



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - CPGQB

**“AVALIAÇÃO DA REGIÃO DE ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO
E O EFEITO DO ÍON CLORATO, EM MEIO ALCALINO”**

Aristides Rodrigues da Silva

Maceió, junho de 2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - CPGQB

“AVALIAÇÃO DA REGIÃO DE ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E O EFEITO DO ÍON CLORATO, EM MEIO ALCALINO”

Aristides Rodrigues da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof.Dr.Josealdo Tonholo

Maceió, junho de 2007



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.cpgqb@qui.ufal.br

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Aristides Rodrigues da Silva, intitulada: "**Avaliação da Região de Adsorção de Hidrogênio e o Efeito do Íon Clorato, em Meio Alcalino**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 20 de junho de 2007, às 9h no Auditório do Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar (Severinão) da UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Josealdo Tonholo
Orientador – PPGQB/UFAL
CPF: 163.923.988-05

Prof. Dr. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
PPGQB/UFAL
CPF: 460.304.255-87

Prof. Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade
UNEAL/Braskem
CPF: 704.744.947-72

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes instituições:

Universidade Federal de Alagoas;
FAPEAL; CNPq; FINEP;
Braskem S/A

a todas, o meu agradecimento.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pois além de inúmeras oportunidades, me deu força e dignidade para tirar o melhor proveito de todos os dias.

A meus pais e irmãos, pela força e dedicação.

Ao Prof. Dr. Josealdo Tonholo, pelos ensinamentos, amizade, oportunidade, conselhos, incentivo durante minha vida acadêmica durante esses 6 anos.

Ao Phabyanno Rodrigues Lima pela sua amizade e apoio durante a iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Almir Mirapalheta, pelas opiniões neste trabalho e em outros desenvolvidos durante minha vida acadêmica;

Aos Colegas do Grupo de Eletroquímica da UFAL e especialmente a Adriana por sua ajuda nos experimentos.

À Prof. Dr^a Marília, pelos ensinamentos durante minha jornada acadêmica;

Aos professores Márcio Henrique dos Santos Andrade, Carlos Alberto De Simone e Hélio Scatena por suas colaborações no exame de qualificação.

A meus colegas da graduação, Tatiane Balliano, Fabrício Cansação e Íris Santos, pelo bom convívio e companheirismo durante toda minha graduação.

A meus amigos, Thiago Gomes, Écio Matias Sales e Kelly Andrade pela verdadeira amizade durante esses anos de convívio.

À Lydia Fernandes, pelo carinho, compreensão e apoio durante o meu mestrado.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ESQUEMAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS UTILIZADOS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	14
1.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	14
1.2 – HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL.....	14
1.2.1 – Célula a combustível.....	16
1.3 – PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	16
1.3.1 – Reforma a vapor	17
1.3.2 – Pirólise a plasma.....	18
1.3.3 – Processo Fotoeletroquímico.....	18
1.3.4 – Processos Biológico.....	19
1.3.5 – Eletrólise.....	19
1.4 – ARMAZENAMENTO DO HIDROGÊNIO.....	19
1.5 – PROCESSO INDUSTRIAL CLORO-SODA.....	20
1.5.1 – Célula de Mercúrio.....	21
1.5.2 – Célula de Diafragma.....	22
1.5.3 – Célula de Membrana	23
1.6 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO	26
1.7 – FORMAÇÃO DO CLORATO NO PROCESSO INDUSTRIAL	28
1.8 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS.....	30
1.8.1 - Voltametria Cíclica.....	30
1.8.2 - Cronoamperometria.....	32
1.9 – AÇO-CARBONO.....	33
1.9.1 - Classificação.....	34

CAPÍTULO 2 – OBJETIVO	35
CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL	36
3.1 – REAGENTES E SOLUÇÕES.....	36
3.2 – METODOLOGIA.....	36
3.2.1–Voltametria cíclica.....	36
3.2.2 – Cronoamperometria.....	38
3.3 – CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS.....	39
3.3.1 – Célula eletroquímica.....	39
3.3.2 – Eletrodo de trabalho.....	40
3.3.3 – Eletrodo auxiliar.....	41
3.3.4 – Eletrodo de referência	41
3.4 – EQUIPAMENTOS.....	41
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 – Voltametria Cíclica.....	42
4.2 – Cronoamperometria.....	53
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	60
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da produção mundial de Hidrogênio por tecnologias industriais.	17
Figura 2: Modelo representativo da célula de mercúrio [Adaptado de Curlin et alii, 1991].	21
Figura 3: Esquema básico da célula de diafragma.	23
Figura 4: Esquema de uma célula tipo Membrana (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1991).	24
Figura 5: Mecanismo genérico de desprendimento de hidrogênio sobre eletrodo metálico em meio básico.	27
Figura 6: Migração dos íons hidroxila do compartimento catódico para o anódico.	29
Figura 7: Curva representativa de potencial aplicado imposta ao eletrodo de trabalho vs. tempo.	31
Figura 8: Curva representativa de potencial aplicado imposta ao eletrodo de trabalho vs. tempo.	32
Figura 9: Resposta da corrente em função do tempo na cronoamperometria.	33
Figura 10: Modelo da célula eletroquímica, composta por três eletrodos.	40
Figura 11: Modelo do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos.	40
Figura 12: Voltametria do SAE 1020 em licor de célula sem clorato a 25 °C.	42
Figura 13: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 antes da 1ª onda.	43
Figura 14: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 após a 1ª onda.	44
Figura 15: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 após as 1ª e 2ª ondas.	44
Figura 16: Potenciais de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25 °C.	45
Figura 17: Potenciais de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25°C.	46
Figura 18: Comportamento das correntes de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25°C.	46
Figura 19: Comportamento das correntes de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25°C.	47
Figura 20: Comportamento das correntes de pico em função da raiz quadrada das	

velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25 ⁰ C.....	48
Figura 21: Comportamento das correntes de pico em função da raiz quadrada das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25 ⁰ C.....	49
Figura 22: Efeito da concentração de clorato na 1 ^a onda.....	50
Figura 23: Efeito da concentração de clorato após a 1 ^a onda.....	50
Figura 24: Efeito da concentração de clorato após as 1 ^a e 2 ^a ondas.....	51
Figura 25: Aumento das cargas anódicas e catódicas em função do aumento da concentração de clorato no licor de célula.....	52
Figura 26: Relação entre cargas anódicas e catódicas em função da concentração de clorato no licor de célula.....	53
Figura 27: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 0,60 < Eap < - 0,75.....	54
Figura 28: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 0,80 < Eap < - 1,00.....	54
Figura 29: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 1,05 < Eap < - 1,30.....	55
Figura 30: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 1,30 < Eap < - 1,50.....	56
Figura 31: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 1,10 < Eap < - 1,14.....	57
Figura 32: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 1,15 < Eap < - 1,19.....	58
Figura 33: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial - 1,20 < Eap < - 1,25.....	58
Figura 34: Cargas catódicas em função dos potenciais aplicados nos experimentos de cronoamperometria.....	59
Figura 35: Mecanismo preferencial de desprendimento de hidrogênio na presença de clorato (seta).....	60
Figura 36: Direcionamento do processo de desprendimento de H ₂ pelo braço da reação de Tafel.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Poder calorífico de diferentes combustíveis.....	15
Tabela II. Vantagens e desvantagens das três tecnologias utilizadas para a produção de cloro-soda [Ullmann's, 1986].....	25
Tabela III. Cargas anódicas e catódicas obtidas das voltametrias em função da concentração de clorato no licor de célula.....	51

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de mercúrio.....	22
Esquema 2. Etapas reacionais para a geração de cloro-soda no processo de diafragma.....	23
Esquema 3: Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de membrana.....	24

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS UTILIZADOS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
E°	Potencial Padrão de Eletrodo
E_{ap}	Potencial aplicado
E_i	Potencial Inicial
E_{λ}	Potencial de inversão
EA	Eletrodo auxiliar
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
$M-H_{ads}$	Sítio metálico com hidrogênio adsorvido
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
v	Velocidade de Varredura (mV/s)
vs	Versus
VVL	Voltametria de Varredura Linear
$^{\circ}C$	Graus Celsius
UNS	<i>Unified Numbering System</i> (Código internacional para ligas);
SAE	Society of Automotive Engineers
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society of Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica

RESUMO

A presença de clorato é um dos maiores problemas da indústria de cloro e soda pelo processo de diafragma, seja pela contaminação causada aos produtos ou mesmo pelo custo de sua supressão. Recentemente detectou-se que o clorato tem ainda um efeito supressor do desprendimento do gás hidrogênio no cátodo metálico do referido processo. Este trabalho visa investigar o efeito da presença do íon clorato sobre a totalidade da reação de desprendimento de hidrogênio, em condições de laboratório, em soluções de licor de célula, sobre eletrodos de aço carbono SAE 1020. Foram utilizadas as técnicas de voltametria e cronoamperometria, que revelaram, em princípio, que o processo de desprendimento de hidrogênio é limitado pela ativação da reação de Tafel, que se utiliza de uma recombinação química prótons adsorvidos sobre o aço carbono. Esta ativação traz uma limitação superfície-dependente à reação de desprendimento de hidrogênio, quando em situação eletrointensiva.

ABSTRACT

The generation of chlorate ion is one of the most impacting problems for chlor-alkalis diaphragm processes industry based. It can contaminate the final product (alkalis) and also grown up the total production cost. Chlorate has a suppressive effect for hydrogen evolution (HER) over metallic cathode.

In this work we investigated the effect of chlorate ion over hydrogen evolution reaction, focused in the adsorption pre-step occurring in solutions of cell liquor onto SAE 1020 mild steel/carbon steel cathode. Linear voltammetry and chronoamperometry experiments revealed that HER is limited by the activation of surface caused by Tafel step (chemical recombination of adsorbed protons). This step causes a surface control dependency for hydrogen evolution, via an one electron mechanism, forcing the HER to occur at more cathodic potential in presence of chlorate.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

O atual momento de instabilidades políticas e ambientais pelo qual o mundo atravessa, deve-se dentre vários fatores à dependência energética do petróleo e conseqüentemente dos grandes produtores deste insumo presentes no Oriente Médio - região com muitos conflitos religiosos, políticos, econômicos e disparidades sociais. Além dos custos crescentes e flutuações do mercado internacional do petróleo, um fator de alta escala a ser considerado é o ambiental, que tem apresentado uma crescente preocupação devido à elevação da temperatura da Terra estar relacionada ao efeito estufa, que tem sua fonte de alimentação na poluição ocasionada pelos combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão mineral, e o fato destes combustíveis fósseis serem limitados e não renováveis.

As pesquisas em combustíveis e fontes de energia alternativa vêm crescendo de forma acelerada e exponencial devido ao grande interesse e importância dada à questão de energia, meio ambiente e também ao acesso mais fácil e rápido às informações e tecnologias por mais países e centros de pesquisas no mundo.

Destaca-se como promissora para o século vindouro, a utilização de hidrogênio, que alia a sua propriedade de “queima limpa” à utilização como combustível altamente energético, em substituição aos combustíveis fósseis. Apesar do hidrogênio ser uma potencial fonte de energia, a idéia do seu uso como combustível passou a ser cogitada a partir da década de 1970, com a crise provocada pelo aumento do preço do barril do petróleo. Esta crise e os níveis alarmantes de poluição ambiental mobilizaram a comunidade internacional, trazendo à tona a conversão eletroquímica de energia, com o uso de células à combustível.

1.2 – HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

O modelo atual da produção de energia no mundo, dependente de jazidas de combustíveis fósseis, esgota os recursos naturais e deteriora as condições ambientais. Esses combustíveis não são renováveis e seu beneficiamento e uso gera

contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, principal responsável pela ocorrência do efeito estufa, que provoca o aquecimento global. Além disso, existem fatores estratégicos e econômicos que devem ser considerados, pois suas jazidas estão concentradas em poucas regiões do mundo, e os preços estão sujeitos a grandes instabilidades. A melhora do padrão de vida da humanidade requer o aperfeiçoamento da qualidade da energia fornecida e dos serviços que podem ser oferecidos a partir do uso dessa energia, dentro de um processo de crescimento sustentável.

