kA.m}^{-2}$, numa zona onde existe linearidade e onde se pode aplicar o método do fator-k.(9)

O fator-k é um parâmetro muito utilizado na indústria de cloro-álcalis para a monitorização dos eletrolisadores. Quando se utiliza este método, considera-se a equação 4.1 como ajuste aos valores registados na curva de polarização entre os $1,5 \text{ kA.m}^{-2}$ e a densidade de corrente de operação, que, no caso deste trabalho toma o valor de $3,0 \text{ kA.m}^{-2}$.

$$E = k \times j + E_0 \quad 4.1$$

Em que E é o potencial em V, k é o designado fator-k, associado às resistências óhmicas do sistema e tem as unidades do declive da curva de polarização ($\text{V.m}^2.\text{kA}^{-1}$), j

é a densidade de corrente em kA.m^{-2} e E_0 representa o potencial de equilíbrio, em V, com todos os sobrepotenciais associados.

Os valores de fator-k esperados para esta célula encontram-se entre 0,191 e 0,282 $\text{V.m}^2.\text{kA}^{-1}$ e foram obtidos anteriormente na mesma célula (9) estando de acordo com os fabricantes de membranas que utilizam este parâmetro como uma característica de desempenho das mesmas.

Os declives utilizados para comparação no presente trabalho são aqueles que são retirados das curvas de descida de corrente tendo em conta a polarização total dos elétrodos e consequente estabilidade de operação. Está apresentado no Anexo D um exemplo do ajuste efetuado para um dos ensaios, e a consequente determinação do valor do fator-k.

4.5.2 Eficiência de corrente

A eficiência de corrente foi determinada pelo balanço mássico à soda no sistema. A massa total de soda alimentada é calculada a partir da equação 4.2 sabendo a massa total da alimentação (em g) e da sua concentração mássica em soda.

$$m_{soda} = m_{alimentação} \times C_{soda} \quad 4.2$$

Procedendo-se da mesma forma, calcula-se a massa de soda à saída. Da diferença entre as duas obtém-se a massa real de soda produzida. Pela lei de Faraday determina-se, a partir do tempo de operação e da corrente aplicada e mantida constante, a massa teórica de soda que se obteria e que corresponderia a uma eficiência de 100%. A partir destes dois valores, calcula-se a eficiência de corrente relativa à soda cáustica, como representado na equação 4.3 onde ξ representa a eficiência em valor percentual.

$$\xi_{soda}(\%) = \frac{m_{soda,real}}{m_{soda,teórica}} \times 100 \quad 4.3$$

Foram feitos alguns testes iniciais que ditaram a não validação do método para o cálculo da eficiência de corrente devido à sensibilidade do método de determinação da concentração. Veio a verificar-se que uma variação de 0,1% na determinação da concentração (equivalente ao erro associado ao método utilizado para essa

determinação) introduziria uma variação de cerca de 4 % no valor da eficiência. Este valor é da mesma ordem de grandeza da variação expectável induzida pela adição das impurezas pelo que, inviabilizou o cálculo da eficiência de corrente como variável de avaliação do desempenho da célula.

4.5.3 Medição de impedância

A impedância é a característica de uma sistema de resistir à passagem de corrente elétrica e é dependente da frequência em que se avalia o sistema. A impedância é calculada pela equação 4.4, em que Z_0 é a magnitude da impedância e ϕ é o desfasamento da resposta da corrente em relação à perturbação sinusoidal do potencial que tem amplitude de valor ω .

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad 4.4$$

Esta perturbação poderá ser da corrente, sendo a resposta o potencial, mas deverá ser de tal ordem pequena que permita uma resposta linear (ou pseudo linear) do sinal. Assim, a resposta será também sinusoidal mas desfasada. A perturbação é imposta numa gama de frequências, tipicamente de 100 mHz a 100 kHz, permitindo obter um espectro de impedância. Os diferentes fenómenos eletroquímicos (resistência óhmica, transferência de carga, dupla camada, adsorção e transferência de massa) são identificados na medida em que estes exibem diferentes propriedades a gamas de frequência características.(26–28) No caso em estudo introduziu-se uma perturbação sinusoidal de 10 mV de amplitude no potencial.

No âmbito deste trabalho, não se justifica aprofundar os fundamentos de espectroscopia de impedância e muito menos uma interpretação exaustiva de espectros de impedância. Assim, importa quantificar a variação da resistência óhmica da célula antes e após a adição de impurezas. A resistência óhmica engloba as resistências dos eletrólitos, da membrana, e do equipamento físico (condutores, aparelhos de medição). Uma vez que todas as condições operatórias foram mantidas constantes, a alteração da resistência óhmica refletirá a alteração da resistência na membrana, eventualmente potenciada pela presença de impurezas nos eletrólitos e pela sua acumulação na membrana. A resistência óhmica apenas contém a

componente real da impedância, logo o seu ângulo de fase é 0° . Desta forma, é diretamente retirada do espectro de impedância pelo ponto de intersecção com o eixo das abscissas do gráfico de Nyquist, que representa a parte imaginária da resistência em função da sua parte real. Um exemplo deste tipo de gráfico, obtido para um dos ensaios deste trabalho é apresentado a seguir na Figura 4.2.

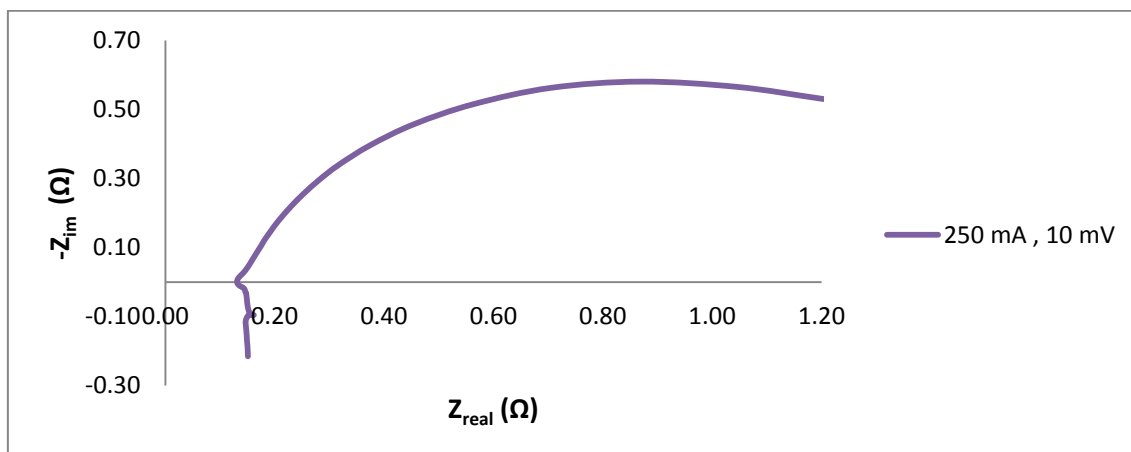


Figura 4.2 Exemplo de gráfico de Nyquist obtido através de espectroscopia de impedância para a célula utilizada nos ensaios

A resistência ôhmica é dependente das condições de operação (concentrações, caudais, temperatura), da composição da membrana e da sua espessura. Por isso, em todas as determinações, houve o máximo cuidado para manter sempre as mesmas condições. A resistência ôhmica é também afetada pela presença ou não de bolhas no eletrólito. A sua presença aumenta a resistência ôhmica e é maior em correntes mais altas e caudais mais baixos (9). Assim a determinação da resistência ôhmica é efetuada com uma densidade de corrente baixa de $0,025 \text{ kA.m}^{-2}$.

Para o caso dos ensaios com a membrana de 100 cm^2 de área a determinação fez-se no dia seguinte à membrana ter completado o total de horas de operação, era seguido o procedimento de arranque sem a subida de corrente, tendo apenas em atenção as variações de temperatura e concentração. A aplicação de uma corrente baixa, de 250 mA, serviu de base para a inserção da perturbação de sinal de 10 mV.

A temperatura foi controlada em todos os processos de aquisição de espectros e verificou-se que, neste sistema, uma variação de temperatura na ordem dos 2°C pode influenciar valores da resistência. Por ser impossível um controlo de temperatura

rigoroso, determinou-se que seria aceite como valor de resistência óhmica a média dos valores obtidos através dos espectros adquiridos em condições de operação semelhantes que apresentassem entre si uma variação inferior a 1%.

No caso da membrana com 9 cm^2 , com os elétrodos planos, foi utilizado um novo procedimento de determinação desta variável. Começou por obter-se uma relação entre a corrente e a área que permitisse obter a mesma densidade de corrente que se tinha para a célula com 100 cm^2 . A corrente aplicada foi 22,5 mA e a perturbação inserida foi mantida nos 10 mV. O outro tipo de alteração introduzido foi a determinação diária, no fim de cada etapa do ensaio, da resistência óhmica a fim de se tentar perceber se existe uma tendência diária de subida.

4.5.4 Potencial em estado estacionário

Para avaliar o efeito das impurezas no desempenho da célula, registou-se a evolução do potencial em estado estacionário (densidade de corrente de $3,0 \text{ kA/m}^2$) para um tempo de operação de 20 h no total, ainda que em etapas de 5 h. A densidade de corrente definida corresponde à operação normal desta célula e está dentro dos valores de operação das células industriais. Os pontos recolhidos em cada experiência servirão de base para um estudo estatístico que evidenciará, caso existam, as diferenças entre a operação com salmoura livre de impurezas e na presença de cada uma delas no desempenho da célula.

4.5.5 SEM/EDS

Microscopia eletrónica por varrimento, SEM, é uma técnica que utiliza um feixe de eletrões que gera uma variedade de sinais na superfície das amostras. Estes sinais derivam das interações do feixe com as amostras e revelam informação sobre as mesmas, como por exemplo a sua morfologia externa, composição química e estrutura e orientação dos materiais presentes na amostra (29). A SEM permite examinar, à escala micro e nano, a estrutura da membrana. No âmbito deste trabalho é analisada a superfície da membrana assim como o seu perfil. O perfil é avaliado de forma a identificar a camada da membrana onde se depositam as impurezas. A análise EDS, (Espectroscopia por energia dispersiva de raios X) complementa a observação por SEM,

disponibilizando, ainda que de forma qualitativa, a composição em zonas selecionadas a partir das imagens de SEM.

4.6 Trabalho complementar

4.6.1 Alterações à unidade existente

Para que este projeto fosse possível, foi necessário proceder a algumas modificações à unidade piloto existente. Estas alterações versaram dois aspetos fundamentais: possibilitar a alimentação de reagentes à célula a partir de depósitos localizados no exterior do laboratório e melhorar o sistema de absorção do cloro produzido.

No que concerne à ligação da instalação ao exterior, foram construídas duas linhas de tubagem, uma para cada reagente. Foram instaladas bombas para alimentação de reagentes e rotâmetros que foram calibrados para os fluidos em questão. Foi tida em consideração a disponibilização de linhas alternativas para ferragem das bombas. Da montagem da linha fizeram parte a aplicação de válvulas, cotovelos e sua fixação ao painel. Uma vez montada a tubagem, instrumentação e acessórios foi testada a estanquicidade de todo o sistema, mediante testes hidráulicos e pneumáticos.

O sistema de absorção existente era constituído por dois frascos contendo solução de soda cáustica a 15 % (m/m) tal como representado na Figura 4.3

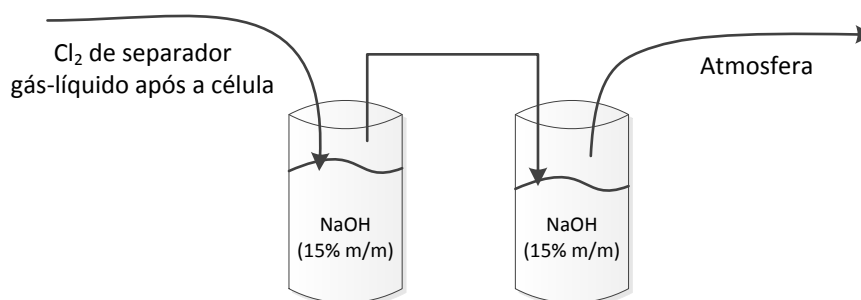


Figura 4.3 Esquema representativo do sistema de absorção existente na instalação laboratorial

O 1º frasco recebia o cloro, proveniente do separador gás-líquido, através de uma tubagem semimergulhada à superfície da solução de soda. Este contém apenas uma saída no seu topo que está conectada ao 2º frasco, que apenas atuará no caso de saturação da solução do 1º frasco. O mecanismo de admissão ao 2º frasco é idêntico

ao do primeiro mas a saída está aberta para a atmosfera. A pressão de saída da célula não era suficiente para vencer a perda de carga da tubagem e acessórios entre o separador e os frascos de absorção. Assim, a maior parte do cloro acabaria por ser recolhido juntamente com a salmoura. Uma vez que o depósito de salmoura não estava preparado para a recolha de cloro gasoso, verificou-se a libertação de quantidades significativas de cloro para as imediações da célula.

Na Figura 4.4 apresenta-se a alternativa utilizada de seguida para a absorção de cloro.

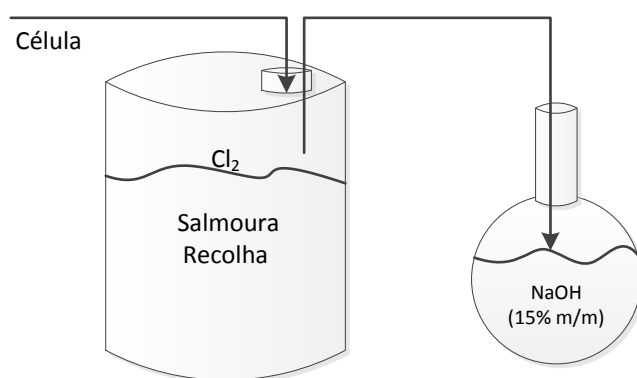


Figura 4.4 Esquema representativo do sistema de absorção adotado na recolha de anólito

O sistema de absorção foi semelhante ao anterior a jusante do bidão de recolha de salmoura. O cloro gasoso sobrenadante era conduzido para um balão de soda de concentração 15 % (m/m), onde era absorvido. Uma vez que no interior do bidão, permanecia uma quantidade significativa de gás em equilíbrio, que acabaria libertado na atmosfera, pela incapacidade do bidão ser totalmente estanque ao gás, esta solução não foi adotada.