O hidrogênio é uma molécula com grande capacidade de armazenar energia e por este motivo sua utilização como fonte renovável de energia elétrica e também térmica vem sendo amplamente pesquisada. Se for produzido a partir de fontes renováveis (etanol e água) e tecnologias como a energia solar, eólica e hidráulica, o hidrogênio torna-se um combustível renovável e ecologicamente correto. [Corbo e Migliardini, 2007].

O gás hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível, uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve. É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gásóleo, metano, propano, etc...). Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogênio necessária é apenas aproximadamente a terça parte da massa de um hidrocarboneto (ver Tabela I) [Santos e Santos, 2005].

Tabela I: Poder calorífico de diferentes combustíveis [extraído de Santos e Santos, 2005].

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior a 25°C e 1 atm (KJ g⁻¹)	Valor do Poder Calorífico Inferior a 25°C e 1 atm (KJ g⁻¹)
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

O Brasil tem um grande potencial para ser referência em tecnologia do hidrogênio e ficar auto-suficiente em todas as formas de geração de energia, incluindo o petróleo. É um ponto estratégico e crucial para o desenvolvimento e crescimento econômico do país. Com uma grande capacidade hidráulica e sucro-alcooleira, o Brasil poderá produzir hidrogênio para exportar e utilizar em suas células a combustível, se tornando uma referência mundial em auto-suficiência em energia e exportador desta tecnologia.

1.2.1 – Célula a combustível

Atualmente, uma das alternativas mais promissoras para aplicação como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis (veículos) são as células a combustível, particularmente aquelas que são alimentadas por hidrogênio/ar. Estes dispositivos são capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica e calor, através de um par de reações eletroquímicas acopladas, de maneira mais ecológica e eficiente [Ticianelli et al., 2005].

1.3 – PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Grande parte do hidrogênio produzido no mundo é utilizado como matéria-prima química na fabricação de produtos como fertilizantes derivados de amônia, na hidrogenação de óleos orgânicos comestíveis feitos de sementes de soja, amendoim e milho. O hidrogênio utilizado para converter o óleo líquido em margarina, no processo de fabricação de polipropileno e resfriamento de geradores e motores. Atualmente tem concentrado pesquisas para geração de energia elétrica, térmica e água pura através das células a combustível.

Hoje, a maior parte da produção em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos, conforme apresentado na Figura 1 [Bak et al., 2002]. Outros métodos são através da eletrólise da água, com 4%, além da eletrólise a vapor, do processo

fotoeletroquímico e de processos biológicos e fotobiológicos por enzimas, mas que não tem expressividade do ponto de vista de produção industrial

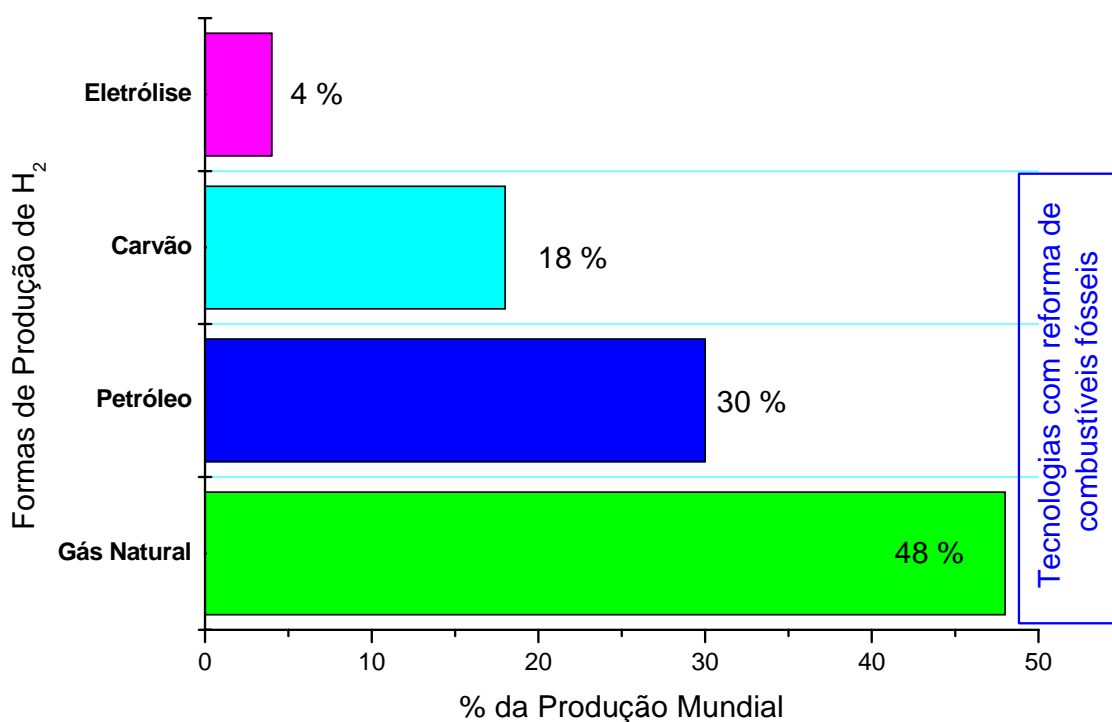


Figura 1: Distribuição da produção mundial de Hidrogênio por tecnologias industriais [dados obtidos de Almeida, 2005]

1.3.1 – Reforma a Vapor

A reforma a vapor do gás natural, utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono no metano (CH_4), e envolve a reação do gás natural com vapor d'água a alta temperatura em superfícies catalíticas (platina ou níquel). O processo extrai os átomos de hidrogênio, deixando o dióxido de carbono como subproduto. Este processo realiza-se em duas fases [Neto, 2005]:

Fase 1: A reação decompõe o combustível em água e monóxido de carbono (CO).

Fase 2: Uma reação posterior transforma o monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.

O processo por reforma de vapor têm diversas limitações [Vagia e Lemonidou, 2007]:

- Demanda de energia elevada;
- Desativação do catalisador devido à deposição de carbono;
- As emissões aumentadas do CO₂.

1.3.2 – Pirólise a Plasma do Gás Natural

O processo de obtenção de hidrogênio por pirólise a plasma consome menos energia, além do gás hidrogênio ser obtido mais puro do que pelo processo de reforma de vapor [Slovetskii, 2006].

A reforma de combustíveis pode ser auxiliada ou mesmo realizada por um arco elétrico que transforma o combustível, como gás natural, em hidrogênio e carbono ultra-puro. Este é o primeiro processo de beneficiamento de combustíveis fósseis que não produz gases de efeito estufa. Este processo ocorre na temperatura de 1500 °C, aproximadamente.

1.3.3 – Processos Fotoeletroquímicos

Nos termos mais simples, o princípio do processo fotoeletroquímico é a decomposição da água, baseado na conversão da energia ótica na eletricidade [Bak et al., 2002].

Os processos fotoeletroquímicos utilizam dois tipos de sistemas eletroquímicos para produzir hidrogênio:

- ✓ Um dos métodos utiliza complexos metálicos hidrossolúveis como catalisadores. Quando o complexo metálico se dissolve, absorve energia solar e produz uma carga elétrica que inicia a reação de decomposição da água.

- ✓ O outro método utiliza eletrodos semicondutores em uma célula fotoquímica para converter a energia ótica em energia química. A superfície semicondutora possui duas funções: absorver a energia solar e agir como um eletrodo. A corrosão induzida pela luz limita o tempo de vida útil do semicondutor.

1.3.4 – Processos Biológicos – Enzimas (Algas)

Os processos biológicos e fotobiológicos através de enzimas (hidrogenases) utilizam algas e bactérias para produzir hidrogênio. As enzimas agem como catalisadores para decompor as moléculas de água, e não apenas produzem hidrogênio, mas também podem limpar poluição ambiental [Wunschiers e Lindblad, 2002].

1.3.5 – Eletrólise

A eletrólise é uma tecnologia que tem sido usada para processos na indústria química por muito tempo. Em alguns países onde o preço da eletricidade é baixo, ela é usada para produzir hidrogênio para finalidades industriais [Saxe e Alvfors, 2007].

Na eletrólise há a transformação de substâncias por oxidação-redução, onde a transferência de elétrons ocorre numa interface eletrodo/solução. Existem diversos fatores que interferem na cinética da reação e o mecanismo do processo de eletrodo, tais como: o solvente, o eletrólito de suporte, a concentração das espécies eletroativas, o movimento da solução, a mobilidade iônica, a forma e o material do eletrodo.

1.4 – ARMAZENAMENTO DO HIDROGÊNIO

Se o primeiro desafio da tecnologia do hidrogênio é a sua produção, o segundo é como armazená-lo; um dos principais obstáculos para o estabelecimento da infraestrutura para a tecnologia do hidrogênio. Além da questão de segurança, a capacidade de armazenamento é importante, pois define a autonomia dos veículos. É essencial desenvolver sistemas práticos e viáveis de armazenamento [Shi e Hwang, 2007].

O hidrogênio tem a menor densidade no estado gasoso e o segundo menor ponto de ebulição de todas as substâncias conhecidas, fazendo com que se tenha dificuldades para armazená-lo no estado gasoso ou líquido. Quando em forma de gás, necessita de um sistema de armazenamento de grande volume e pressão, e quando no estado líquido, precisa que o seu armazenamento utilize sistemas criogênicos, ou seja, em baixíssima temperatura (-253°C).

1.5 – PROCESSO INDUSTRIAL CLORO-SODA

Existe uma grande diversidade de processos industriais que são realizados através da metodologia eletroquímica [Ticianelli e Gonzalez, 1998].

A indústria cloro/soda representa um dos exemplos de eletrólise de grande relevância industrial [Vreeke et al., 1998]. É uma das mais importantes indústrias na produção de insumos básicos, sendo a segunda maior consumidora de energia elétrica, depois da indústria de alumínio, com obrigatória produção de hidrogênio [Hine et al., 1988], sendo este queimado nas caldeiras da fábrica e usado para produzir ácido clorídrico.

Atualmente, há 3 tecnologias empregadas para produção de cloro/soda em escala comercial, e cada uma delas apresenta um método para manter a produção de cloro no ânodo, separada da soda e H₂ direta ou indiretamente no cátodo. Essas metodologias são as células: a) por membranas, b) por diafragma e c) por mercúrio. A diferença fundamental destas células está nas reações que ocorrem em seus cátodos e foram extensivamente apresentados por Andrade [2000]. Recentemente o Grupo DeNora-Udhe apresentou uma quarta tecnologia, ainda em fase de protótipo, com produção de cloro e soda a partir de resíduos ou excedentes de ácido clorídrico, com inserção de oxigênio e sem produção de hidrogênio [Corti e Borghesi, 2002]. Esta nova tecnologia, apesar de extremamente mais econômica do ponto de vista energético, com potencial formal de reação inferior em mais de 1 V, não será aqui trabalhada, visto que não leva à produção de hidrogênio.

1.5.1 – Célula de mercúrio

A tecnologia de célula de mercúrio foi desenvolvida em 1892 de forma independente por H. Y. Castner e C. Kellner e empregada desde então para a produção de cloro-soda em escala industrial [Ullmann's, 1986].

Nas células de mercúrio, utiliza-se como cátodo um leito de mercúrio, na qual o íon sódio, proveniente da salmoura, reage (é reduzido) com o cátodo de mercúrio para formar uma amálgama de mercúrio e sódio, Na(Hg) , que conseqüentemente, não se mistura com o cloro dissolvido no eletrólito (Figura 2 e Esquema 1). O tratamento do amálgama formado no cátodo ocorre através de um reator (decompositor) separado, para assim, na presença de água e catalisador ser convertido em hidróxido de sódio, NaOH , gás hidrogênio, H_2 , e mercúrio metálico, Hg , sendo este reutilizado. O hidróxido de sódio produzido no decompositor apresenta uma concentração de 50 % (m/m). No lado anódico, inicialmente foram utilizados eletrodos de grafite, mas com o desenvolvimento tecnológico, estes foram substituídos por eletrodos mais vantajosos, o ADE, Ânodo Dimensionalmente Estável [Trasatti, 2000].

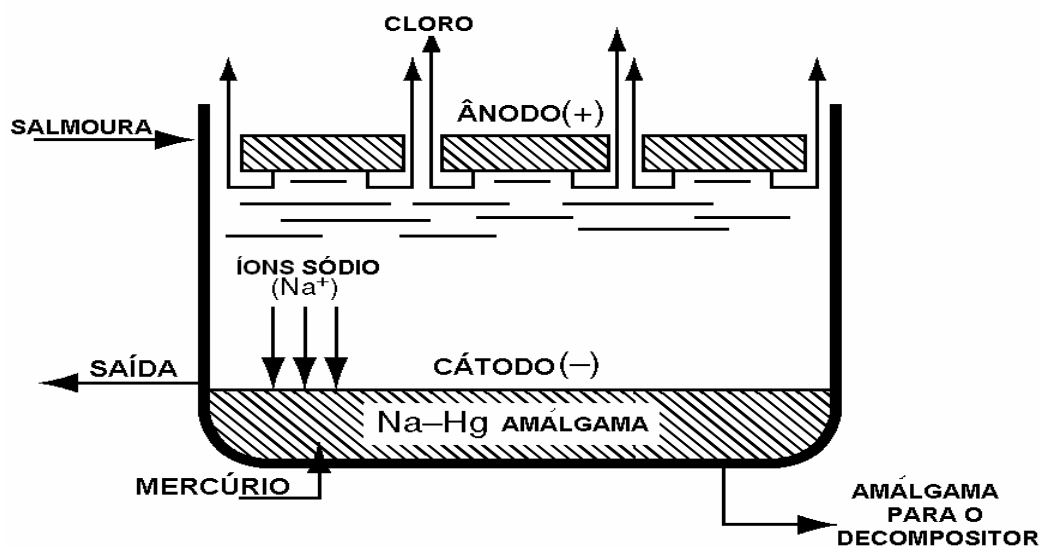
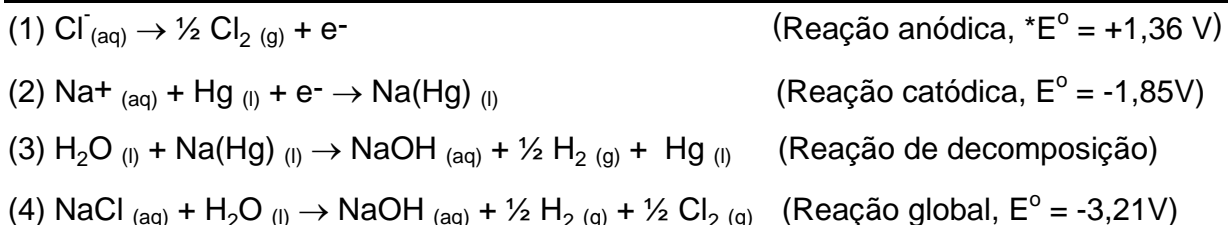


Figura 2: Modelo representativo da célula de mercúrio [Adaptado de Curlin *et alii*, 1991].

Esquema 1. Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de mercúrio.



*Potencial padrão de eletrodo.

1.5.2 – Célula de diafragma

Na fábrica da Braskem (Organização Odebrecht), em Maceió/AL, o processo industrial é do tipo diafragma. Neste processo, o diafragma (Figura 3) divide a célula em compartimentos anódico e catódico. Sua função principal é reduzir a mistura dos produtos formados. A célula é alimentada com corrente contínua, sendo o ânodo dimensionalmente estável (ADE) e o cátodo, um aço carbono (SAE1020). As grandezas controladas são a densidade de corrente e fluxo de salmoura/licor. O consumo de energia elétrica da célula é determinado pela soma de fatores como tipo de ânodo e cátodo, características do diafragma, densidade de corrente, etc. Para uma mesma densidade de corrente elétrica, este consumo de energia elétrica é determinado pela diferença de potencial da célula (d.d.p.) medido, ou simplesmente potencial.

A salmoura tratada é injetada no lado anódico, onde parte dos íons cloretos é convertida em cloro (gás). Os íons sódio e parte dos íons cloreto que não sofreram transferência eletrônica cruzam o diafragma em direção ao compartimento catódico. No lado catódico, a água é decomposta em gás hidrogênio e íons hidroxila (OH^-). Estes, junto com os íons sódio, formam o hidróxido de sódio (NaOH). O licor de célula é, portanto, uma solução diluída contendo principalmente hidróxido de sódio e cloreto de sódio. O Esquema 2 mostra as respectivas reações que ocorrem no processo.

O licor gerado na Braskem, na unidade de Maceió, tem uma composição média de 140 g L^{-1} em NaOH e 195 g L^{-1} em NaCl.

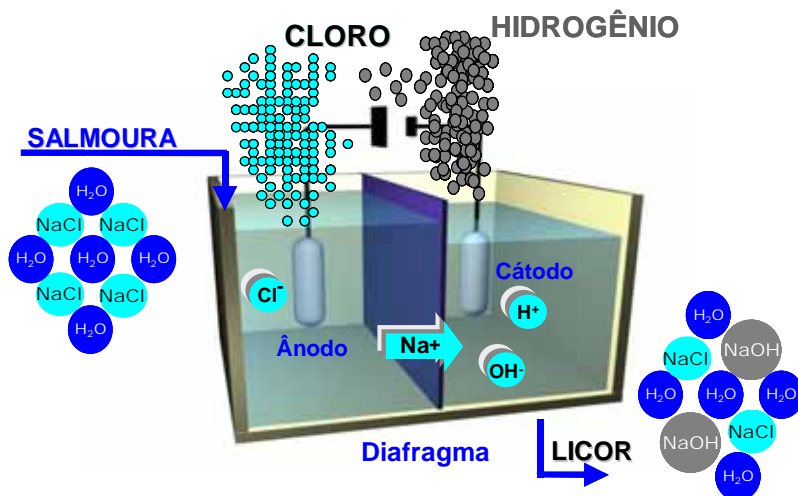
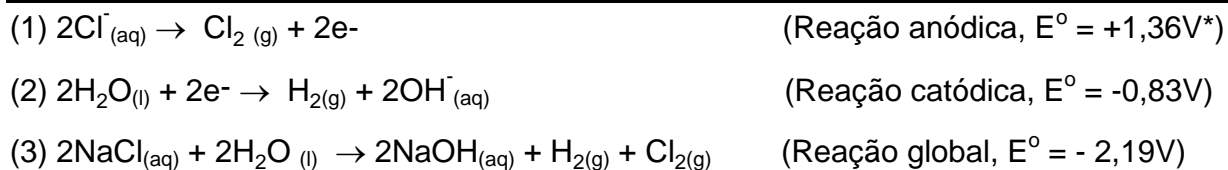


Figura 3: Esquema básico da célula de diafragma.

Esquema 2. Etapas reacionais para a geração de cloro-soda no processo de diafragma.



*Potencial padrão de eletrodo.

1.5.3 – Célula de membrana

No processo de membrana, o compartimento anódico e catódico estão separados por uma membrana de troca catiônica que seletivamente dá passagem aos íons sódio, mas suprime a migração de íons de hidroxila do compartimento catódico para o anódico. O compartimento catódico recebe água de alta pureza, gerando uma solução de soda cáustica bastante concentrada, com um baixo conteúdo de cloreto de sódio, conforme representado na Figura 4.

Diferentemente das células tipo diafragma, apenas os íons sódio migram pela membrana. O cloreto não reagido permanece no anólito. O anólito pode ser alimentado com soda cáustica a 30-32% no compartimento catódico, onde os íons

sódio contra-balanceiam os íons hidroxila formados no cátodo, durante a hidrólise. Com esta operação, a concentração da soda cáustica produzida chega a ~35% em peso.

O ânodo, em todas as tecnologias, é feito de titânio metálico, recoberto com uma camada de óxidos eletrocatalíticos misturados, principalmente óxidos de rutênio. Todas as células modernas (desde 1970) usam os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). Anteriormente, as células usavam ânodos de carbono fundido (grafite), que eram desgastados pelo uso, aumentando a distância inter-eletrodos e, conseqüentemente, a diferença de potencial da célula. O cátodo é tipicamente de aço, em células de diafragma, níquel em células de membrana e mercúrio em células de mercúrio.

O Esquema 3 mostra as reações que ocorrem neste processo.

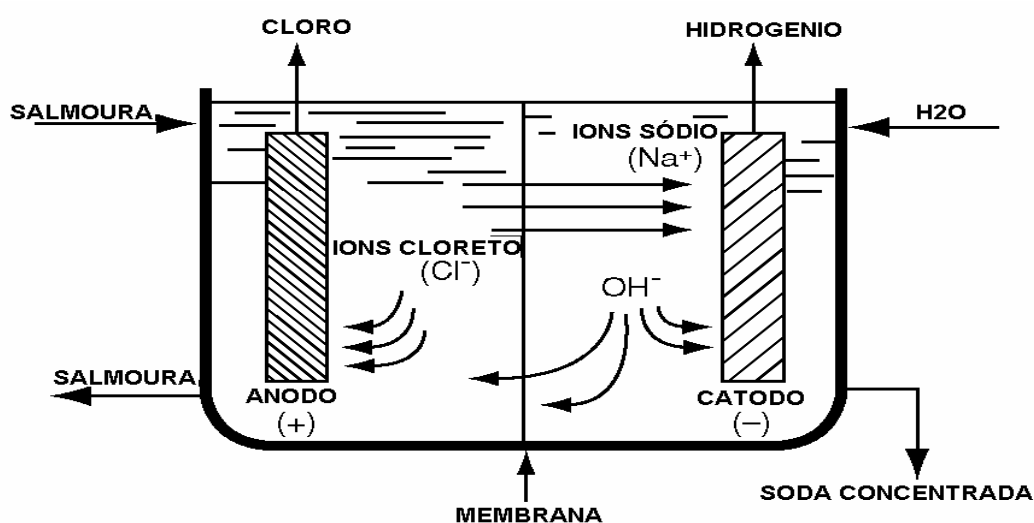
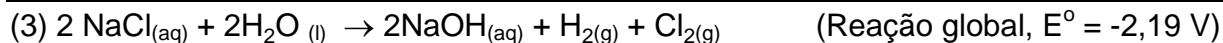


Figura 4: Esquema de uma célula tipo Membrana (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1991).

Esquema 3: Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de membrana.





*Potencial padrão de eletrodo.

A Tabela II mostra as vantagens e desvantagens dos três processos.

Tabela II: Vantagens e desvantagens das tecnologias utilizadas no processo industrial de cloro-soda [adaptado de Ullmann's, 1986].

Processo	Vantagens	Desvantagens
Diafragma	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso de salmoura de mineração; ➤ Baixo consumo de energia elétrica na eletrólise. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso de asbesto; ➤ Alto consumo de energia global devido ao alto consumo de vapor; ➤ Baixa pureza da soda; ➤ Baixa qualidade do cloro; ➤ Célula sensível a variações de pressão.
Mercúrio	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produz soda diretamente a 50% da célula; ➤ Alta pureza do cloro e do hidrogênio; ➤ Purificação simples da salmoura. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso de mercúrio; ➤ Uso de sal sólido; ➤ Alto custo de operação das células; ➤ Proteção ambiental dispendiosa; ➤ Uso de muita área.
Membrana	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo consumo total de energia; ➤ Menor custo operacional; ➤ Alta pureza da soda; ➤ Não sensível à variação de carga das células e às paradas. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso de sal sólido necessita salmoura ultrapura; ➤ Alto teor de O₂ no cloro; ➤ Custo das membranas.