Na busca de alternativas, a solução encontrada foi a recolha conjunta de salmoura e cloro para um recipiente contendo soda cáustica, também ela produto da reação mas recolhida do compartimento catódico.

Ainda se levantou a questão da explosividade da mistura de hidrogénio, proveniente do compartimento catódico, com o cloro. Esta foi excluída já que estão garantidas concentrações fora da zona de perigo. Na verdade, o hidrogénio existente na soda cáustica deverá ser residual, se não mesmo nulo. Para além da sua baixa

solubilidade na soda, existe um separador gás-líquido também à saída do compartimento catódico da célula que, dada a baixa densidade, dimensão reduzida e elevada difusividade da molécula de hidrogénio, deverá ser suficiente para garantir a total separação do efluente líquido. O hidrogénio sobe e é libertado para a atmosfera. Assim sendo, a probabilidade deste ser recolhido com a soda para a recolha é reduzida e é garantida uma gama de concentrações de hidrogénio e cloro fora da zona de explosividade. Este sistema de absorção está representado na Figura 4.5.

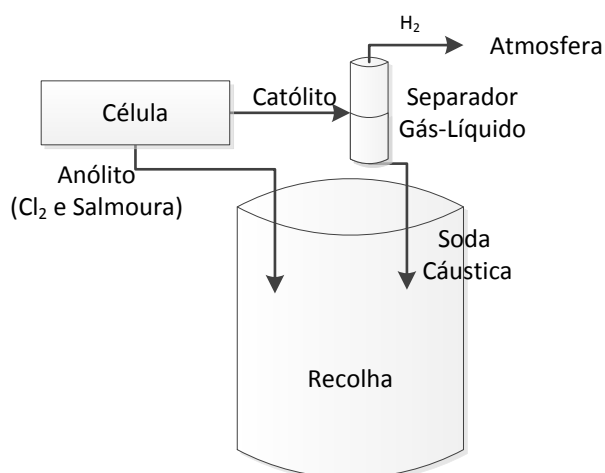


Figura 4.5 Esquema representativo do sistema de absorção utilizado nos ensaios

A maior dificuldade deste sistema de absorção foi evitar que, uma vez mergulhada a saída de salmoura, o sistema pressurizasse descontroladamente. Para contornar esta situação, utilizou-se um flutuador na tubagem de saída que mantém uma pressão constante à saída da mesma uma vez que a subida de nível do líquido no bidão de recolha é acompanhada pela igual subida da tubagem. Desta forma mantém-se a mesma altura de tubo mergulhado, independente do nível no recipiente de recolha.

4.6.2 Alterações aos objetivos iniciais

O objetivo inicial do trabalho baseava-se no estudo do ferro e da sílica devido à realidade da empresa e à falta de conhecimento efetivo nesta área. O estudo dos efeitos da presença de sílica na salmoura foi descartado por várias razões. Numa primeira abordagem, percebeu-se que a sílica, sem a presença de catiões que permitissem a combinação e formação de complexos não teria efeitos sobre a membrana. Optou-se então por combinar a sílica com alumínio através dos reagentes

metasilicato de sódio e cloreto de alumínio. A presença de alumínio e sílica simultaneamente numa solução aquosa tem um limite de solubilidade relativamente baixo(30). Aliado a essa observação está o fato da salmoura ser ultrapura e muito concentrada não permitindo a utilização de elevadas concentrações. Os testes laboratoriais de solubilidade dos dois compostos em salmoura ultrapura efetuados, permitiram saber que as concentração máximas que se poderiam utilizar para estudar esta combinação de impurezas seria de 1 ppm de alumínio e 20 ppm de sílica. O tempo a que se demoraria a obter resultados poderia ser muito e aliado a isso, a deposição desta combinação de impurezas seria teoricamente (2,18,23) na camada carboxílica, pelo que o efeito seria mais visível na eficiência de corrente, variável não avaliada neste trabalho.

Este trabalho previa, inicialmente, uma abordagem através do estabelecimento de um planeamento experimental fatorial. Este permitiria construir um modelo que descrevesse a influência individual de cada impureza no processo, assim como o efeito sinérgico das impurezas em que a variável de resposta é o potencial. Durante a fase de definição do planeamento experimental verificou-se que este seria inviável devido ao tempo que se poderia demorar a obter resultados adequados à construção de uma superfície de resposta. Esta decisão baseou-se nos exemplos conhecidos de fabricantes de membranas, em experiências semelhantes e nas quais foi necessário operar continuamente as instalações durante intervalos de tempo de algumas semanas ou, em alguns casos, meses.

5 Resultados

Para todos os testes seguiu-se o procedimento normal de arranque e paragem da instalação, sendo que a alimentação de salmoura com impurezas se iniciou depois de atingir as condições normais de operação (i.e. a uma densidade de corrente aplicada de $3,0 \text{ kA.m}^{-2}$).

Numa primeira abordagem foram instalados na célula elétrodos de rede. Estes foram selecionados para a operação inicialmente porque a sua configuração permite um menor espaçamento entre eles e a membrana, diminuindo a resistência óhmica associada ao eletrólito e, conseqüentemente, o potencial de resposta relativamente à corrente aplicada. Esta característica tornou-se determinante na escolha devido à existência de limitações da fonte de alimentação em termos de potencial.

5.1 Ensaios de ferro com membrana de área de 100 cm^2 e elétrodos de rede

Para o estudo do efeito do ferro foi determinada inicialmente que quantidade de reagente seria necessário adicionar à solução para que o ferro tivesse uma concentração de 200 mg.L^{-1} . Esta concentração foi estipulada por ser muito superior ao valor limite para a presença de ferro na especificação da salmoura (1 ppm) e também muito superior à concentração das experiências deste tipo já conhecidas (5 ppm), para que a obtenção dos resultados expectáveis se desse no menor tempo possível. Para 60 L de solução, o valor de massa de reagente correspondente calculado e utilizado foi 90,5 g de hexacianoferrato (III) de potássio trihidratado.

Os ensaios decorreram em modo galvanostático, definindo-se uma corrente de 30 A para uma área de membrana de 100 cm^2 , a que corresponde densidade de corrente de $3,0 \text{ kA.m}^{-2}$. A Figura 5.1 apresenta a evolução do potencial registado para a operação na célula com a membrana de área 100 cm^2 e alimentação de salmoura com 200 ppm de ferro a diferentes valores de pH.

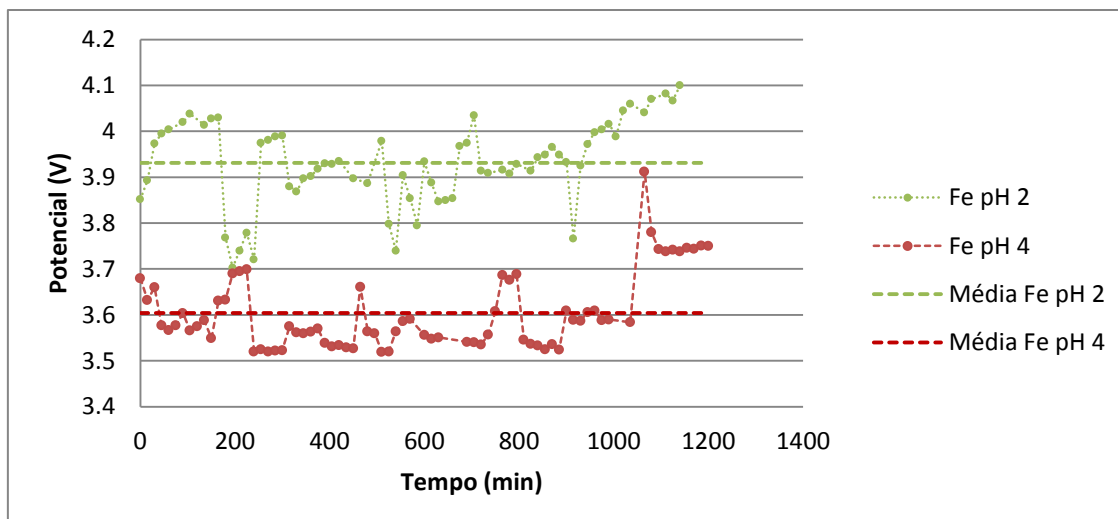


Figura 5.1 – Comparação dos potenciais medidos durante as 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação

Os resultados apresentados na Figura 5.1 denotam uma diferença de potencial entre a operação com 200 ppm de ferro, a pH = 2, relativamente à operação com salmoura com o mesmo teor de ferro, a pH = 4, de 300 mV, em média.

Esta variação representa um aumento de potencial, e de consumo energético na ordem dos 10 % em relação ao valor de potencial de operação obtido para pH = 4.

A diferença entre as curvas, de cerca de 150 mV, desde o início da experiência com ferro a pH = 2, deixa antever a ocorrência de algum fenómeno que poderá não estar relacionada apenas com a acidificação da salmoura. Efetivamente, já que foi utilizado um procedimento semelhante de subida de carga nas duas operações, sendo a salmoura contaminada adicionada apenas quando a operação atinge o estado estacionário. Tendo-se mantido constantes as variáveis operatórias, esta discrepância inicial não seria expectável. Tendo em conta que os elétrodo usados foram os mesmos e que a operação pH = 2 foi efetuada após a operação a pH = 4, a discrepância dos potenciais poderá estar associada à degradação do elétrodo e ao bloqueio/redução da atividade catalítica do ânodo provocado pela acumulação de ferro na sua superfície. A deposição de ferro no ânodo sob a forma de óxidos está bem patente na Figura 5.2.

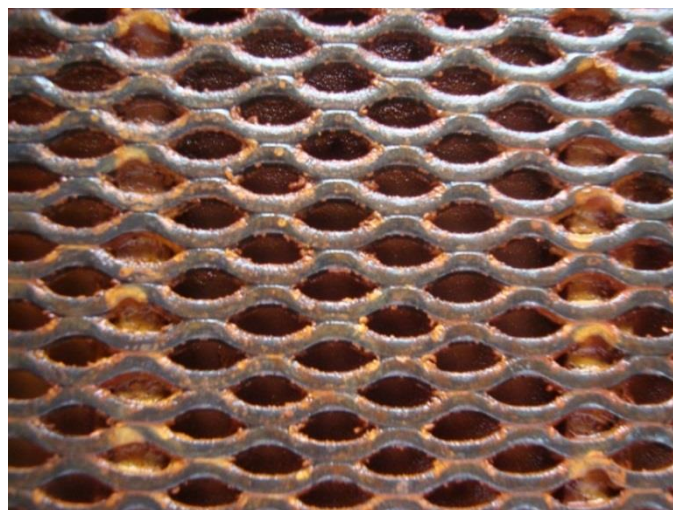


Figura 5.2 Estado do ânodo depois de 20 h de operação de salmoura com ferro a pH 2

Para ajudar à identificação do fenómeno responsável pelo aumento de potencial determinou-se a resistência óhmica da célula nas duas situações. Numa primeira fase do trabalho, a resistência óhmica foi medida apenas no final das 20 horas de operação.

Tal como se verifica no gráfico da Figura 5.3, a resistência óhmica (valor de intersecção com o eixo das abcissas) apresenta uma variação de mais de 200 % desde a operação com salmoura a pH 2 até à operação a pH 4.

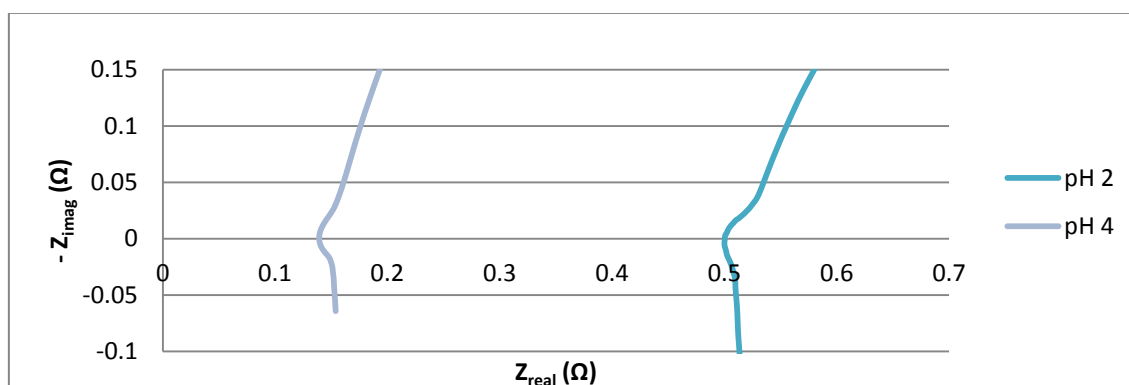


Figura 5.3 Comparação das resistências óhmicas depois de 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm^2 para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação

A resistência óhmica está, à partida, relacionada com o eletrólito, com a resistência imposta pela membrana e pelo equipamento físico. Tendo em conta que este equipamento e os eletrólitos não foram alterados, pode atribuir-se o aumento de resistência óhmica à membrana. A membrana foi então examinada, ainda que visualmente, sendo que para além da deposição de ferro (comum também à

membrana instalada aquando da operação a pH 4), não foram identificados danos na sua estrutura. Ainda que o método visual de avaliação não tenha sido o mais rigoroso, é uma primeira abordagem para a identificação de anomalias com a membrana. Tendo em conta a magnitude do aumento da resistência óhmica, seriam de esperar danos na membrana visíveis à escala macroscópica, o que não se verificou.

As curvas de polarização, de onde se extraem os valores de fator-k, foram traçadas no final de cada dia de operação, 5 h, procedendo-se ao registo da potencial durante o procedimento de descida de corrente. Analisando a Tabela 5-1 é possível verificar que existe uma diferença entre as duas operações, o que corrobora a suspeita de anomalias na célula.

Tabela 5-1 : Tabela resumo dos *fator-k*s obtidos depois de 5,10,15 e 20 h de operação

Tempo (min)	fator-k ($V \cdot m^2 \cdot kA^{-1}$) Ferro pH 4	fator-k ($V \cdot m^2 \cdot kA^{-1}$) Ferro pH 2
300	$0,267 \pm 0,004$	$0,445 \pm 0,015$
600	$0,291 \pm 0,012$	$0,468 \pm 0,011$
900	$0,260 \pm 0,004$	$0,353 \pm 0,008$
1200	$0,409 \pm 0,014$	$0,503 \pm 0,039$

Um primeiro teste em branco, alimentando salmoura sem adição de impurezas e sem acidificação da salmoura, antecedeu as experiências com adição de ferro à salmoura. Uma vez que existiu uma mudança na configuração da célula devido às oscilações de pressão que o sistema de absorção provocava no sistema, foi necessário repetir o ensaio relativo ao branco já depois de se terem efetuado duas séries de ensaios relativos ao ferro (pH 4 e pH 2) para que todos os ensaios fossem realizados nas mesmas condições. Assim, foi realizado um novo ensaio depois dos testes com adição de impurezas.

A Tabela 5-2 apresenta valores para o fator-k, obtidos para o branco.

Tabela 5-2 : Tabela de valores de fator-k obtidos, depois de 5, 10, 15 e 20 h de operação, para o ensaio sem adição de impurezas posterior aos ensaios com ferro

Tempo (min)	fator-k ($V \cdot m^2 \cdot kA^{-1}$)
Branco após ensaios do ferro	
300	$0,381 \pm 0,009$
600	$0,455 \pm 0,016$
900	$0,424 \pm 0,005$
1200	$0,379 \pm 0,005$

Os valores do fator-k determinados para o ensaio em branco suportam a suspeita de anomalia em algum dos componentes da célula que não a membrana. As atenções centram-se no ânodo, uma vez que este tem estado em contacto com a salmoura contaminada e foi lavado com ácido clorídrico entre as operações com ferro.

A Figura 5.4 mostra a evolução do potencial da célula a operar a uma densidade de corrente de $3,0 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$, para cada um dos testes efetuados.

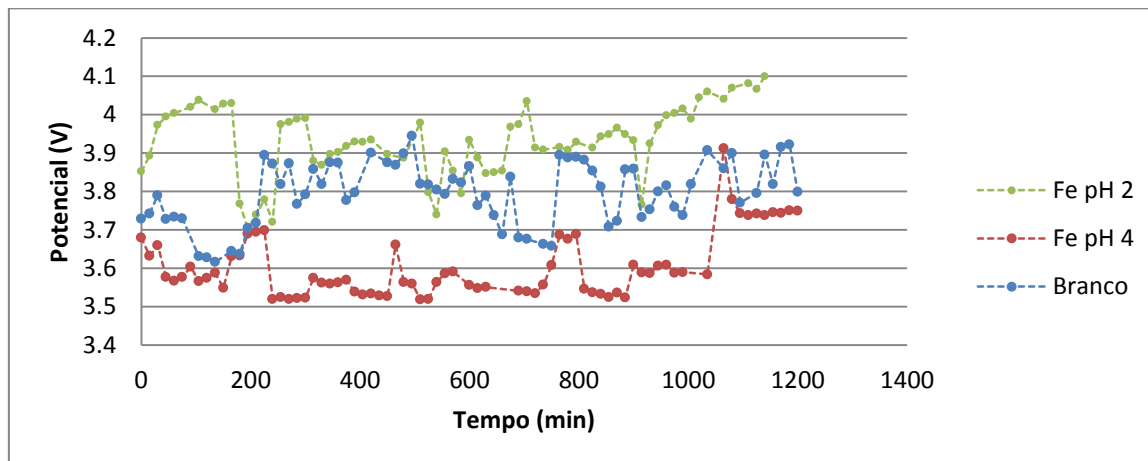


Figura 5.4 – Comparação dos potenciais medidos durante as 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm^2 para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação e do ensaio branco obtido depois destes.

Analisando a Figura 5.4, constata-se que os potenciais registados para a operação com salmoura sem qualquer adição de impurezas (branco) se situam numa gama intermédia de valores entre os valores das experiências nas quais foi adicionado ferro à salmoura. Estes resultados surpreendem já que se esperaria que potenciais mais baixos fossem encontrados para a operação com a salmoura isenta de impurezas.

A resistência ôhmica do branco foi determinada por espectroscopia de impedância. A Figura 5.5 permite comparar a resistência ôhmica dos vários ensaios realizados até ao momento.

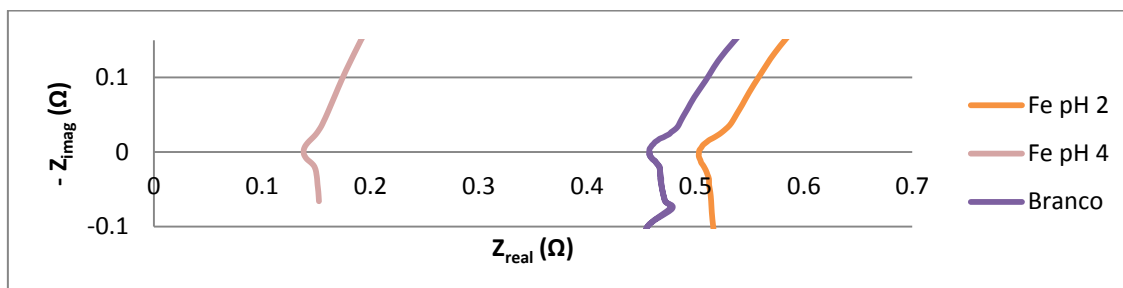


Figura 5.5 Comparação das resistências ôhmicas depois de 20 h de operação na célula com área de membrana de 100 cm² para os ensaios com 200 ppm de ferro com e sem acidificação e do ensaio branco obtido depois destes.

A Figura 5.5 mostra que a resistência ôhmica determinada para o teste de branco, equivalente a 460 mΩ, se situa entre os valores de resistência ôhmica determinados para a salmoura com ferro a pH 4, 140 mΩ, para a salmoura com ferro a pH 2, 500 mΩ. Este parâmetro de avaliação da célula confirma a tendência encontrada anteriormente pela análise do fator-k e do potencial em estado estacionário. Os três parâmetros evidenciam o melhor desempenho da célula quando está em operação com salmoura com ferro a pH 4 quando comparado com o teste branco. O desempenho da célula em operação com salmoura contaminada com ferro e a pH 2 é inferior aos restantes, comprovado pelos vários métodos utilizados.

Fazendo uma análise global aos resultados das técnicas de caracterização e avaliação visual de ânodo e membrana, tudo indica o desempenho do ânodo pode ter diminuído entre as experiências realizadas com ferro por lavagem do ânodo com ácido clorídrico concentrado (5 M). A deposição do ferro sob a forma de óxidos no ânodo pode ser uma das causas de aumento de resistência ôhmica. Existem zonas do ânodo onde há a acumulação desse composto que não permitem a passagem de corrente elétrica, o que resulta numa menor área de ânodo disponível. Tendo em conta que, pela equação 5.1, a resistência ôhmica, R , é inversamente proporcional à área ativa, A , uma redução nesta implicará um aumento da primeira. Nesta equação l é a espessura dos eletrólitos e membrana e ρ a resistividade dos mesmos.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad 5.1$$

Esta degradação deverá ser irreversível que mesmo depois da operação com a salmoura livre de impurezas os indicadores disponíveis mostram um desempenho da célula apenas ligeiramente superior ao verificado aquando das experiências da salmoura com ferro a pH 2. Todos os parâmetros avaliados mostram um desempenho bastante superior no primeiro teste realizado, no qual a salmoura continha um teor de 200 ppm de ferro e um pH de 4.

5.2 Ensaios com membrana de área ativa 9 cm² e eléctrodos planos

Uma vez que se concluiu que o ânodo de rede estava danificado, e sem um ânodo do mesmo tipo disponível em tempo útil, optou-se por utilizar os eléctrodos planos que existiam no laboratório. Devido ao aumento de potencial associado à troca dos eléctrodos (devido à maior espessura e consequente resistência dos eletrólitos), foi necessário reduzir a área da membrana, como já foi referido anteriormente.

Definindo antecipadamente que o tempo de operação corresponderia a 20 horas, definiu-se como 5 horas o tempo de operação diário.

5.2.1 Branco

O primeiro ensaio ser efetuado foi o branco, ou seja, o ensaio base de comparação, cujos resultados em termos de potencial em estado estacionário são exibidos na Figura 5.6.

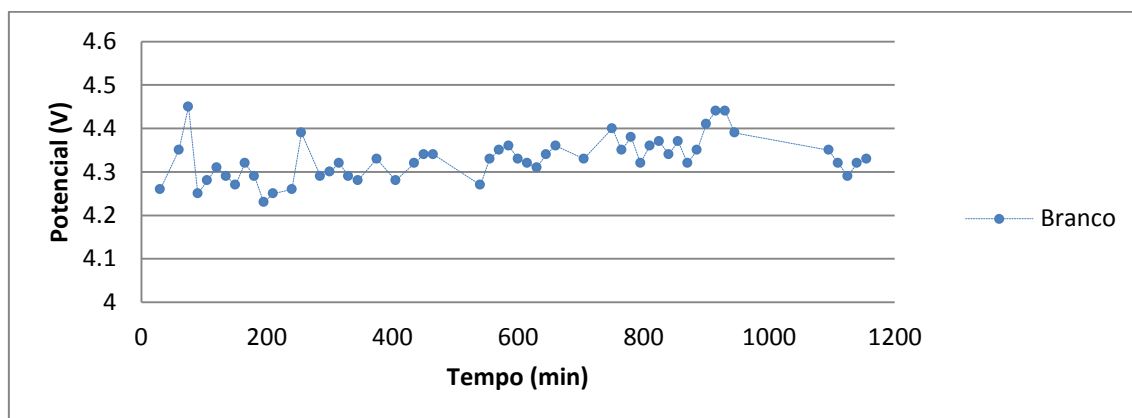


Figura 5.6 – Potencial medido ao longo das 20 h de operação para o caso de célula com 9 cm² de área e sem adição de impurezas à salmoura

Por análise da Figura 5.6 verifica-se que o potencial médio é de 4,33 V e tem um desvio padrão de 0,05 V.

Fator-k

Também neste ensaio o fator-k foi determinado com valores de coeficiente de correlação elevados e os valores relativos a esta operação estão apresentados na Tabela 5-3. Uma vez que não existe uma tendência definida de subida após cada etapa do ensaio, optou-se por usar para termo de comparação o valor médio deste parâmetro.

Tabela 5-3 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio branco

Tempo (min)	fator-k ($V.m^2.kA^{-1}$) Branco área de membrana 9 cm^2	R^2
300	$0,591 \pm 0,010$	0,9962
600	$0,516 \pm 0,009$	0,9958
900	$0,600 \pm 0,014$	0,9925
1200	$0,590 \pm 0,014$	0,9915

O valor médio de fator-k para este ensaio é $0,594 V.m^2.kA^{-1}$, se considerarmos que o valor obtido aos 600 minutos é um valor anômalo. Para a verificação desta afirmação foi realizado um teste estatístico, o teste Q de Dixon. Uma vez que o valor de Q obtido para este conjunto de valores, Q_{exp} é de 0,881 e o valor Q_{crit} para este caso é de 0,829 para um nível de confiança de 95 %, conclui-se que o valor pode ser excluído pois $Q_{exp} > Q_{crit}$.

Resistência ôhmica

A resistência ôhmica foi determinada a partir dos espectros de impedância, traçados diariamente no fim de cada etapa do ensaio. Mais uma vez, foram considerados os valores que, dentro das mesmas condições teriam uma variação inferior a 1%. Os valores obtidos estão representados na Tabela 5-4 que denota uma tendência de subida até um patamar.

Tabela 5-4 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação sem adição de impurezas

Tempo (h)	Valor de Resistência Ôhmica (mΩ)
300	577
600	600
900	683
1200	694

A salmoura ultrapura utilizada para este ensaio, não está, obviamente, completamente isenta de impurezas, e por isso uma subida de resistência seria um acontecimento expectável. No entanto, a subida de resistência ôhmica desta ordem de grandeza não é justificável pela presença de concentrações mínimas de impurezas.

SEM/EDS

Nas Figuras 5.7 e 5.8 estão representadas a análise de SEM e EDS relativas à membrana de 9 cm² que operou durante 20 h sem adição de impurezas.