1.6 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

O termo Eletrocatalise começou a ser difundido a partir da década de 60, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da reação eletroquímica de desprendimento de hidrogênio [Ticianelli et al., 2005]. Nos dias de hoje, o uso deste termo tornou-se muito mais abrangente, referindo-se genericamente ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica. Na maioria dos casos, o eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como um aceitador ou doador de elétrons e participando do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários. Neste contexto, verifica-se que os fundamentos que governam as propriedades eletrocatalíticas têm muito em comum com aqueles da catálise heterogênea. Assim, diversos aspectos, muitos deles comuns à catálise heterogênea, governam os processos eletrocatalíticos:

- A atividade eletrocatalítica é função da estrutura eletrônica dos átomos da superfície do material que compõe o eletrodo;
- As propriedades superficiais, químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do caminho da reação.

Específico da eletrocatalise é o fato de que nos processos eletroquímicos estão sempre envolvidas reações, onde há passagem de carga por uma superfície, sendo possível modificar a energia de ativação e/ou as propriedades da superfície ativa através do controle do potencial do eletrodo.

A reação de desprendimento de hidrogênio tem sido largamente estudada, usando variadas condições de soluções e material do eletrodo, contribuindo para o melhor entendimento das propriedades eletrocatalíticas de metais e ligas. Estes estudos exercem uma fundamental importância para o barateamento da produção eletrolítica de hidrogênio.

A diversidade dos estudos sobre RDH [Divisek *et al.*, 1994] comprova o fato de que a reação depende da composição e das características da superfície eletrocatalítica. Além destas propriedades importantes, a estabilidade destes materiais, também é considerada.

Uma seqüência clássica de reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, em soluções alcalinas é amplamente aceita para uma série de materiais metálicos eletródicos [Machado e Avaca, 1994; Divisek et. al, 1994]. O mecanismo usualmente proposto consiste em três etapas reacionais. A primeira etapa é uma eletrorredução de moléculas de água com formação de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo chamada de reação de Volmer (i). Após a etapa de Volmer, segue-se a reação de Heyrovsky (etapa de dessorção eletroquímica, ii), onde moléculas de água reagem com hidrogênio previamente adsorvido sobre a superfície do eletrodo para formar moléculas de hidrogênio. Em concorrência com a etapa de Heyrovsky, os átomos de hidrogênio adsorvidos podem combinarem-se para a formação de moléculas de hidrogênio, sem participação de água, através da etapa de Tafel (iii).

Assim, o mecanismo genérico de formação de H₂ sobre os materiais metálicos, pode ser esquematizado como na Figura 5.

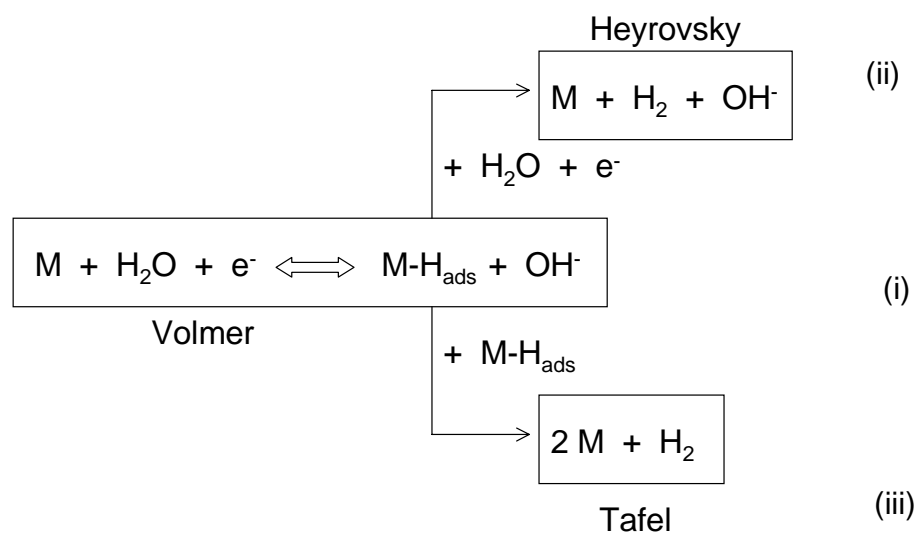


Figura 5: Mecanismo genérico de desprendimento de hidrogênio sobre eletrodo metálico em meio básico [Salgado et al., 2002].

1.7 – FORMAÇÃO DE CLORATO NO PROCESSO INDUSTRIAL

O clorato de sódio é produzido comercialmente em processos, onde as reações principais nos eletrodos são a formação do hidrogênio e do cloro, similares as que ocorrem no processo cloro-soda [Wulff e Cornell, 2007].

No processo diafragma, na indústria de cloro-soda, ocorrem reações paralelas e indesejáveis, devido à migração dos íons hidroxila (Figura 6) para o compartimento anódico, devido à seletividade baixa do separador ou a sobreconcentração destes no compartimento catódico, surgindo assim o fenômeno de retro-migração. Este efeito pode resultar na diminuição da eficiência elétrica, produzindo algumas reações secundárias, resultando na formação de clorato, que segue as seguintes etapas:

- ✓ Formação de hipoclorito, Eq.(1),
- ✓ Formação química de clorato, Eq.(2)
- ✓ Formação eletroquímica de clorato, Eq.(3)
- ✓ Oxidação de íons hidroxila sobre o ânodo, Eq.(4).

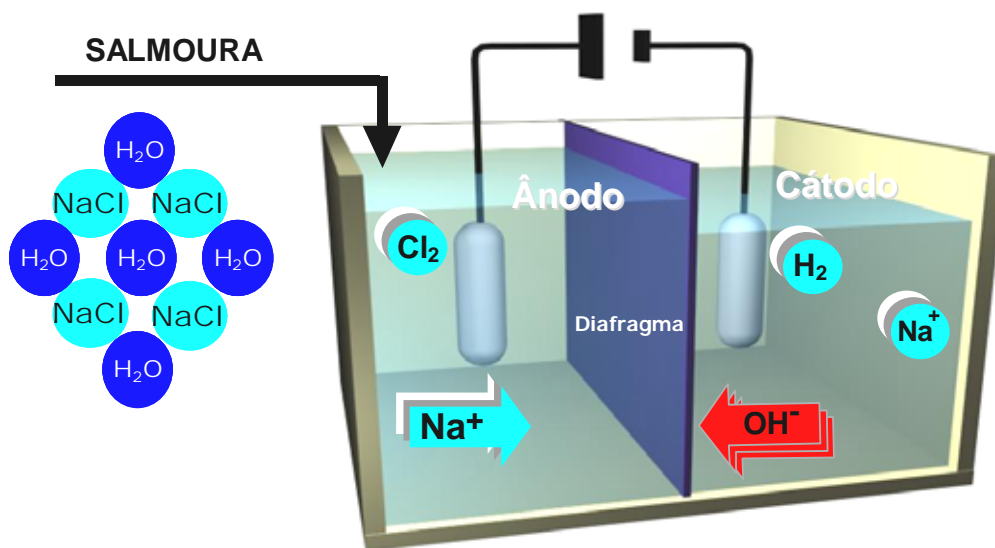
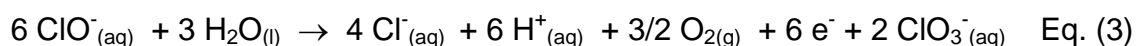
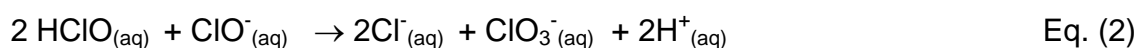
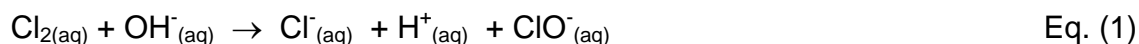


Figura 6: Migração dos íons hidroxila do compartimento catódico para o anódico.



As reações da Eq.(2) e Eq.(3) são reações paralelas que acompanham a reação química entre o cloro e o íon hidroxila (proveniente da retro-migração), Eq.(1). Essas reações secundárias, além de competirem com a oxidação direta do íon cloreto no ânodo, contaminam o licor de célula. As reações da Eq.(3) e Eq.(4) aumentam o consumo energético da produção, onde a energia que deveria ser utilizada para a produção do gás cloro está sendo consumida para a produção de clorato de sódio e gás oxigênio via eletroquímica.

O deslocamento causado pelo clorato para a reação de desprendimento de hidrogênio alcança 100 mV mais catódicos que na ausência deste contaminante. A ação do clorato sobre a RDH foi extensivamente apresentada por Lima [2006].

1.8 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS

As técnicas eletroquímicas consistem em uma variação do potencial numa faixa definida durante um tempo determinado, e a resposta obtida é dada pelo comportamento da corrente que flui através da interface eletrodo/solução em função do potencial aplicado, ou vice-versa.

Para estudar a influência do íon clorato sobre a adsorção de hidrogênio na RDH, foram utilizadas as técnicas voltametria cíclica e cronoamperometria.

1.8.1 – Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica, onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de referência. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma.

A voltametria cíclica é uma técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. Ela fornece parâmetros cinéticos e termodinâmicos úteis na proposição de mecanismos eletródicos, tais como potenciais de pico catódico e anódico; correntes de pico catódico e anódico e potenciais de meia onda, além de fornecer também uma quantidade significativa de parâmetros qualitativos e quantitativos, com respostas rápidas, como áreas efetivas, adsorção, etc. Na voltametria cíclica, a resposta de corrente de um

eletrodo estacionário imerso numa solução, sem agitação, é excitada por um transiente de forma triangular potencial, como mostra na Figura 7.

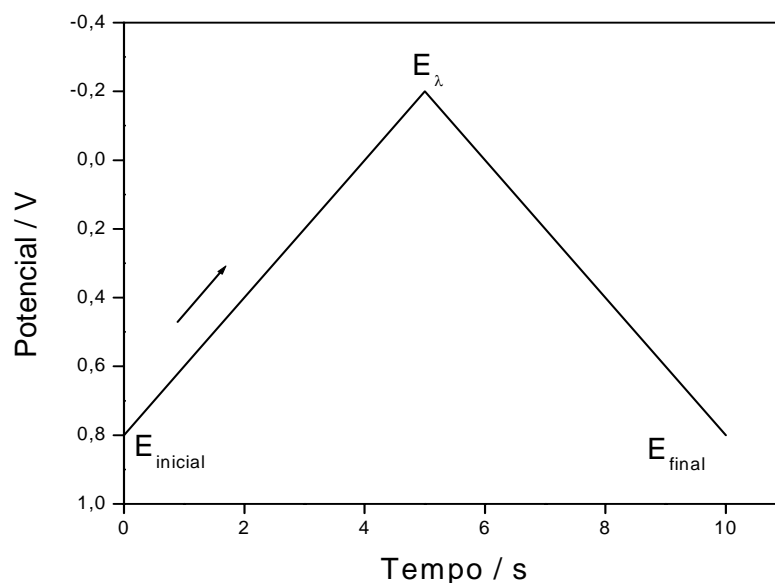


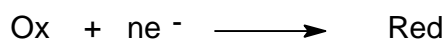
Figura 7: Curva representativa de potencial aplicado imposta ao eletrodo de trabalho vs. tempo.

Na curva representativa (Figura 7) o potencial é primeiramente variado linearmente de $E_{inicial}$ até E_{λ} . Em seguida, a varredura de potencial é invertida e o potencial vai para um E_{final} . Este ciclo pode ser repetido várias vezes, para avaliação da reversibilidade química do sistema estudado. O potencial onde é feita a inversão no sentido da varredura é chamado de potencial de inversão (E_{λ}).

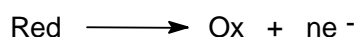
A faixa de potencial selecionada para um dado experimento deverá ser fixada de acordo com a região de controle difusional de oxidação/redução da espécie ou a superfície a ser estudada.

As curvas voltamétricas resultantes da aplicação de um transiente de potencial, oferecem um parâmetro extremamente importante para estudo dos próprios eletrodos e que está relacionado com a capacidade electrocatalítica do material: a carga eletródica (Q).