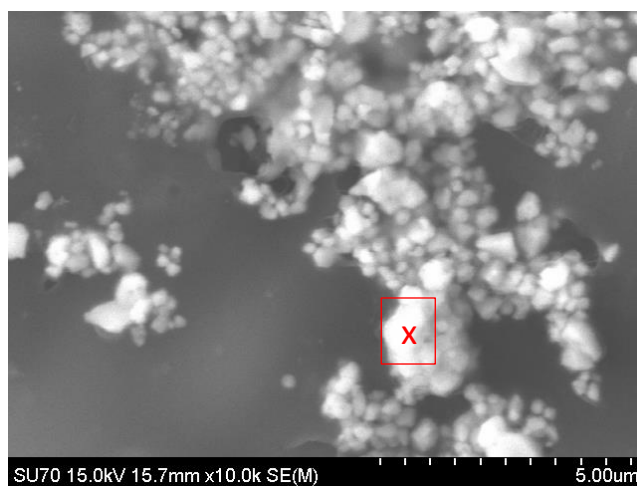


Figura 5.7 – Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do branco com ampliação de 10000 vezes

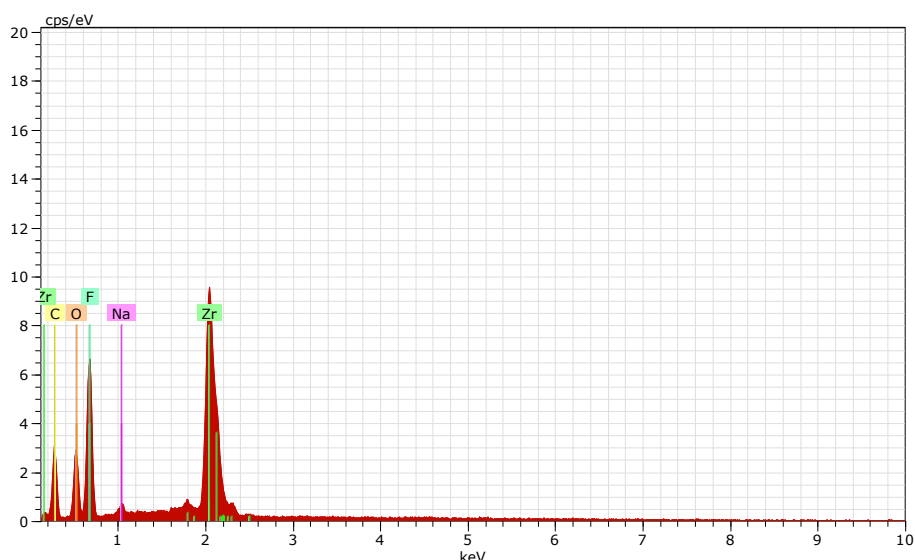


Figura 5.8 – Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de branco

Como se verifica na imagem da Figura 5.7, obtida por SEM, a superfície da membrana no final do ensaio branco não apresenta qualquer tipo de acumulação. Esta afirmação é confirmada pelo espectro de EDS da Figura 5.8, no qual os elementos detetados correspondem, com exceção do sódio, aos constituintes da membrana. A camada que se analisa diretamente nesta técnica é a camada perfluorsulfónica da membrana. O carbono, o flúor e o oxigénio pertencem à estrutura base enquanto o zircónio (e também alguma parte do oxigénio) pertence ao revestimento da membrana que favorece a libertação de gás. A presença de sódio justifica-se pelo facto de ser um dos componentes da salmoura.

5.2.2 Adição de ferro com o anólito a pH 4

O ensaio seguinte corresponde à alimentação de salmoura com 200 ppm de ferro, sem qualquer tipo de correção de pH, que à saída da célula apresenta pH 4 pelo que o ensaio toma a designação “Fe pH 4”.

Os ensaios com adição de ferro e salmoura com o pH de saída próximo de 4, registaram um potencial médio global de 4,20 V, inferior a 4,33 V determinados para o ensaio em branco. O historial de potenciais ao longo do tempo é apresentado na Figura 5.9.

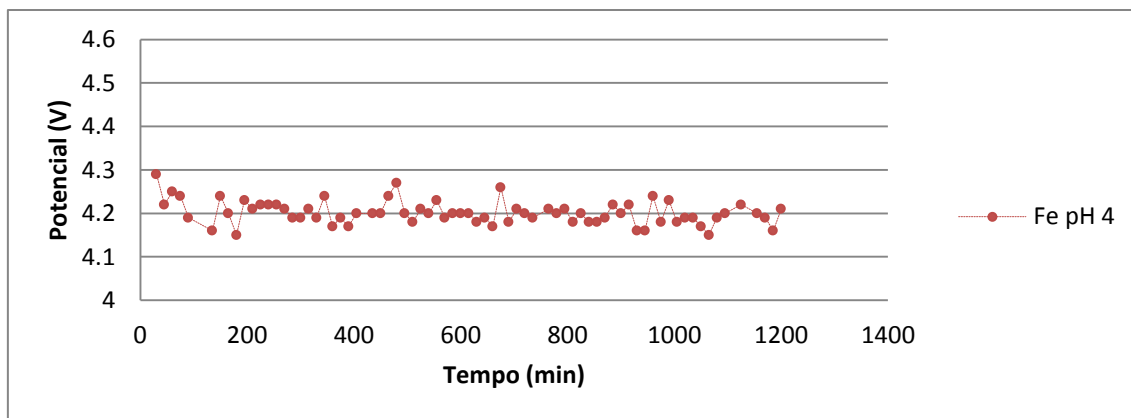


Figura 5.9 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm² de área, com adição de 200 ppm de ferro e sem correção de pH

O desvio padrão de 0,03 V obtido neste ensaio é também inferior ao observado para o ensaio do branco e demonstra uma maior estabilidade da célula quando é adicionado ferro à salmoura.

Fator-k

Os dados obtidos do fator-k para este ensaio, demonstram a estabilidade da operação na presença de ferro com a salmoura a pH 4. Esta estabilidade é bem evidente na Tabela 5-5 que mostra a proximidade dos valores do fator-k obtidos no final de cada etapa.

Tabela 5-5 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e sem correção de pH

Tempo (min)	fator-k (V.m ² .kA ⁻¹) Ferro, pH 4, área de membrana 9 cm ²	R ²
300	0,504 ± 0,010	0,9943
600	0,498 ± 0,010	0,9939
900	0,505 ± 0,007	0,9975
1200	0,496 ± 0,007	0,9972

Os valores encontrados para fator-k apresentam uma variância na ordem dos 10⁻⁵ V², o que demonstra não só a estabilidade da operação, mas também evidencia a inexistência de anomalias nos componentes da célula.

Resistência ôhmica

A determinação das resistências ôhmicas neste ensaio seguiu as mesmas normas do ensaio anterior de branco.

Os resultados obtidos para esta variável mostram uma variação acentuada, entre as 15 e as 20 h, sem justificação aparente. Esses resultados estão apresentados na Tabela 5-6.

Tabela 5-6 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e sem correção de pH

Tempo (min)	Valor de Resistência Ôhmica (mΩ)
300	642
600	660
900	643
1200	770

No entanto, o último valor suscita dúvidas sobre o motivo da subida da resistência ôhmica. Poderá ter sido devido ao ferro acumulado ou poderá ter existido um outro motivo relacionado com a operação que não foi identificado. A variação dos restantes valores em relação ao valor médio de 648 mΩ é inferior a 2 %.

SEM/EDS

Teoricamente o ferro, como hidróxido, a pH 4, ficaria depositado na parte superficial anódica da membrana, ao contrário do ferro em salmoura acidificada que penetraria na camada sulfónica devido ao perfil de pH que existe na célula durante a operação. De forma a investigar esta possibilidade, a análise SEM/EDS às membranas relativas aos ensaios com ferro foi realizada não só à superfície, mas também ao perfil da membrana.

A Figura 5.10 exhibe uma imagem de SEM da superfície da membrana depois de 20 h de operação com salmoura a pH 4 e com 200 ppm de ferro.

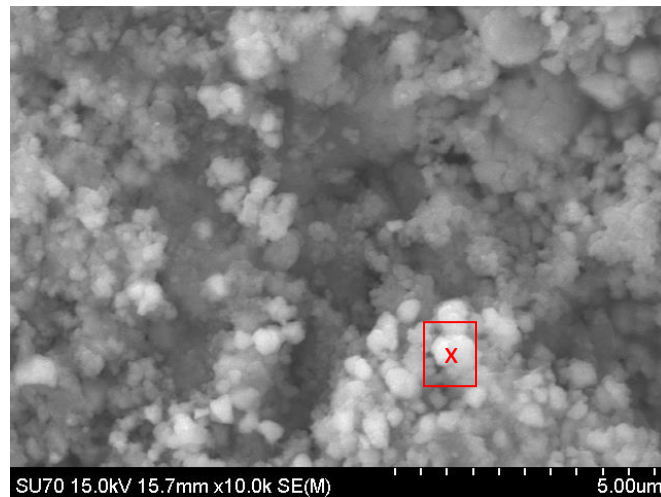


Figura 5.10 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do ferro a pH 4 com ampliação de 10000 vezes

Da análise à superfície representada na figura 5.10 verifica-se que existe uma camada exterior depositada no polímero.

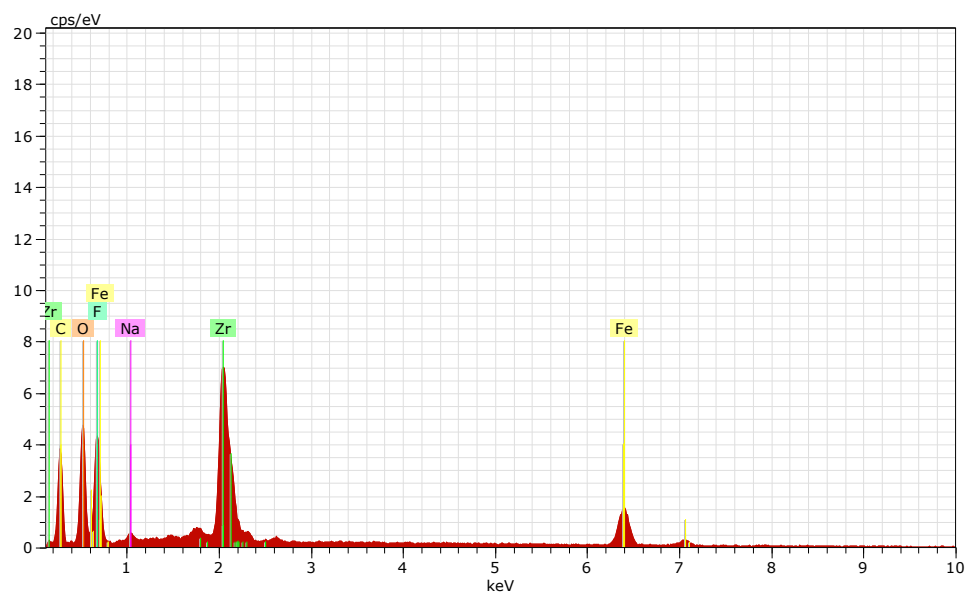


Figura 5.11 Composição química obtida por EDS da superfície da membrana relativa ao de ferro a pH 4

Pela análise do espectro de EDS, representado na Figura 5.11, mostra-se, que em relação ao branco se deteta a presença de ferro. Esta observação comprova a deposição do elemento à superfície da membrana.

Na Figura 5.12 é apresentada uma imagem de SEM correspondente ao perfil da membrana depois das 20 horas de operação com salmoura a pH 4 e com ferro.

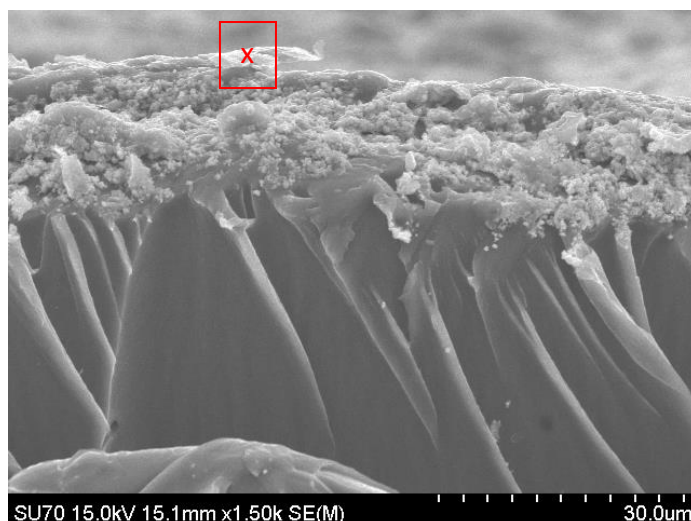


Figura 5.12 Imagem obtida por SEM do corte transversal da membrana do ferro pH 4. Vísivel a superfície anódica. Ampliação de 1500 vezes

Na figura 5.12 são identificáveis duas zonas distintas: uma mais superficial que foi analisada por EDS, resultando no espectro da Figura 5.13, e uma outra mais espessa que não se conseguiu analisar por EDS devido à interação que o feixe estava a provocar no polímero.