A carga eletródica é determinada pela integração das curvas i vs. E , onde a carga catódica (Q_{ca}) é a integração no sentido catódico:



e a carga anódica (Q_{an}) é a integração no sentido anódico:



1.8.2 - Cronoamperometria

Consiste em dar um pulso de potencial (como está representado na Figura 8) no eletrodo de trabalho a partir de um valor de potencial onde não ocorre reação faradaica para um potencial onde a concentração superficial da espécie eletroativa é efetivamente zero. O eletrodo de trabalho é estacionário e a solução eletrolítica não é agitada, durante o experimento.

Esta técnica eletroquímica é usada para a determinação da cinética e mecanismo de reações eletródicas. Quando uma forte modificação de potencial é imposta ao eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica, a corrente que flui é medida como função do tempo, como está demonstrado na Figura 9.

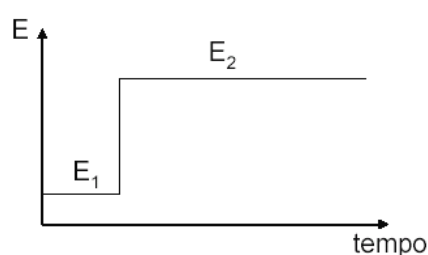


Figura 8: Curva representativa do transiente de potencial aplicado imposta ao eletrodo de trabalho.



Figura 9: Resposta da corrente em função do tempo na cronoamperometria.

1.9 – AÇOS-CARBONO

Os cátodos usuais na produção de cloro/soda consistem de ligas baseadas em ferro, como aço carbono, e apresentam sobrepotenciais consideráveis de produção de H_2 e boa estabilidade de operação.

Os eletrolisadores industriais de cloro/soda, tais quais os eletrolisadores de água para produção de O_2 e H_2 , tem como reação principal a formação de hidrogênio no compartimento catódico onde o material empregado é, via de regra o SAE1020 (aço doce). Este material é empregado em função de seu baixo custo de implantação e facilidade de manuseio, apesar de não apresentar propriedades eletroquímicas significativamente vantajosas.

Os aços-carbono possuem na sua composição apenas quantidades limitadas dos elementos carbono, silício, manganês, cobre, enxofre e fósforo. Outros elementos existem apenas em quantidades residuais. A quantidade de carbono presente no aço define a sua classificação: o “baixo carbono” possui no máximo 0,30% de carbono; o “médio carbono” possui de 0,30 a 0,60%; e o “alto carbono” possui de 0,60 a 1,00% [Ribeiro et al. 2000, apud Andrade 2000].

Os aços baixo carbono possuem, normalmente, baixas resistência e dureza e altas tenacidade e ductilidade. Além disso, são bastante usináveis e soldáveis e apresentam baixo custo de produção. Estes aços normalmente não são tratados termicamente. Entre as suas aplicações típicas estão as chapas automobilísticas, perfis

estruturais e placas utilizadas na fabricação de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas-de-flandres.

Os aços médio carbono maior resistência e dureza e menores tenacidade e ductilidade do que os aços baixo carbono. São utilizados em rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas que necessitam de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade.

Os aços alto carbono são os de maiores resistência e dureza, porém de menor ductilidade entre os aços carbono. Possuem boas características de manutenção. Tem grande aplicação em talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas. O SAE 1020 é considerado um aço alto carbono.

1.9.1 - Classificação

Os aços, em geral, são classificados em Grau, Tipo e Classe. O Grau normalmente identifica a faixa de composição química do aço. O Tipo identifica o processo de desoxidação utilizado, enquanto que a Classe é utilizada para descrever outros atributos, como nível de resistência e acabamento superficial.

A designação do Grau, Tipo e Classe utiliza uma letra, número, símbolo ou nome. Existem vários sistemas de designação para os Aços, como o SAE (Society of Automotive Engineers), AISI (American Iron and Steel Institute), ASTM (American Society of Testing and Materials) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A normalização unificada vem sendo utilizada com frequência cada vez maior, e é designada pela sigla UNS (Unified Numbering System).

O SAE 1020 foi (considerado um aço alto carbono) foi o eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVO

Este trabalho visa o estudo do efeito do clorato sobre a adsorção de hidrogênio na (RDH), com ênfase em possíveis interferências na produção de cloro-soda através do processo de diafragma. Tais efeitos são investigados sobre o aço carbono SAE1020, utilizado como cátodo na indústria de cloro-soda .

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

3.1 – REAGENTES E SOLUÇÕES

Os estudos de bancada (voltametria cíclica e cronoamperometria) tinham como solução de trabalho regular o licor de célula, $[\text{NaOH}] = 140,0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 195,0 \text{ g L}^{-1}$ e a concentração de $[\text{NaClO}_3] = 0,80 \text{ g L}^{-1}$.

O licor de célula foi preparado com os seguintes reagentes:

- Água de grau Milli-Q®;
- NaOH P.A. (Merck ou Vetec);
- NaCl P.A. (Merck);
- NaClO₃ P.A. (Merck).

Em alguns experimentos, o licor de célula sofreu variação da concentração de clorato, conforme será detalhado.

3.2 - METODOLOGIA

3.2.1 – Voltametria Cíclica

Esta técnica foi selecionada para verificar as regiões de potencial adsorção de hidrogênio, bem como, diagnosticar o comportamento do íon clorato na RDH.

Todos os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com e sem a presença de clorato no licor de célula a 25 °C (temperatura ambiente de laboratório).

Antes de cada varredura, o eletrodo de trabalho passou pelo seguinte pré-tratamento:

- A superfície transversal do eletrodo de trabalho foi polida com lixas de várias granulações (400, 600, 900 e 1200 mesh) e alumina 0,3 μm;
- Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água de grau Milli-Q®.

Estudo 1: Investigação dos potenciais de redução de hidrogênio

Neste estudo o objetivo foi identificar as regiões de potencial onde ocorre adsorção hidrogênio e evolução de gás hidrogênio e observar o efeito do íon clorato nestas regiões. A metodologia seguiu os seguintes passos:

- A solução foi desaerada com gás nitrogênio durante 20 minutos;
- O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado por 20 s a $-0,20$ V vs Hg/HgO (para retirar da superfície do eletrodo óxidos que não são removidos com o polimento), antes e após a cada varredura para assegurar a reprodutibilidade de superfície.
- Depois do pré-condicionamento, foi feita uma varredura de $-0,20$ V a E_{λ} , com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.
- O E_{λ} assumiu os seguintes valores: $-0,6$ V, $-0,65$ V, $-0,70$ V, $-0,75$ V, $-0,80$ V, $-0,85$ V, $-0,90$ V, $-0,95$ V, $-1,0$ V, $-1,05$ V, $-1,10$ V, $-1,15$ V, $-1,20$ V, $-1,25$ V, $-1,30$ V, $-1,35$ V, $-1,40$ V, $-1,45$ V, e $-1,50$ V.

Estudo 2: Efeito da velocidade de varredura

Nesta segunda parte, foi realizado um estudo da variação da velocidade de varredura com o objetivo de avaliar a natureza das ondas (controle capacitivo ou difusional), observadas nos voltamogramas obtidos no estudo 1 e o efeito do íon clorato sobre estas ondas.

A metodologia seguiu os seguintes passos:

- A solução foi desaerada com gás nitrogênio durante 20 minutos;
- O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado por 20 s a $-0,20$ V vs Hg/HgO, antes e após a cada varredura para assegurar a reprodutibilidade de superfície;
- As velocidades de varredura utilizadas foram: 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹, 500 mV s⁻¹ e 1000 mV s⁻¹;
- Depois do pré-condicionamento, para cada velocidade de varredura, foi feita uma varredura de $-0,20$ V a E_{λ} ;

- O E_λ assumiu os seguintes valores: -0,6V, -0,65V, -0,70V, -0,75V, -0,80V, -0,85V, -0,90V, -0,95V, -1,0V, -1,05V, -1,10V, -1,15V, -1,20V, -1,25V e -1,30V;

Estudo 3: Efeito da concentração de clorato

Nesta terceira parte, foi realizado um estudo da variação da concentração de clorato no licor.

A metodologia seguiu os seguintes passos:

- A solução foi desaerada com gás nitrogênio durante 20 minutos;
- O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado por 20 s a $-0,20$ V vs Hg/HgO, antes e após a cada varredura para assegurar a reprodutibilidade de superfície;
- Após o pré-condicionamento, foi feita uma varredura de $-0,20$ V a E_λ para cada concentração de clorato no licor.
- A concentração de clorato no licor assumiu os seguintes valores: $0,0701$ g L⁻¹, $0,1397$ g L⁻¹, $0,2772$ g L⁻¹, $0,4125$ g L⁻¹, $0,6769$ g L⁻¹, $0,9962$ g L⁻¹ e $1,6000$ g L⁻¹ ;
- O E_λ assumiu os seguintes valores: $-1,10$ V, $-1,20$ V e $-1,50$ V;

3.2.2 – Cronoamperometria

Todos os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar a influência do clorato sobre a corrente catódica em regiões de potencial de adsorção de hidrogênio.

O eletrodo de trabalho passou pelo seguinte pré-tratamento:

- A superfície transversal do eletrodo de trabalho foi polida com lixas de várias granulações (400, 600, 900 e 1200 mesh) e alumina $0,3$ μ m;
- Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água de grau Milli-Q®.

Estudo 1: Investigação do efeito clorato sobre a corrente catódica

A metodologia seguiu os seguintes passos:

- A solução foi desaerada com gás nitrogênio durante 20 minutos;

- O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado por 20 s a $-0,20$ V vs Hg/HgO, antes e após cada potencial aplicado para assegurar a reprodutibilidade de superfície;
- Depois do pré-condicionamento, foi dado um pulso de $-0,20$ V a E_{ap} , onde o potencial ficou constante durante 2 segundos;
- O E_{ap} assumiu os seguintes valores: $-0,6$ V, $-0,65$ V, $-0,70$ V, $-0,75$ V, $-0,80$ V, $-0,85$ V, $-0,90$ V, $-0,95$ V, $-1,00$ V, $-1,05$ V, $-1,10$ V, $-1,15$ V, $-1,20$ V, $-1,25$ V, $-1,30$ V, $-1,35$ V, $-1,40$ V, $-1,45$ V, e $-1,50$ V;

Estudo 2: Refinamento do experimento anterior

Nesta segunda parte o E_{ap} variou de $-1,10$ V a $-1,25$ V, região onde, há o aparecimento de uma onda.

A metodologia seguiu os seguintes passos:

- O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado por 20 s a $-0,20$ V vs Hg/HgO, antes e após cada potencial aplicado para assegurar a reprodutibilidade de superfície;
- Depois do pré-condicionamento, foi dado um pulso de $-0,20$ V a E_{ap} , onde o potencial ficou constante durante 2 segundos;
- O E_{ap} assumiu os seguintes valores: $-1,10$ V, $-1,11$ V, $-1,12$ V, $-1,13$ V, $-1,14$ V, $-1,15$ V, $-1,16$ V, $-1,17$ V, $-1,18$ V, $-1,19$ V, $-1,20$ V, $-1,21$ V, $-1,22$ V, $-1,23$ V, $-1,24$ e $-1,25$ V.

3.3 – CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

3.3.1 – Célula eletroquímica

A célula eletrolítica utilizada (Figura 10) nos experimentos de voltametria e cronoamperometria é de vidro pyrex® do tipo não dividida (compartimento único), com três juntas esmerilhadas para acesso dos eletrodos pela face superior, com capacidade para 250 mL. A célula é encamisada para uso com controle de temperatura, através de banho termocriostático.