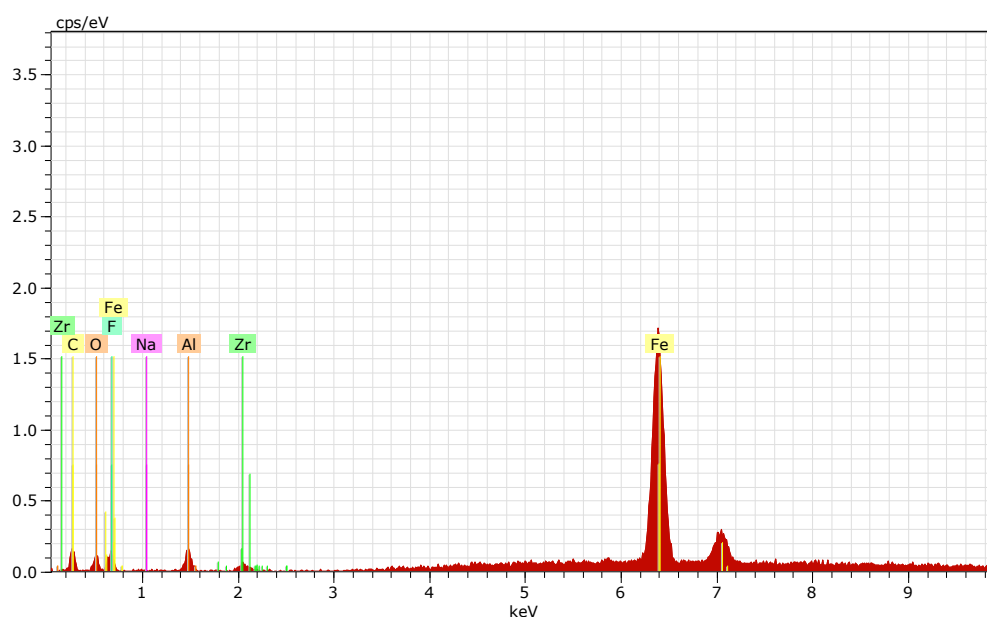


Figura 5.13 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 4 na zona superficial do corte transversal

Analisando a superfície da membrana num corte transversal, verifica-se que a camada mais superficial contém ferro e zircónio, denunciando uma sobreposição do primeiro sobre o segundo, como mostra o espectro da figura 5.13.

5.2.3 Adição de ferro com o anólito a pH 2

Neste ensaio adicionou-se à salmoura o reagente hexacianoferrato de potássio trihidratado, fonte de ferro, na mesma concentração utilizada no ensaio anterior e posteriormente corrigiu-se o seu pH para 2. O pH não deve ser inferior a este valor, para evitar a protonação da camada carboxílica da membrana, e consequente diminuição abrupta da sua condutividade. Assim, garantindo a integridade estrutural da membrana, qualquer alteração nos parâmetros avaliados relativamente ao ensaio anterior derivará da acidificação da salmoura de alimentação.

Os valores de potencial registados ao longo do tempo de operação são apresentados no gráfico da Figura 5.14.

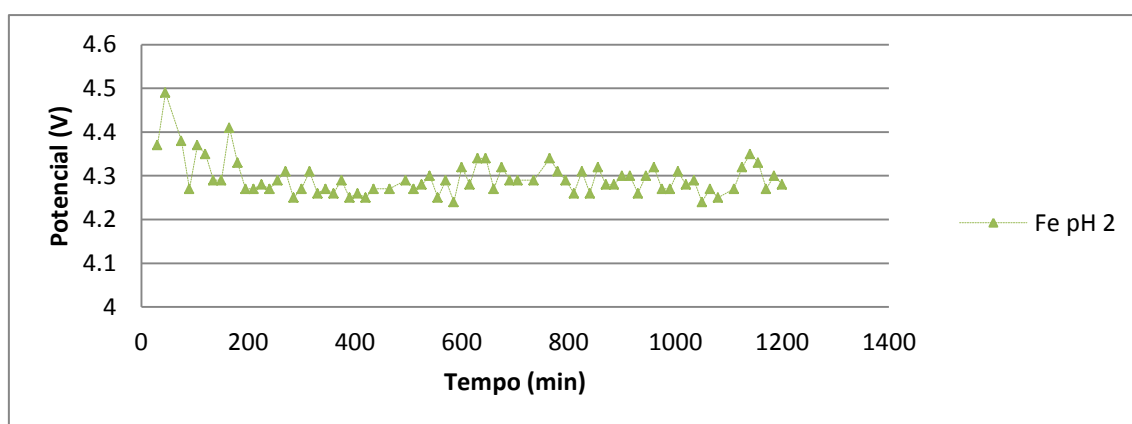


Figura 5.14 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm² de área e com adição de 200 ppm de ferro com correção de pH

O valor médio do potencial para o tempo total de operação com salmoura contaminada com 200 ppm de ferro e corrigida para pH 2 foi 4,29 V e o desvio padrão foi 0,04 V. O valor do desvio padrão é inferior ao observado para o ensaio em branco, indicando que a operação se tornou ligeiramente mais estável do que o ensaio de referência.

Fator-k

Os valores de fator-k registados no final de cada dia de operação são apresentados na Tabela 5-7.

Tabela 5-7 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e com correção de pH

Tempo (min)	fator-k ($V.m^2.kA^{-1}$) Ferro, pH 2, área de membrana 9 cm^2	R^2
300	$0,559 \pm 0,008$	0,9975
600	$0,552 \pm 0,012$	0,9938
900	$0,514 \pm 0,004$	0,9947
1200	$0,554 \pm 0,010$	0,9968

A variação de fator-k dentro das etapas do ensaio não foi muito significativa, se considerarmos que o valor correspondente aos 900 minutos se trata de um valor anômalo (pelo teste Q de Dixon, $Q_{exp} = 0,844$ e $Q_{exp} > Q_{crit}$). No entanto, nota-se um ligeiro aumento de declive em relação ao ensaio com ferro sem acidificação da salmoura, tendo este ensaio um valor médio de $0,554 V.m^2.kA^{-1}$ e o anterior um valor médio de $0,500 V.m^2.kA^{-1}$. O valor médio de fator-k revelou-se inferior no teste com ferro a pH 2 relativamente ao teste branco ($0,594 V.m^2.kA^{-1}$), contrariando as expectativas.

Resistência óhmica

Na Tabela 5-8 apresentam-se os valores de resistência óhmica obtidos no final de cada etapa do ensaio de salmoura com ferro a pH 2.

Tabela 5-8 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência óhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 200 ppm de ferro e com correção de pH

Tempo (min)	Valor de Resistência Óhmica ($m\Omega$)
300	656
600	628
900	625
1200	639

A tabela de resistências óhmicas obtidas para as etapas relativas ao ensaio de ferro em salmoura acidificada não apresenta nenhuma tendência definida. A variação em torno de um valor médio, correspondente a $647\text{ m}\Omega$, não ultrapassa os 3 %, pelo

que se pode considerar que este parâmetro é constante, assim como havia sido no anterior ensaio com ferro sem acidificação da salmoura.

SEM/EDS

Na Figura 5.15 está apresentada a imagem obtida por análise SEM à superfície da membrana do ensaio com salmoura com ferro acidificada após as 20 h de operação.

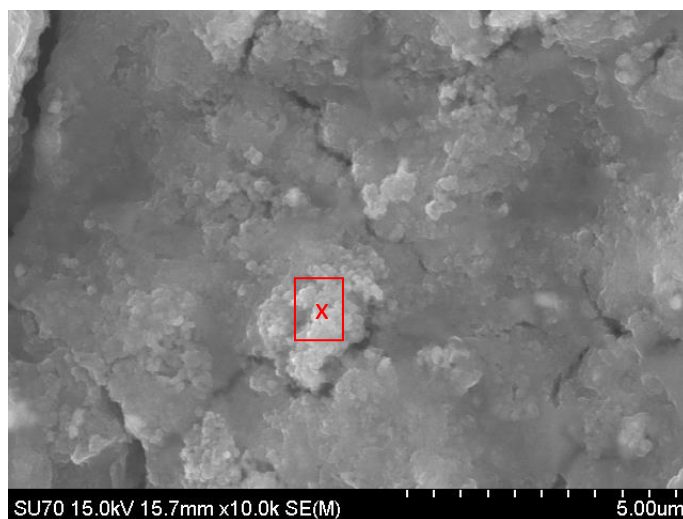


Figura 5.15 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana do ferro pH 2 com ampliação de 10000 vezes

A imagem obtida por SEM da membrana depois do ensaio mostra uma camada que se depositou na superfície da membrana do seu lado anódico. Esta evidência poderá significar que a deposição do ferro ocorre, à semelhança da experiência anterior, na superfície da membrana, o que contraria o cenário previsto inicialmente. Uma vez que o pH mais baixo à superfície dificulta a precipitação do hidróxido, seria de esperar a penetração mais profunda do ferro na membrana e a sua precipitação no interior da camada sulfónica.

Na Figura 5.16 está representado o espectro EDS correspondente à zona marcada na Figura 5.15.

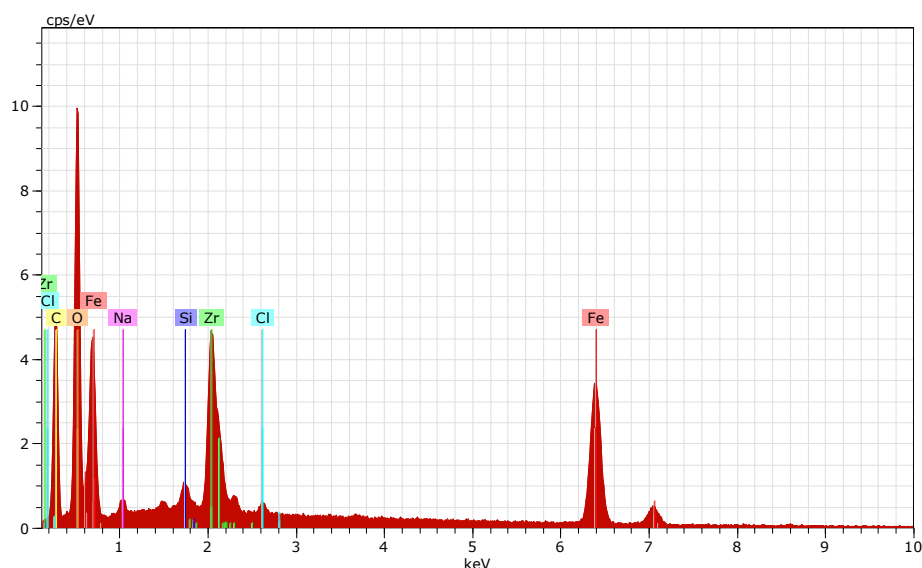


Figura 5.16 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 2

Analisando a composição química da superfície (figura 5.16) verifica-se a presença de outros elementos que não haviam sido antes detetados. Além do ferro, que já era expectável nota-se também a presença de silício e cloro que antes não estavam presentes. Aliando esta análise EDS àquela conseguida à superfície do corte transversal, (Figura 5.18) pode notar-se também a presença de alumínio além do silício e do cloro. A presença de silício e alumínio pode significar a presença de aluminossilicatos que se depositam frequentemente na camada carboxílica da membrana e que não deveriam, por isso ser detetados uma vez que a camada que se está a analisar é a sulfónica. Assim, a explicação mais adequada é a existência de contaminação da amostra pelo instrumento de corte da análise. Na Figura 5.17 está presente a imagem que representa a análise SEM da membrana em corte transversal.

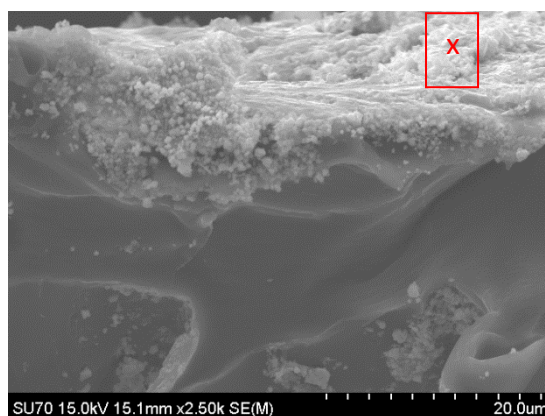


Figura 5.17 Imagem obtida por SEM do corte transversal da membrana do ferro a pH 2. Visível a superfície anódica. Ampliação de 2500 vezes.

Na Figura 5.17 pode verificar-se que a zona transversal apresenta algumas partículas depositadas mais profundamente. Não foi possível identificar quais os compostos químicos dessa deposição devido à interação que o feixe provocava no polímero. No entanto, a zona marcada na Figura 5.17 foi analisada complementarmente por EDS, sendo a análise apresentada no espectro da Figura 5.18.

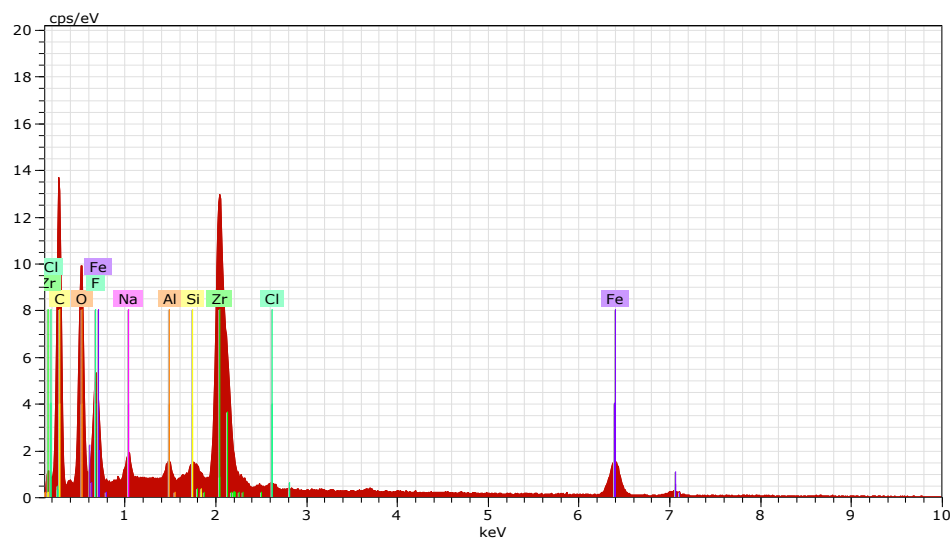


Figura 5.18 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio de ferro a pH 2 na zona superficial do corte transversal

Se verificarmos os espectros das Figura 5.16 e 5.18 podemos garantir a presença ferro e do zircónio. Teoricamente existiria uma penetração de hidróxido de ferro, mas parece possível que, tal como no ensaio a pH 4, o hidróxido de ferro se tenha fundido com o zircónio que a membrana apresenta. Uma vez que não se conseguiu analisar por EDS a parte interior da membrana como estava definido inicialmente, não se podem tirar conclusões quanto à possível penetração de ferro na camada sulfónica da membrana.