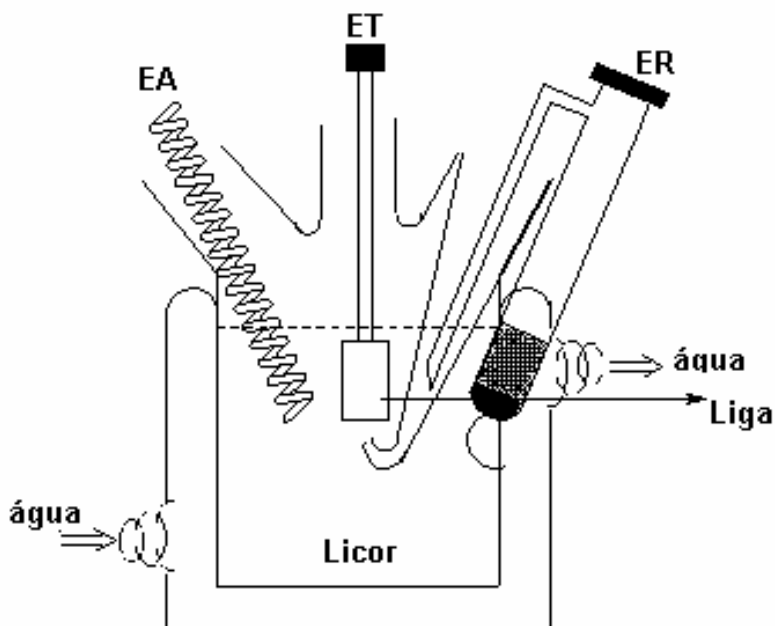


Figura 10: Modelo da célula eletroquímica, composta por três eletrodos.

3.3.2 – Eletrodo de trabalho

O SAE 1020 foi o aço carbono utilizado como eletrodo de trabalho nos estudos de voltametria e cronoamperometria. O eletrodo (Figura 11) consiste de uma placa de aço, com área de secção transversal de $0,45 \text{ cm}^2$, sendo sua área lateral isolada com resina cristal de poliéster.

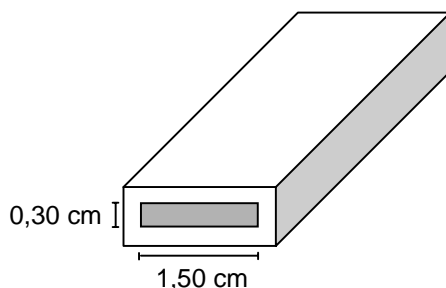


Figura 11: Modelo do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos.

3.3.3 – Eletrodo auxiliar

O eletrodo auxiliar utilizado em todos os experimentos foi um fio de platina de diâmetro 0,30 mm e comprimento de aproximadamente 20 cm, enrolados de forma espiralada.

3.3.4 – Eletrodo de referência

O eletrodo de referência (ER) utilizado nesse trabalho foi o eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio/solução aquosa alcalina de NaOH/Licor (Hg/HgO , OH^- (1,0 molL^{-1})). Este eletrodo foi construído na oficina de hialotecnia do DQ/UFAL, a partir de um tubo de vidro, conectado a sua cavidade inferior um fio de platina (Pt). Colocou-se no fundo do eletrodo mercúrio (Hg) purificado, até cobrir o fio de platina, para contato. Preparou-se uma pasta de mercúrio/óxido de mercúrio (Hg/HgO) misturando-se em um almofariz mercúrio e óxido de mercúrio (Reagem, P.A.), e aos poucos adicionou-se gotas de solução aquosa de NaOH. Após completa homogeneização a pasta foi introduzida com ajuda de uma espátula na cavidade superior. Adicionou-se licor de célula até completar o eletrodo, colocando algodão logo em seguida.

3.4 – EQUIPAMENTOS

O equipamento utilizado em todos experimentos de voltametria e cronoamperometria foi:

- ✓ Potenciostao/Galvanostato, Autolab PGSTAT 30 (Holanda).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Voltametria Cíclica

Estudo 1: Investigação dos potenciais de redução de hidrogênio

As voltametrias mostraram a presença de duas ondas, uma mais discreta em cerca de $-1,00\text{ V}$ e outra próxima de $-1,20\text{ V}$ (Figura 12), na região de adsorção de hidrogênio.

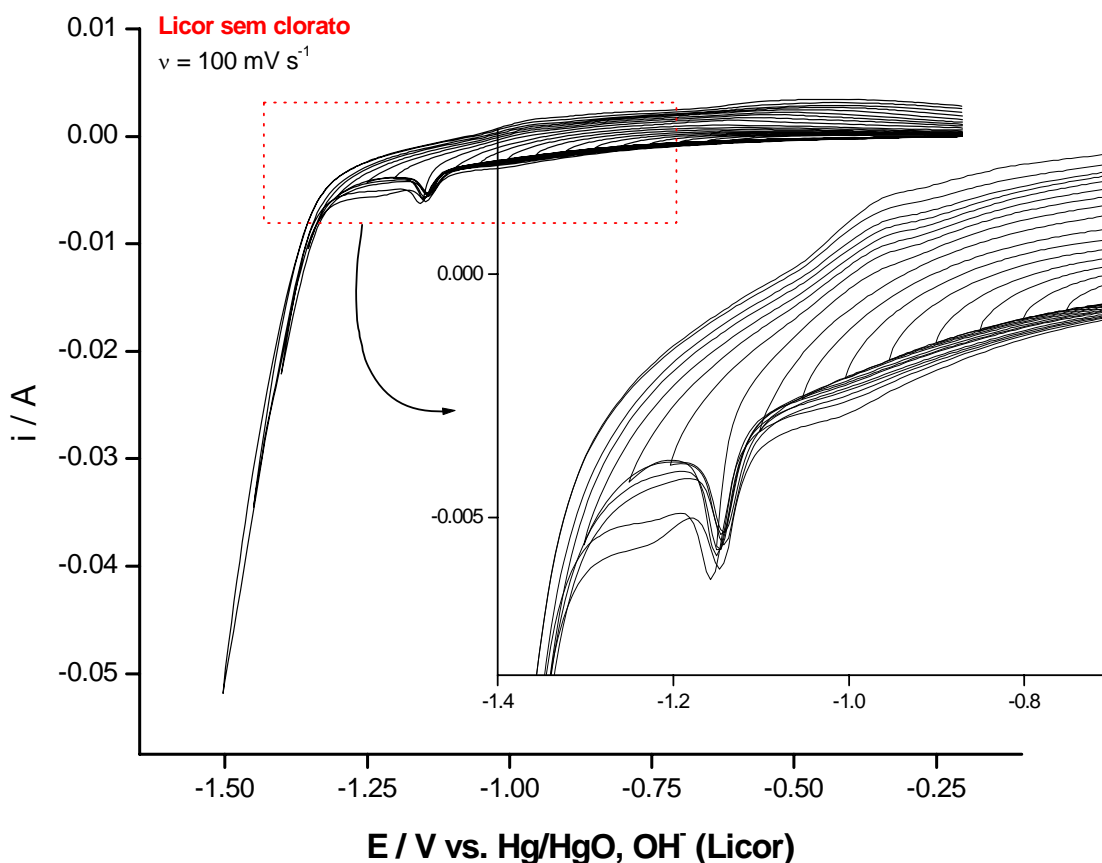


Figura 12: Voltametria do SAE 1020 em licor de célula sem clorato a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Os experimentos de voltametria mostraram que o sistema tem uma interferência devido à presença do clorato ($0,8 \text{ g L}^{-1}$) no licor. Observando a 1ª onda, cerca de $-1,00 \text{ V}$, (Figura 13) com e sem clorato no licor, nota-se um aumento da corrente catódica.

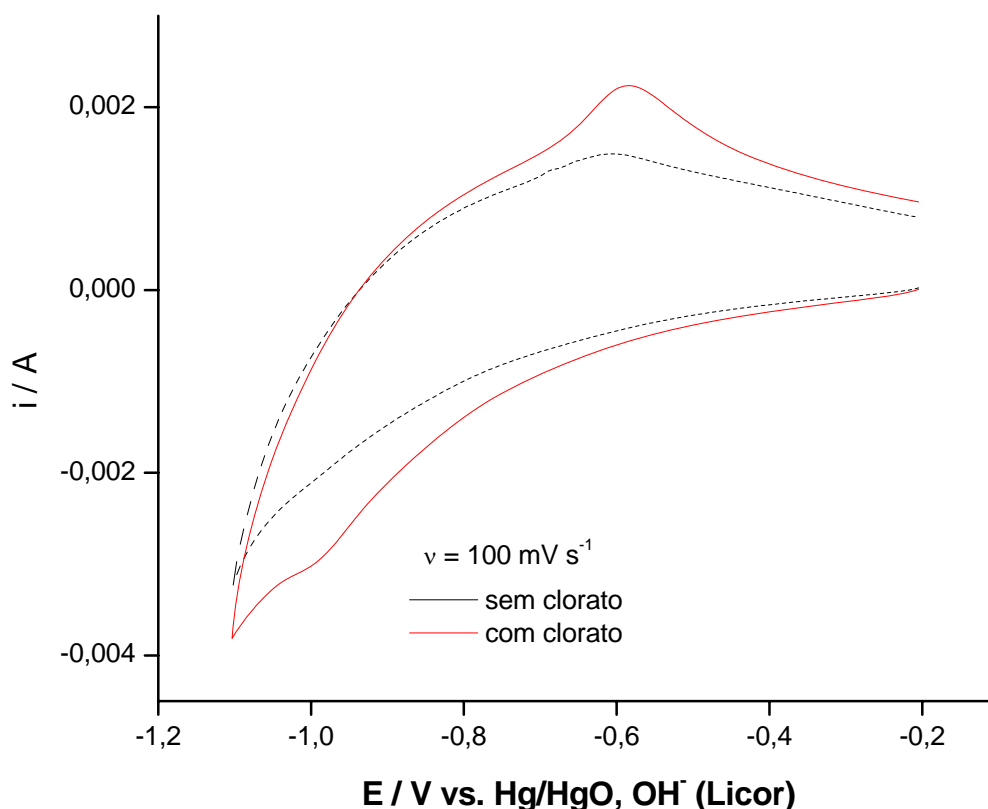


Figura 13: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 antes da 1ª onda.

A Figura 14 mostra que a presença de clorato também causa um deslocamento de corrente na 2ª onda. Este aumento de corrente catódica que aparece nas duas ondas (Figura 15), ocorre em região de adsorção de hidrogênio, mostrando que o clorato interfere nesta etapa da RDH.

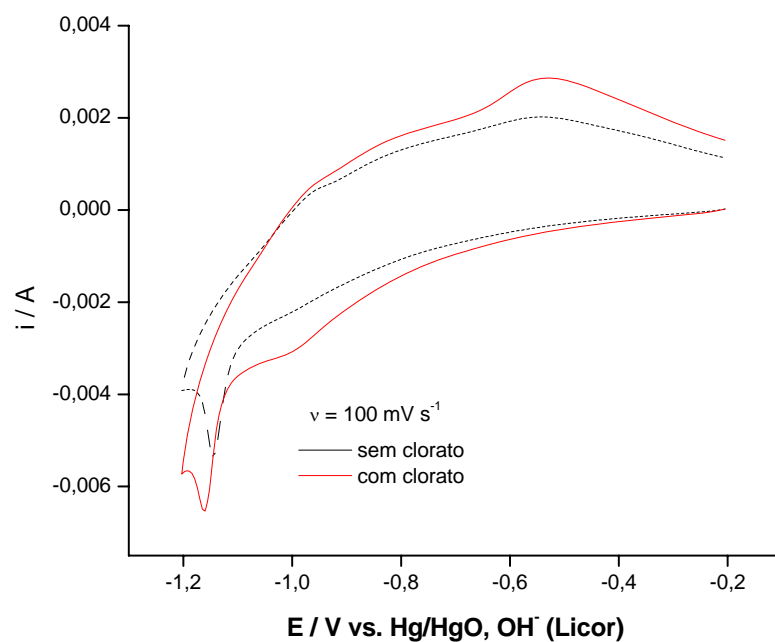


Figura 14: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 após a 1ª onda.

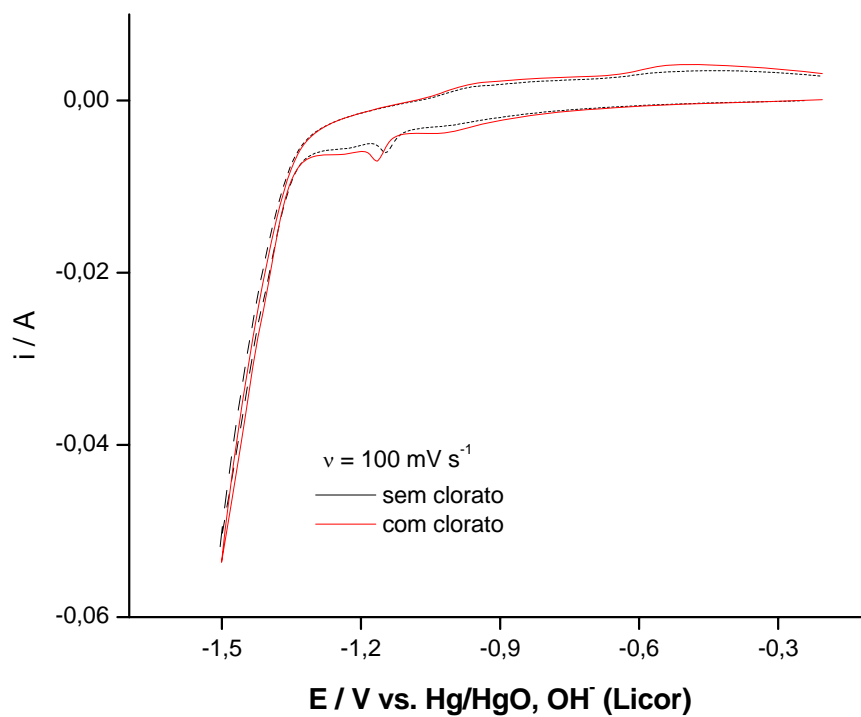


Figura 15: Comportamento voltamétrico do SAE 1020 após as 1ª e 2ª ondas.

Estudo 2: Estudo da velocidade de varredura

Os estudos de velocidade de varredura mostraram que os potenciais das 1^o e 2^o ondas aumentam com a velocidade de varredura (Figuras 16 e 17). A primeira onda sofre maior influência na presença de clorato no licor (0,8 g L⁻¹) comparando as figuras citadas.

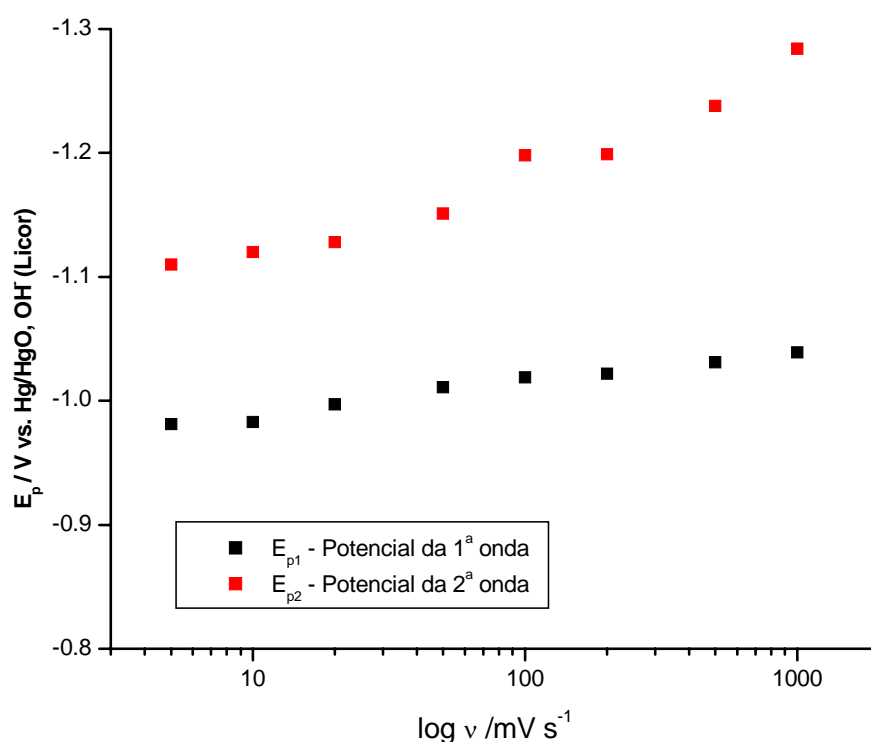


Figura 16: Potenciais de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25^oC.

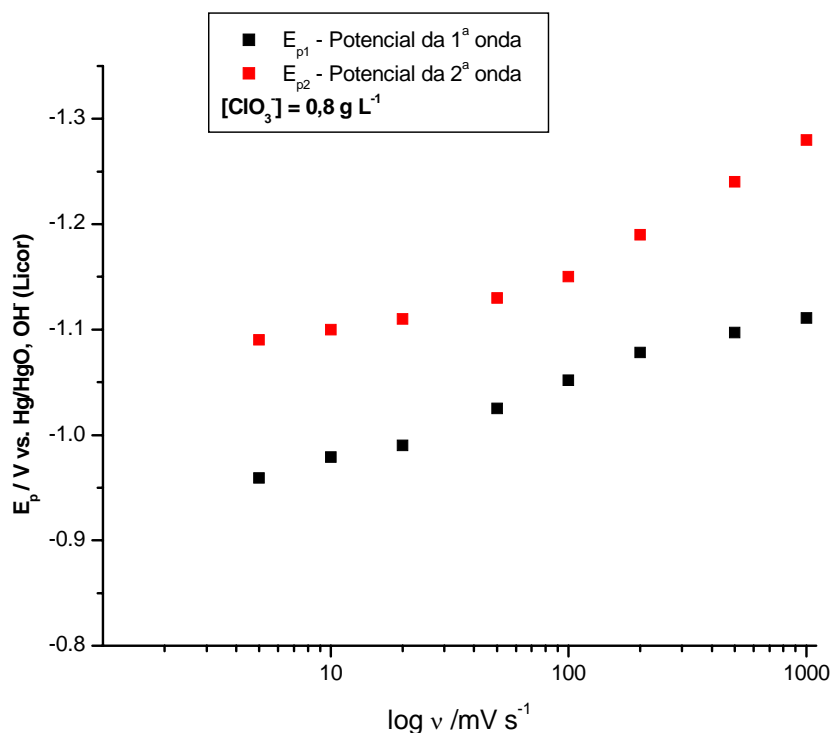


Figura 17: Potenciais de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25^oC.

A 2^a onda obtida nos voltamogramas tem comportamento distinto nos dois meios (com e sem clorato no licor), particularmente nas mais baixas velocidades de varreduras estudadas:

- ✓ A corrente aumenta linearmente com a velocidade de varredura em ausência de clorato, aparentando ser um processo capacitivo (Figura 18), o que não ocorre com a presença de clorato (Figura 19);
- ✓ A corrente tem um aumento proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura na presença de clorato (Figura 21),

Os comportamentos que se distinguem pelo controle da corrente, aparentemente capacitivo na ausência e difusional na presença do clorato.

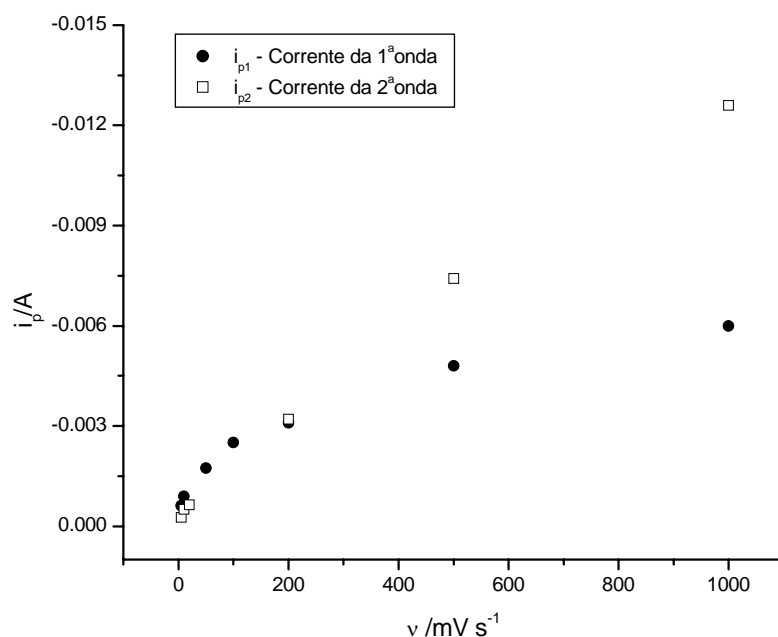


Figura 18: Comportamento das correntes de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25⁰C.

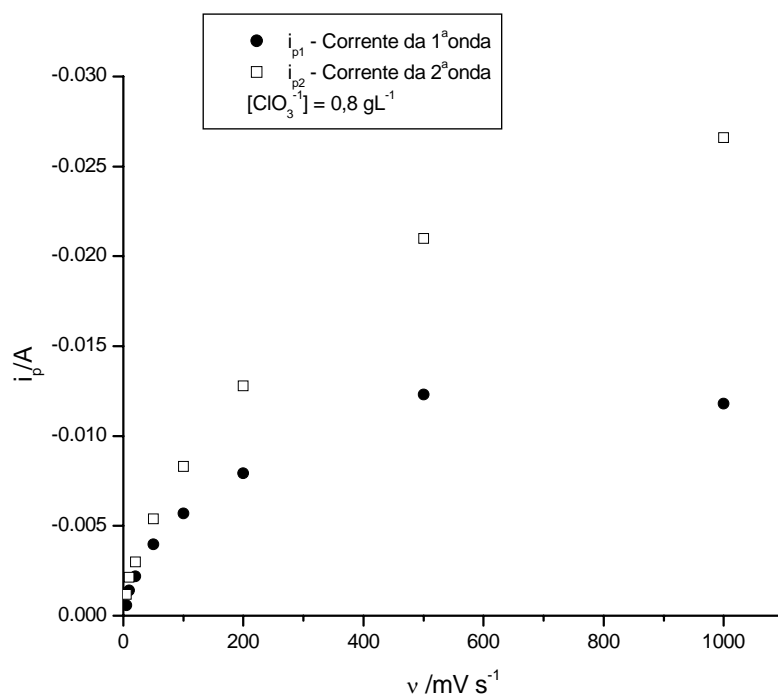


Figura 19: Comportamento das correntes de pico em função das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25⁰C.

Observando a Figura 21, na 1ª onda (em cerca de -1,00V), na presença de clorato, a corrente tem um comportamento linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, apontando para a possibilidade de um processo de controle difusional. O que não ocorre sem clorato no licor (Figura 20), já que o comportamento da corrente em função da velocidade de varredura não é linear.

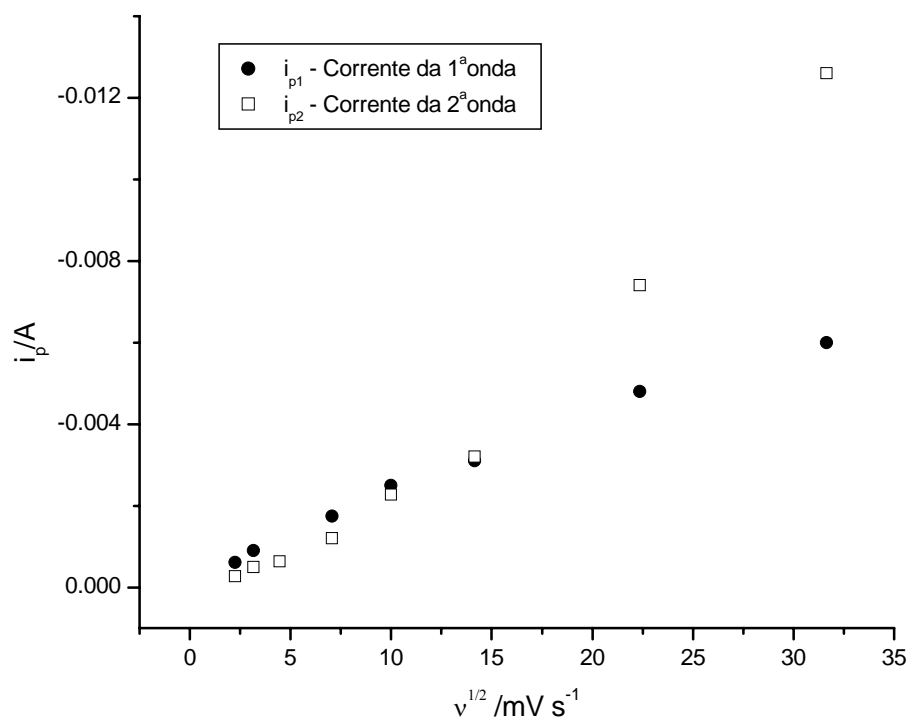


Figura 20: Comportamento das correntes de pico em função da raiz quadrada das velocidades de varredura em licor de célula sem clorato a 25°C.