5.2.4 Adição de monoclorobenzeno

Para estudar o efeito da adição de compostos orgânicos na operação de eletrólise, utilizou-se o monoclorobenzeno em concentração igual a 100 ppm. Este valor foi definido a partir de testes em laboratório que se mostrou ser muito próximo da solubilidade do monoclorobenzeno em salmoura ultrapura, a 20 °C.

O registo de potencial, ao longo das 20 horas, apresentado na Figura 5.19, apresenta um valor médio de 4,28 V e 0,05 V de desvio-padrão. Como seria de esperar, o processo evidenciou alguma instabilidade que é testemunhada pelo desvio padrão existente. Existia a suspeita, de que a presença de compostos orgânicos poderia provocar a formação de espuma, que seria visível na tubagem de saída da célula. No entanto, não se observou qualquer fenómeno de formação de espuma na tubagem de saída.

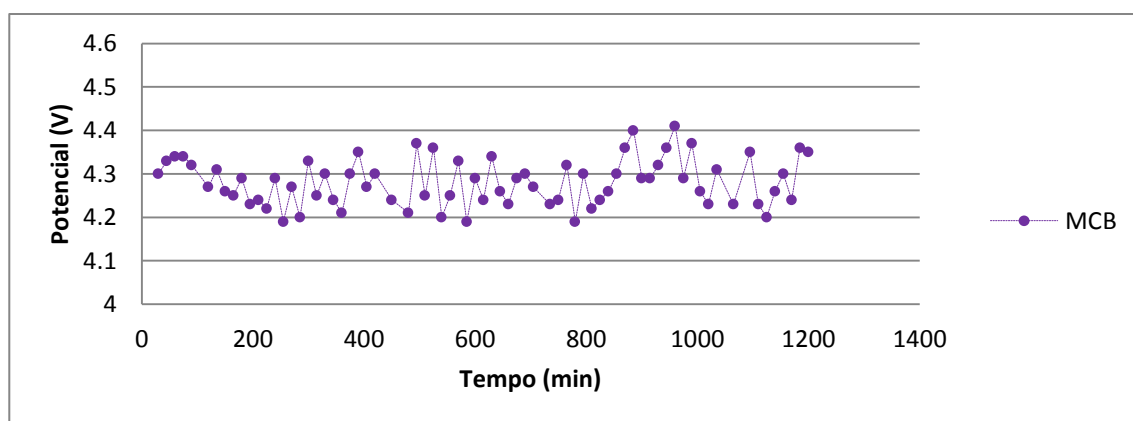


Figura 5.19 Potencial medido ao longo das 20 h de operação no ensaio de célula com 9 cm² de área e com adição de 200 ppm de ferro

Fator-k

A Tabela 5-9 apresenta os valores de fator-k relativos ao ensaio com a adição MCB. Apesar dos valores serem inferiores aos do ensaio branco, nota-se uma maior variabilidade de valores.

Tabela 5-9 Apresentação de resultados relativa ao fator-k de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 100 ppm de MCB

Tempo (min)	fator-k (V.m ² .kA ⁻¹) MCB, área de membrana 9 cm ²	R ²
300	0,521 ± 0,009	0,9960
600	0,538 ± 0,008	0,9968
900	0,564 ± 0,011	0,9950
1200	0,533 ± 0,014	0,9904

Resistência ôhmica

Na tabela 5-10 exibem-se os valores de resistência ôhmica determinados no fim de cada etapa do ensaio com a impureza MCB. Esta impureza causou alguma instabilidade na determinação da resistência ôhmica, sendo a única a apresentar uma variação entre medições ligeiramente superior a 1% (sempre inferior a 1,3%). Os resultados obtidos mostram uma tendência de aumento da resistência ôhmica o que poderá evidenciar uma diminuição do desempenho da membrana, provavelmente, devido ao composto orgânico adicionado.

Tabela 5-10 Apresentação de resultados relativa ao valor de resistência ôhmica de todas as etapas de ensaio da operação com adição de 100 ppm de MCB

Tempo (min)	Valor de Resistência Ôhmica (mΩ)
300	623
600	634
900	663
1200	669

SEM/EDS

Observando a Figura 5.20 verifica-se que a superfície da membrana se apresenta muito semelhante à observada no ensaio do branco. O espectro da Figura 5.21 suporta esta afirmação uma vez que é qualitativamente parecido ao anteriormente obtido para o branco.

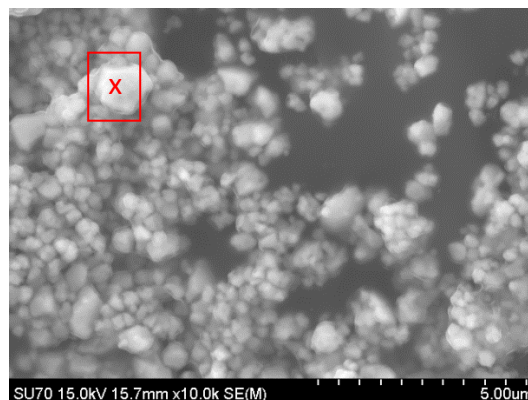


Figura 5.20 Imagem obtida por SEM da superfície da membrana da operação com presença de MCB

Na Figura 5.21 está apresentada a análise EDS à zona identificada na imagem da Figura 5.20.

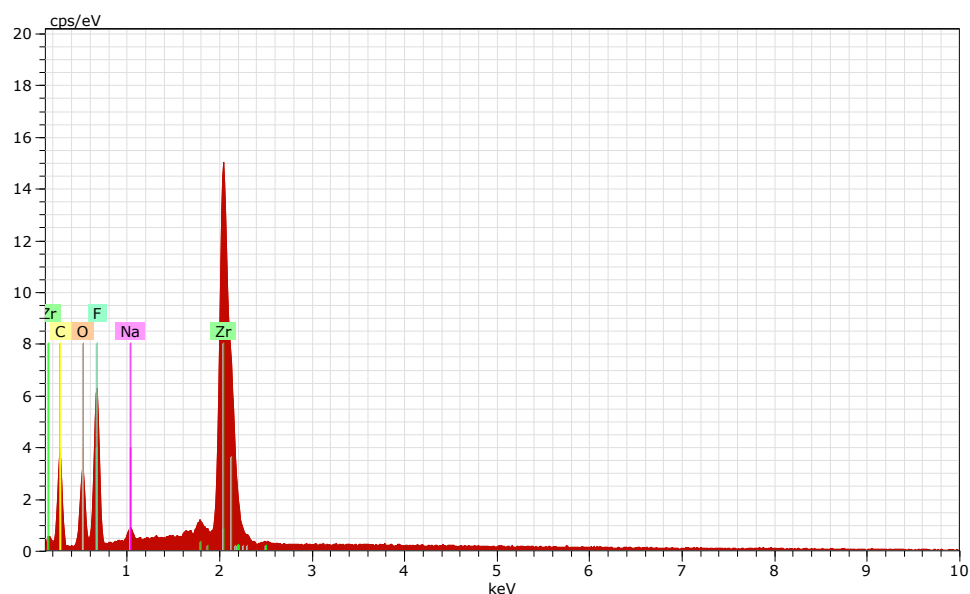


Figura 5.21 Composição química obtida por EDS da membrana relativa ao ensaio com adição de MCB

5.2.5 Análise visual à membrana depois dos ensaios com ferro

Depois de concluídos todos os ensaios, procedeu-se a uma avaliação visual das membranas. Esta avaliação fornece informação qualitativa da magnitude localização da acumulação de ferro, e permite averiguar o estado geral da membrana.

Nas figuras 5.22 e 5.23 estão representadas as fotografias das membranas no final dos ensaios com ferro.



Figura 5.22 Estado da membrana no fim do ensaio com ferro a pH 4

A figura 5.23 demonstra o estado da membrana no fim das 20 h de operação com salmoura acidificada

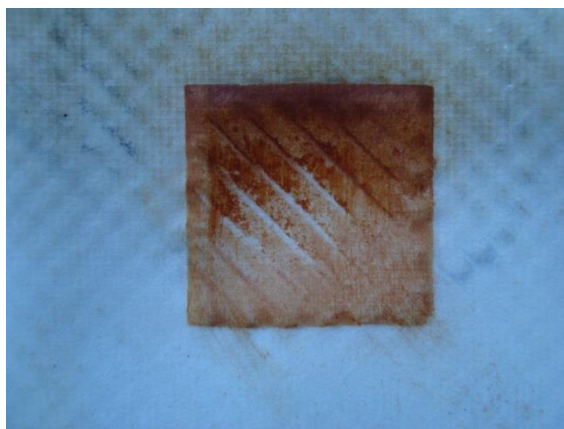


Figura 5.23 Estado da membrana no fim do ensaio com ferro a pH 2

Geralmente, a deposição de ferro em maior quantidade acontece sempre na zona mais baixa da membrana, onde está presente a maior fracção de fase líquida. (31) No entanto, tanto num ensaio como no outro, a zona mais escura que indicará maior concentração de hidróxido de ferro é visível, neste caso, na parte superior da membrana.

No caso do ensaio com ferro sem correção de pH, aliada a esta observação está uma outra que importa salientar. A parte mais baixa da membrana é idêntica a uma membrana nova, denunciando a não deposição de ferro nessa zona, o que se confirmou posteriormente por SEM/EDS. Uma primeira explicação avançada designaria a área da membrana que está branca como área não ativa. No entanto, esta explicação não viria a ser validada, pois tal implicaria um aumento na densidade de corrente, sensivelmente para o dobro, e consequentemente um aumento significativo da diferença de potencial da célula. Tendo em conta que neste ensaio foram registados os valores de potencial mais baixos, a hipótese proposta foi descartada.

Uma vez que a célula está dimensionada para operar com uma área de membrana ativa de 100 cm^2 , é possível que a redução da área de ativa para operação tenha influenciado a dinâmica do fluido dentro da célula, mais propriamente dentro dos distribuidores que estavam em contato direto com a membrana. Isto pode ter

provocado uma distribuição não uniforme do fluido e consequentemente das condições operatórias, tal como o pH.

As variáveis que sofrem alterações verticalmente na célula, são o pH e a concentração de anólito, ambas descendo ao longo da subida vertical de anólito (32). A relação que esta observação possa ter com estas variáveis permanece ainda por esclarecer.

5.2.6 Ensaio de verificação intermédia

Para atestar a operacionalidade e integridade dos elétrodos, após os ensaios com a adição de ferro, e antes do teste com monoclórobenzeno, foi levado a cabo um teste de branco de 5 h, no fim do qual se avaliou o desempenho da célula. Os vários parâmetros avaliados serviram para atestar o bom estado dos elétrodos, não se evidenciando nenhum valor anómalo.

O valor de fator-k obtido para este ensaio de verificação foi coincidente com a média de valores do ensaio sem adição de impurezas, como seria esperar. Também o valor médio de potencial e de resistência óhmica se apresentam muito próximos dos determinados inicialmente (4,27 V e 589 mΩ).

5.2.7 Comparação

Na comparação do potencial registado para diversos ensaios verifica-se que existe um efeito de estabilização da operação quando a impureza ferro é adicionada ao sistema especialmente quando o pH de alimentação é mantido básico.

Quanto aos declives das curvas de polarização, isto é, os fator-k, não apresentam uma tendência de subida ao longo de cada ensaio, o que contraria a expectativa inicial. Esta situação poderá indicar que o tempo de operação em cada ensaio não foi suficiente. Assim sendo optou-se por utilizar o valor médio de fator-k de cada ensaio para comparação. A Tabela 5-11 apresenta resumidamente esses dados.

Tabela 5-11 Dados relativos ao valor médio de fator-k e respetivo desvio-padrão para cada ensaio

Ensaio	Fator-k médio ($V.m^2.kA^{-1}$)	Desvio padrão
Branco	0,594	0,005
Fe pH 4	0,500	0,004
Fe pH 2	0,554	0,003
MCB	0,539	0,016

Os valores determinados para a média e o desvio padrão do fator-k mostram que os melhores resultados (menor fator-k), foram obtidos, por ordem crescente para: salmoura com ferro sem correção de pH; salmoura com monoclórobenzeno; salmoura com adição de ferro e correção de pH; por último, surge a salmoura sem qualquer adição de impurezas que apresenta o maior fator-k. O valor de desvio-padrão mais alto corresponde ao ensaio com MCB.

Os valores médios de potencial registados ao longo das 20 h de cada ensaio surgem apresentados na Tabela 5-12.

Tabela 5-12 Valores médios de potencial e respetivos desvios padrão determinados para todos os ensaios

	Branco	Fe pH 4	Fe pH 2	MCB
Valor médio	4,33	4,20	4,30	4,28
Desvio-padrão	0,05	0,03	0,04	0,05

Os resultados encontrados foram surpreendentes na medida em que era esperado um melhor desempenho da célula a operar com salmoura não contaminada. Aparentemente, as impurezas terão beneficiado o escoamento das bolhas de gás formado o que se traduz numa, ainda que ligeira, redução do potencial. O potencial segue uma tendência análoga ao parâmetro anteriormente analisado e o desvio-padrão permite obter informação acerca da estabilidade do sistema que aparenta ser superior na operação com salmoura contaminada com ferro a pH 4.

A Tabela 5-13 apresenta os dados de todos os ensaios em relação à resistência óhmica.

Tabela 5-13 Valores de resistência ôhmica obtidas para cada ensaio no final de cada etapa

Tempo de operação (min)	Resistência ôhmica (mΩ)			
	Branco	Fe pH 4	Fe pH 2	MCB
300	577	641	656	623
600	600	659	628	634
900	684	643	634	663
1200	696	771	639	669

Quanto à resistência ôhmica, esperar-se-ia que a acumulação de impurezas na membrana causasse um aumento do seu valor visível no final de cada etapa diária para os ensaios com impurezas. Curiosamente, esta hipótese apenas se verificou nos ensaios do branco e do monoclórobenceno. O ensaio branco contrariou as expectativas ao ter uma subida tão acentuada. Nos ensaios com presença de ferro o valor de resistência ôhmica não mostrou qualquer tendência definida, pelo que excluindo o valor anômalo do final do ensaio de ferro a pH 4, podem-se considerar as resistências constantes. Uma observação interessante é que ao fim de 300 minutos de operação, as resistências ôhmicas parecem estar de acordo com as expectativas, sendo o valor de branco o valor mais baixo e do ensaio de ferro a pH 2 o valor mais alto.

5.2.8 Interpolação do tempo de operação

Para melhor perceber que tempo de operação se simulou em laboratório, utilizaram-se membranas que estiveram em operação na unidade industrial. Assim, escolheram-se membranas com diferentes tempos de utilização na fábrica (6, 15, 34 e 48 meses) e fez-se uma extração das impurezas acumuladas em cada uma delas. No fim de todas as atividades experimentais, fez-se também a extração nas membranas utilizadas na célula piloto do laboratório. Posteriormente, a solução de extração foi analisada por ICP, e a variável que interessa estudar é a acumulação de ferro.

Obteve-se então o gráfico da Figura 5.24 que representa os pontos de acumulação de ferro nas membranas com diferentes tempos de operação na fábrica.

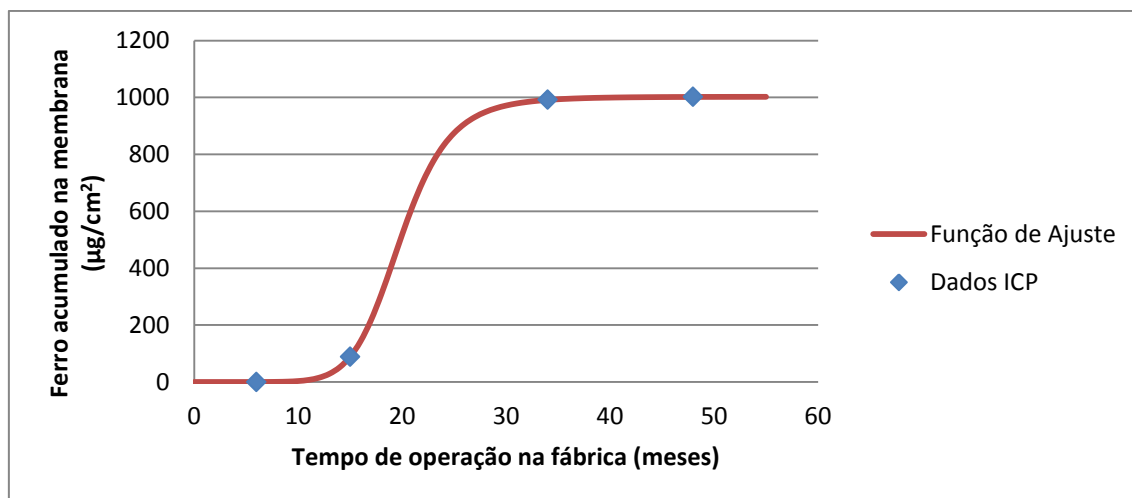


Figura 5.24 Gráfico representativo da acumulação de ferro nas membranas da fábrica e respetiva função de ajuste

O ajuste obtido para os dados permite extrapolar o tempo de operação que foi simulado em laboratório através da análise de ICP das membrana da célula piloto. As análises de ICP revelam valores abaixo de 8 µg/mL para as operações de ferro a pH 2 e monoclorobenzeno, mas revelam valores de ferro superiores a esse valor limite para a membrana da operação com ferro a pH 4. Utilizando o valor obtido por ICP (correspondente a um valor normalizado por unidade de área de acumulação de ferro de 4,13 µg/cm²) para esta última, e utilizando o ajuste da Figura 5.24 pode-se dizer que foram simulados em laboratório cerca de 10 meses de operação de fábrica.

O ajuste apresentado é uma função do tipo da equação 5.2, apresentada de seguida.

$$y = \alpha + \frac{\theta x^\beta}{k^\beta + x^\beta} \quad 5.2$$

Os valores relativos às constantes apresentadas na equação estão apresentados na Tabela 5-14.

Tabela 5-14 Valores numéricos das constantes apresentadas na função de ajuste

Símbolo	Valor
α	- 0,0471
θ	1002,46
β	8,3345
k	19,8368

Surgem no entanto algumas hesitações quanto a esta afirmação e estas prendem-se essencialmente com o facto de ter sido utilizada a mesma quantidade de ferro na operação com salmoura acidificada, durante exatamente o mesmo tempo, e esta não apresentar os mesmos valores de acumulação. Isto pode significar que a acumulação na membrana na operação sem correção de pH pode ser maior, contrariando todos os resultados até agora obtidos no trabalho que davam conta do melhor desempenho da célula nestas condições de operação.

Conclusões

Este trabalho teve por base a literatura disponível, a informação fornecida por fabricantes de membranas e o conhecimento já existente na empresa. Como resultado desta pesquisa surgiu a conclusão de que as impurezas presentes na salmoura danificariam os componentes da célula de eletrólise. Especial atenção é dada à membrana em quase todos os estudos, já que este é o componente mais afetado.

A adição de impurezas à salmoura no seu processo de eletrólise revelou que, apesar das altas concentrações, a curto prazo, a influência destas não se faz sentir com firmeza ao nível das variáveis estudadas. Foi estudado o potencial em estado estacionário, a resistência óhmica do sistema, o fator-k de cada ensaio e foram ainda analisadas amostras de cada ensaio por SEM/EDS.

A observação de que o ensaio sem adição de impurezas apresenta valores mais altos que todos os ensaios com impurezas é aquela que suscita mais interrogações. Se por um lado os danos causados não foram visíveis no imediato nas variáveis estudadas, por outro, a operação ganhou mais estabilidade quando se adicionaram impurezas, em especial nos casos dos ensaios com ferro. O ensaio mais estável foi nas condições de operação relativas ao ensaio com ferro sem acidificação de salmoura e os mais instáveis foram o branco e o ensaio com monoclórobenzeno.

O estudo efetuado teve associado a si vários contratempos pelo que estas observações podem estar ligadas a questões de altas concentrações de impureza e reduzido tempo de operação, já que este tipo de experiência não é usual.

A interpolação do tempo de operação indica que foram simulados 10 meses de operação normal de fábrica em laboratório tendo em conta a acumulação da impureza ferro na membrana. A acumulação desta impureza é visível a olho nu e a sua cor é compatível com aquela que se observa na unidade industrial.

Trabalhos Futuros

Não obstante a existência de um abrangente leque de possibilidades, nomeadamente técnicas eletroquímicas, a avaliação do desempenho de uma célula de membrana centra-se no registo do consumo (potencial) e na determinação da eficiência de corrente. Assim, apesar das tentativas de desenvolvimento de um método para determinação de eficiência de corrente, não foi possível a sua concretização. Desta forma, seria de todo o interesse para a empresa abordar novas metodologias que permitam avaliar eficazmente a eficiência de corrente na sua célula piloto.

Para tornar os ensaios mais seguros, e menos exigentes para o operador, seria importante considerar a introdução de um sistema de diluição em linha. Esta introdução permitiria uma transição mais suave entre as mudanças de alimentação (especialmente da soda cáustica) a diferentes concentrações. Essa alteração protegeria a membrana de mudanças bruscas, quer de expansão ou contração, críticas para a manutenção da sua integridade estrutural.

Seria também interessante ter um processo de medição de temperatura contínuo, tendo em conta que este é um processo muito sensível a esta variável.

A introdução de um sistema de amostragem das saídas do sistema (mesmo as gasosas) deverá ser uma opção a ter em conta para o estudo da qualidade dos produtos finais. Como consequência, o sistema de absorção, apesar de funcionar deve ser também melhorado por forma a permitir uma amostragem mais segura.

Deverá ser dada continuidade ao estudo sobre o impacto dos compostos orgânicos, nomeadamente monoclorobenzeno, no desempenho das células de membrana prolongando o tempo de operação e analisando diferentes concentrações de reagentes. Outras impurezas também devem ser estudadas, igualmente em tempos mais longos. Devido à falta de informação sobre efeitos sinérgicos entre algumas combinações impurezas, diferentes combinações devem ser estudadas, podendo este estudo ser complementado com um planeamento experimental fatorial.

Referências Bibliográficas

1. Asano T, Burton FL, Leverenz HL, Tsuchihashi R, Tchobanoglous G. Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. USA: Metcalf & Eddy, Inc.; 2007. Chapter 1.
2. O'Brien TF, Bommaraju T V., Hine F. Handbook of Chlor-Alkali Technology, Volume I : Fundamentals. NY, USA: Springer; 2005.
3. Schmittinger P, GmbH C, Werk L, Cell OM, Cells OMD. Chlorine. Ullmann's Encycl. Ind. Chem. John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
4. World Chlorine Council [Internet]. [cited 2013 Sep 30]. Available from: <http://www.worldchlorine.org/products/index.html>
5. Eurochlor [Internet]. [cited 2013 Sep 10]. Available from: <http://www.eurochlor.org/>
6. Review I. Chlorine Industry Review 2012-2013. Eurochlor; 2013.
7. Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. 2nd Editio. NY, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. Chapter 2.
8. Brett CMA, Brett AMO. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. NY, USA: Oxford University Press Inc.; 1994. Chapters 1, 2, 11.
9. Vidal Dias A. Chlor-Alkali Membrane Cell Process : Study and Characterization. [PhD Thesis] FEUP; 2010.
10. Standard Reduction Potentials [Internet]. [cited 2013 Oct 23]. Available from: <http://www.chemeddl.org/services/moodle/media/QBank/GenChem/Tables/ESstandardTable.htm>
11. Mirzazadeh T, Mohammadi F, Soltanieh M, Joudaki E. Optimization of caustic current efficiency in a zero-gap advanced chlor-alkali cell with application of genetic algorithm assisted by artificial neural networks. Chem. Eng. J. 2008;140:157–64.
12. Bommaraju T V., Curlin LC, Hansson CB. Alkali and Chlorine Products. Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
13. Schmittinger P. Chlorine Principles and Industrial Practice. Germany: WILEY-VCH; 2000. Chapter 8.
14. O'Brien TF, Bommaraju T V., Hine F. Handbook of Chlor-Alkali Technology, Volume IV: Plant Commissioning and Support Systems. NY, USA: Springer; 2005.
15. Company AG. Typical Troubles of Membrane. Paper presented at: Semin. Int. Flemion. 2002.
16. CUF-QI. Documento interno. Polo Químico de Estarreja; 2008.

17. Ogata Y, Kojima T, Uchiyama S, Yasuda M, Hine F. Effects of the Brine Impurities on the Performance of the Membrane-Type Chlor-Alkali Cell. *Journal Electrochem. Soc.* 1989;136:91–5.
18. Membranes P. Nafion User's Guide. DuPont; 2008.
19. Nafion. Recommended Brine Impurity Limits for Chloralkali Plants. USA; 2008.
20. Bissot TC. Mechanism of Silica Damage to Chloralkali Membranes. 1986 p. 1–5.
21. AGC Chemicals. Effects of Impurities on Membrane Performance & Recovery of Performance. Paper presented at: Int. Flemion Seminar; 2012.
22. Giatti A. mTA-salt : Improved Safety at Lower Costs. Paper presented at: International Flemion Seminar: AkzoNobel Industrial Chemicals; 2012.
23. O'Brien TF, Bommaraju T V., Hine F. Handbook of Chlor-Alkali Technology, Volume II: Brine Treatment and Cell Operation. NY, USA: Springer; 2005.
24. Company AG. Membrane Performance Investigated Results ; Influential Factor Performance of new F-8080 Series. Semin. Int. Flemion. 2012.
25. Company AG. Operation of Flemion. Paper presented at: Semin. Int. Flemion. 2002.
26. Yuan X-Z, Song C, Wang H, Zhang J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Springer; 2010.
27. Orazem ME, Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2008. Chapters 6, 7, 16.
28. Barsoukov E, Macdonald JR. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2005.
29. SEM [Internet]. [cited 2013 Oct 24]. Available from: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
30. Iler RK. The Chemistry of Silica. NY, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 1979. p. 193–5.
31. Noaki Y, Shiroki H. Design and Optimization of Advanced Membrane Chlor-Alkali Electrolyzer. 1993.
32. Schneiders K, Zimmermann A, HenBen G. Membrane Electrolysis - Innovation for the Chlor-Alkali Industry. ThyssenKrupp; 2001.
33. ElectroCell. Assembly Instructions MP-Cell.
34. Sotto-Mayor F. Secção de electrólise. UNITECA, S.A.; 2001.

Anexo A

Tabela A-1: Tabela de impurezas com especificação para o limite da sua presença na salmoura, efeitos provocados na membrana e no desempenho da célula e método de controlo típico. Adaptado de(18)

Impurezas da salmoura que afectam o desempenho da membrana Nafion®					
Impurezas	Limites típicos ($\leq 4 \text{ kA/m}^2$)	Limites típicos ($> 4 \text{ kA/m}^2$)	Efeitos Físicos	Efeitos no desempenho	Controlo típico
Cálcio	<30 ppb combinação Ca e Mg	<20 ppb combinação Ca e Mg	Precipita na membrana	Pode reduzir a eficiência de corrente para 80 %	Tratamento de permuta iónica
Magnésio	Ver cálcio	Ver cálcio	Precipita na membrana	Aumenta o potencial	Floculação e sedimentação no tratamento primário da salmoura, filtração no tratamento secundário e tratamento de permuta iónica
Estrôncio	< 500 ppb	< 400 ppb	Precipita na membrana	Menos severo que o Ca	Tratamento de permuta iónica (o estrôncio pode atingir o ponto de rutura antes do Ca e Mg)
Bário	< 1 ppm	< 20 ppb	Precipita na membrana	Menos severo que Ca e Sr	Sedimentação no tratamento primário e algum tratamento de permuta iónica removem o bário
Sulfato de sódio	< 10 gpl como Na_2SO_4	8 gpl *como Na_2SO_4	Difunde através da membrana; algum precipita na membrana	Concentrações acima de 10 gpl podem causar declínio na eficiência de corrente	Precipitação do Bário ou Cálcio ou purga de salmoura
Iodo	< 1 ppm	< 200 ppb	É oxidado a iodato no anólito, e a periodato se entra na membrana. A altas concentrações, o paraperiodato de sódio precipita danificando a membrana A baixas concentrações o iodo pode precipitar com catiões alcalino-terrosos	Reduz a eficiência de corrente para 80 – 85 % Redução de eficiência de corrente menos severa	Métodos de remoção de iodo da salmoura não são conhecidos. Purgar pode providenciar uma redução
Alumínio Sílica	Al < 100 ppb SiO_2 < 10 ppm	Al <100 ppb SiO_2 < 6 ppm	Sob condições ácidas o alumínio dissolve e combina-se com silicatos precipitando na membrana	Pode reduzir a eficiência de corrente para 90 – 93 %	No tratamento primário uma precipitação cuidadosa e subsequente filtração ajudam a controlar as lamas
Ferro	< 1 ppm	< 1 ppm	Óxido de ferro forma-se no anólito, deposita-se nas	Pode aumentar o potencial e reduzir a	Limite no fornecimento de sal; Ferrocianato de

			superfícies da membrana e do ânodo e podem causar um bloqueio do lado anódico	eficiência de corrente abaixo dos 90 %	sódio (YPS) é um antiaglomerante comum
TOC	< 7 ppm	< 7 ppm	Causa espuma no anólito e/ou inchamento da membrana	Pode aumentar o potencial, reduzir a eficiência de corrente ou induzir danos permanentes na membrana	Limite na água, sal e tubagens
Clorato de sódio	< 20 gpl	< 20 gpl	Interfere com a medição de NaCl	Aumenta cloratos da soda cáustica	Purga ou destruição na recirculação de salmoura

*Um limite inferior de 4 g/L após atingir o estado estacionário da operação é recomendado para reduzir os efeitos sinérgicos do bário e iodo

Anexo B

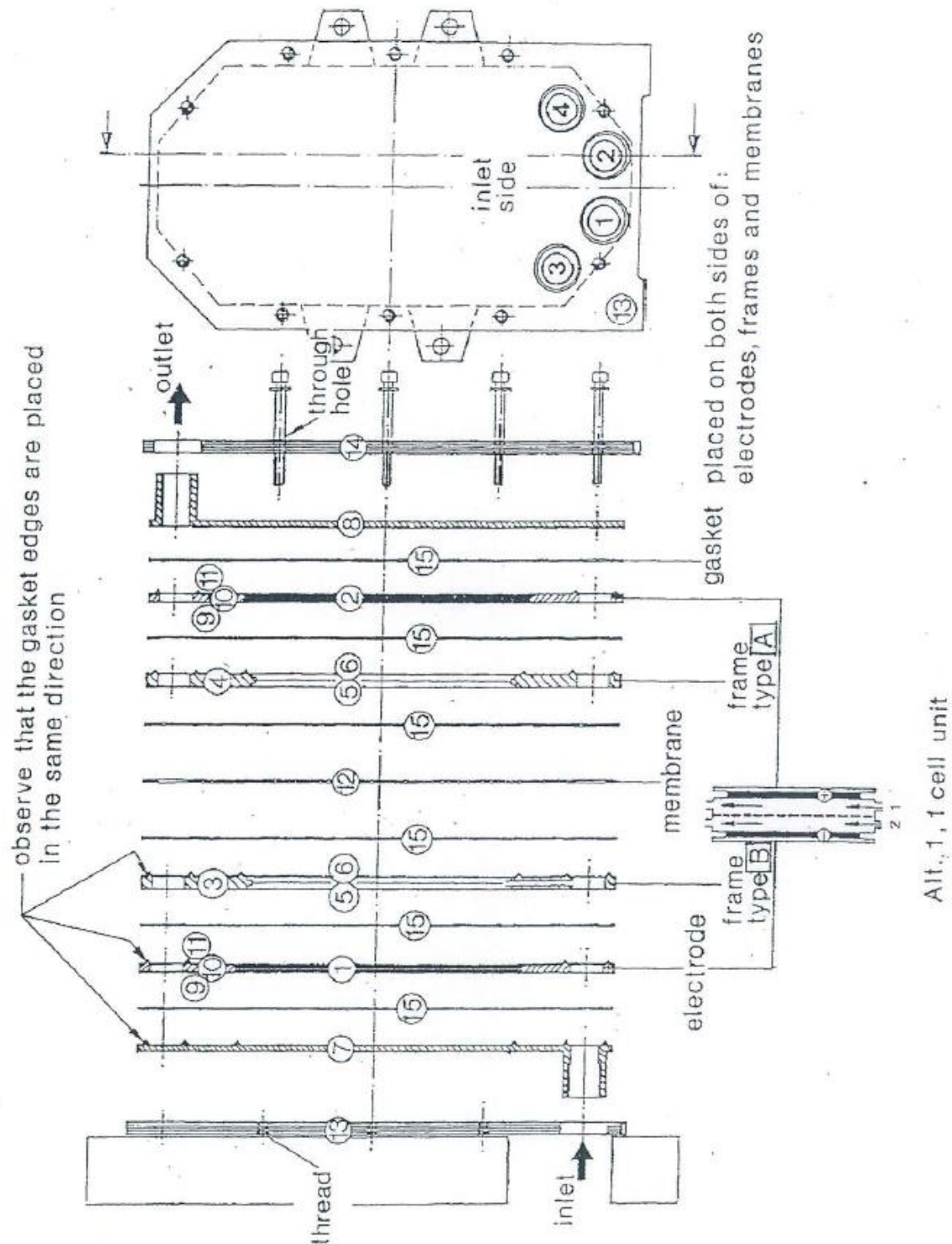
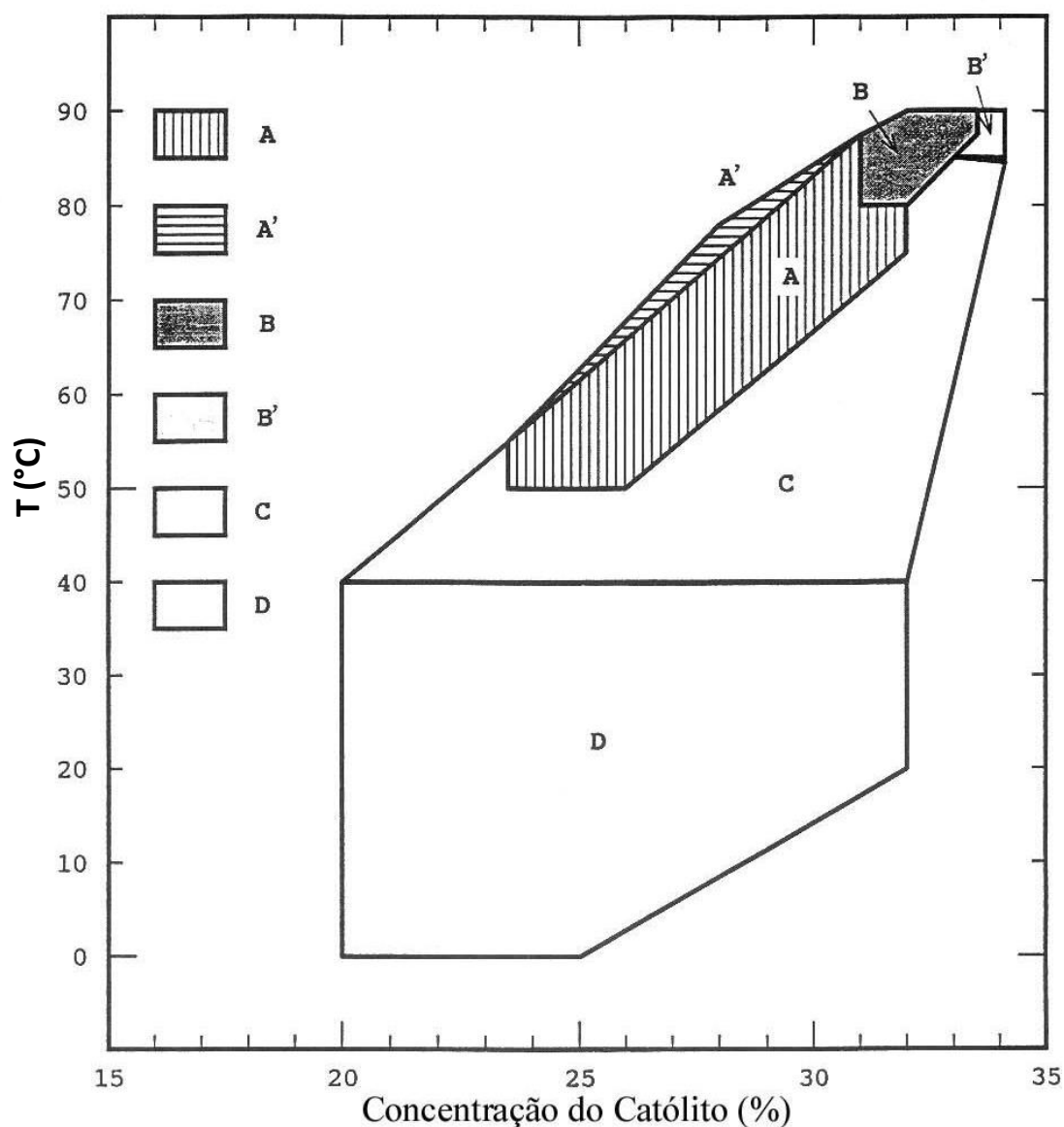


Figura B.1 Esquema da montagem da célula utilizada nos testes laboratoriais. (33)

Anexo C



A : Condição Preferida para o Arranque, Condição Transiente Preferida
 A' : Condição Permitida para o Arranque, Condição Transiente Permitida depois do Arranque e Condição para Paragem por um curto Período de Tempo
 B : Condição Preferida para Operação Normal (3 - 5 kA/m²)
 B' : Condição para Operação a curto Prazo (incluindo B)
 C : Condição Permitida durante um Curto Prazo de Tempo após a Paragem
 D : Condição para Paragem Prolongada
 Comentário: Curto Prazo / antes de 24 horas, Prolongada / acima das 24 horas

Figura C.1 Esquema de condições preferenciais para arranque e paragem de uma instalação com células de membrana na indústria de cloro-álcalis [Adaptado de (34)]

Anexo D

Exemplo de ajuste para obtenção do fator-k:

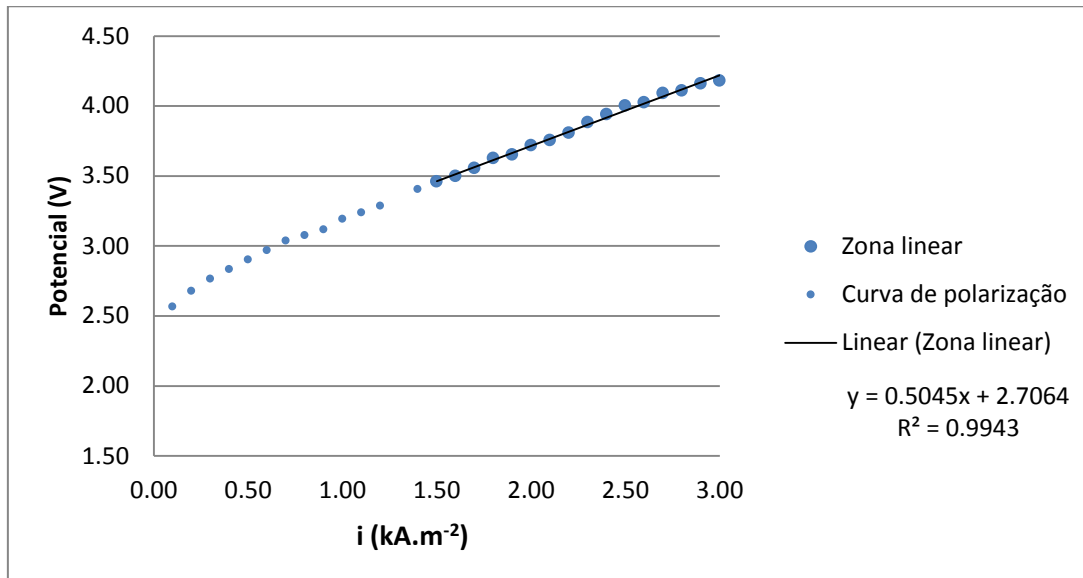


Figura D.1 Gráfico representativo dos ajustes utilizados para obter o valor de fator-k para todos os ensaios

A equação obtida do ajuste à zona linear da curva de polarização foi a equação D.1.

$$y = 0,5045x + 2,7064 \quad \text{D.1}$$

Este ajuste deve ser comparado à equação D.2:

$$E = k \times j + E_0 \quad \text{D.2}$$

Por analogia entre as duas equações que estão na mesma forma sabe-se que o valor de fator-k é $0,505 \text{ V.m}^2.\text{kA}^{-1}$ e o seu valor de potencial de equilíbrio é próximo dos 2,71 V.