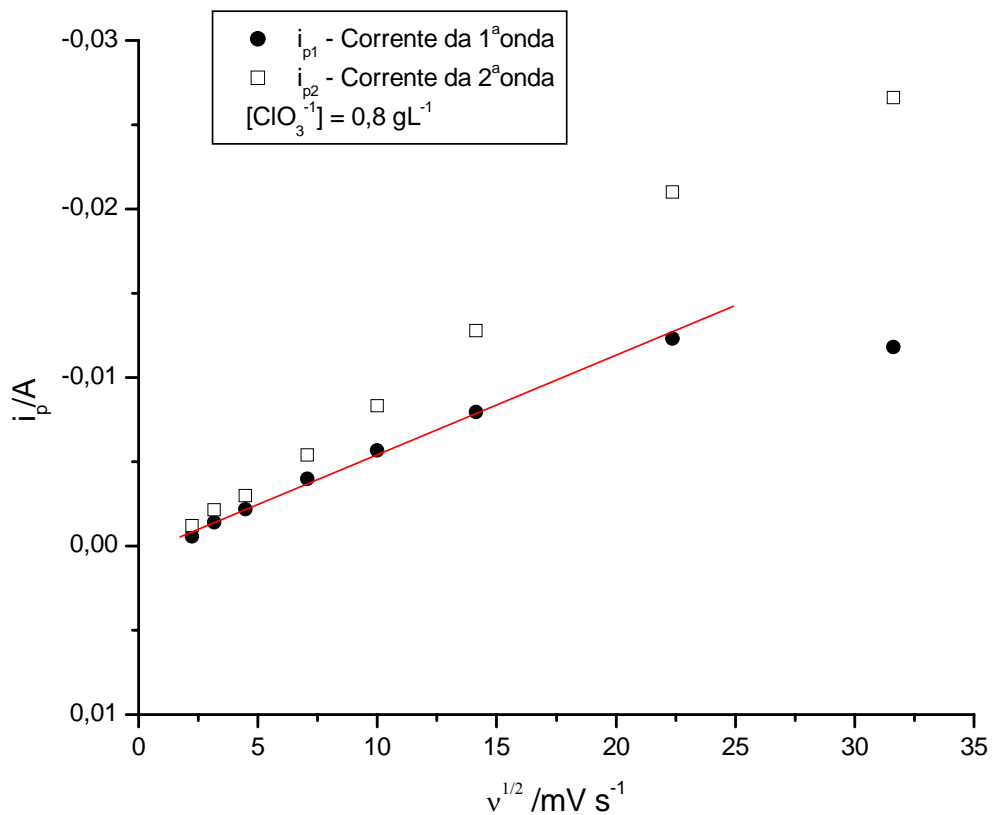


Figura 21: Comportamento das correntes de pico em função da raiz quadrada das velocidades de varredura em licor de célula com clorato a 25°C.

Estudo 3: Efeito da concentração do clorato

O aumento da concentração de clorato no licor de célula, causa um considerável aumento da corrente catódica (Figuras 22, 23 e 24). Estes resultados revelam a efetividade da interferência do clorato na região de adsorção de hidrogênio, já que a 1ª e 2ª ondas são potencializadas com o aumento da concentração de clorato no meio.

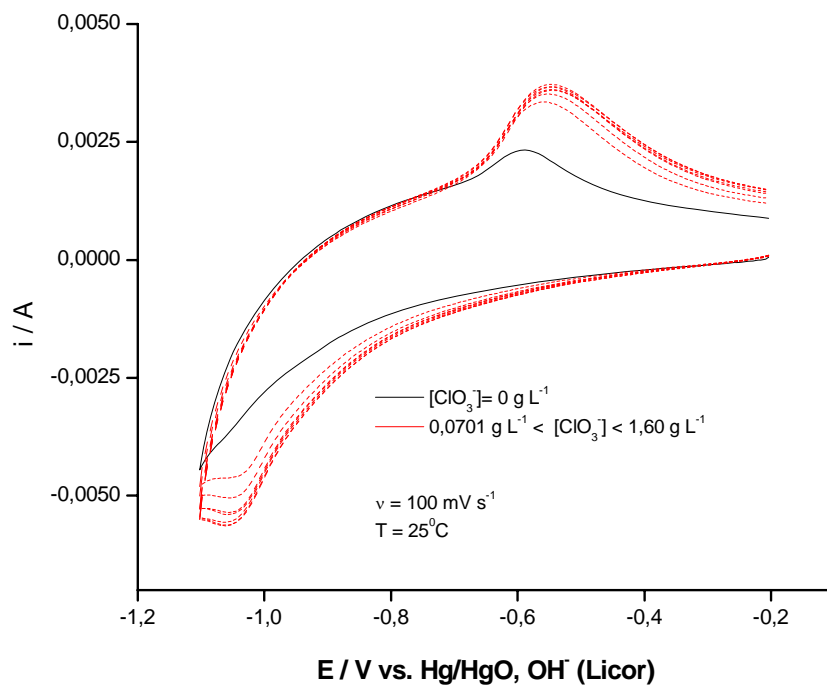


Figura 22: Efeito da concentração de clorato na 1ª onda.

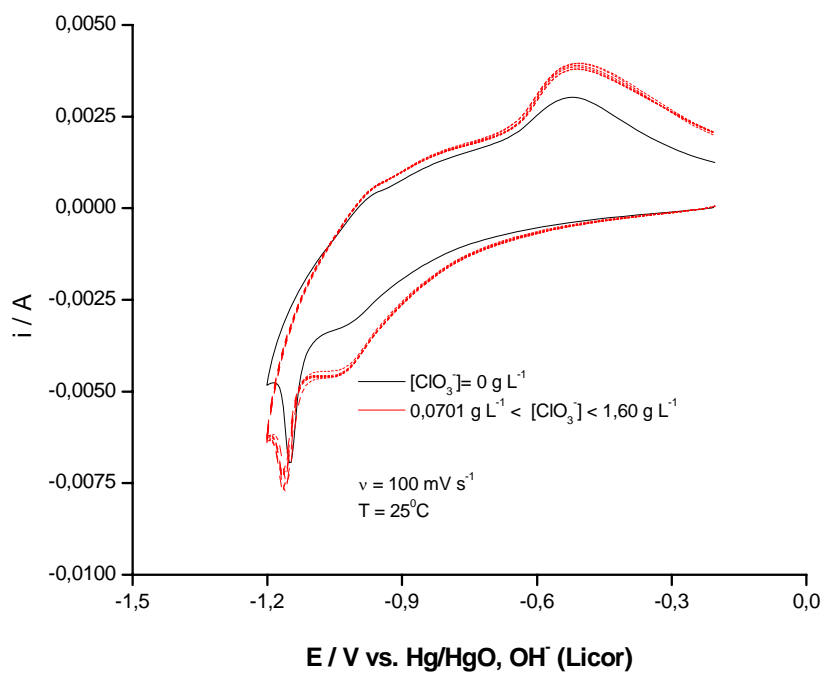


Figura 23: Efeito da concentração de clorato após a 1ª onda.

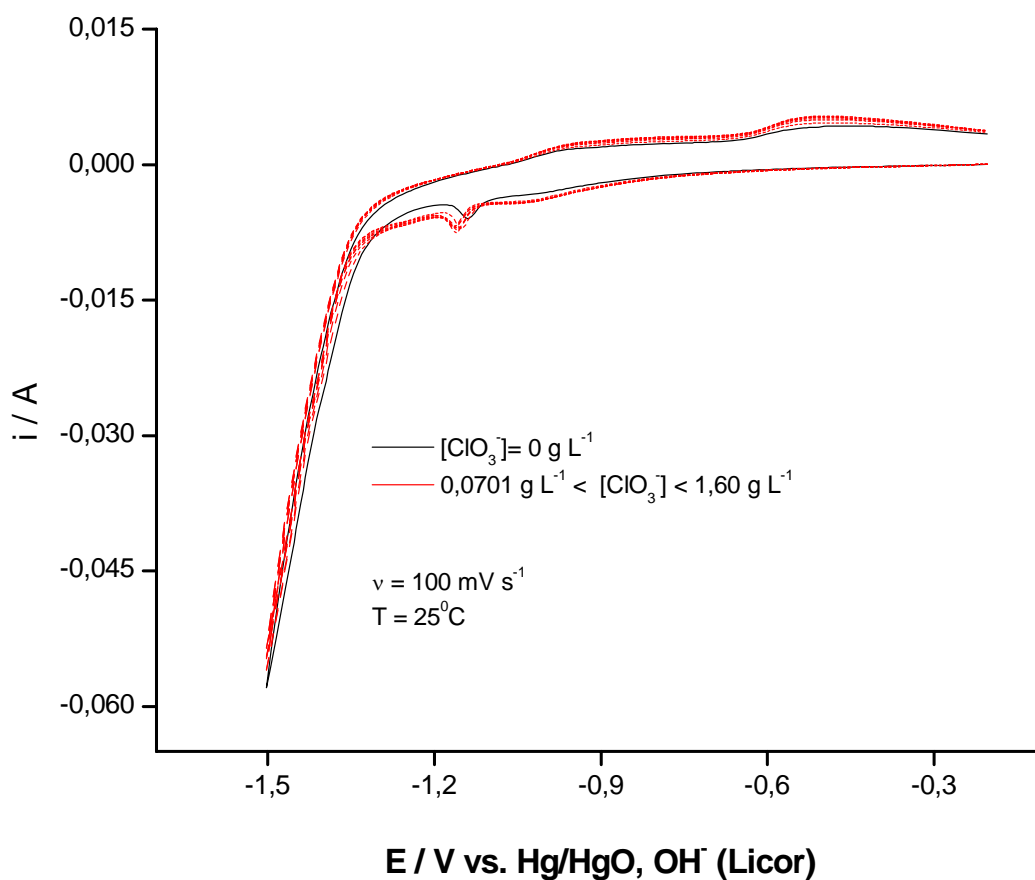


Figura 24: Efeito da concentração de clorato após as 1^a e 2^a ondas.

Analisando a Tabela III e a Figura 25, observa-se que nas voltametrias, as cargas anódicas e catódicas aumentam com o aumento da concentração de clorato no licor de célula. Este fenômeno pode estar associado a três possibilidades:

- ✓ Favorecimento da formação de H_{ads} (hidrogênio adsorvido) na região de hidreto metálicos;
- ✓ Aumento do número de sítios ativos do eletrodo;
- ✓ O próprio clorato pode estar sendo adsorvido nesta região.

Tabela III: Cargas anódicas e catódicas obtidas das voltametrias em função da concentração de clorato no licor de célula.

Concentração de clorato/g L ⁻¹	Q _A / C	Q _C / C	Q _A / Q _C
0	9,84.10 ⁻³	-1,238.10 ⁻²	0,795
0,0701	1,285.10 ⁻²	-1,504.10 ⁻²	0,854
0,1397	1,368.10 ⁻²	-1,627.10 ⁻²	0,840
0,2772	1,444.10 ⁻²	-1,703.10 ⁻²	0,847
0,4125	1,429.10 ⁻²	-1,707.10 ⁻²	0,837
0,6769	1,477.10 ⁻²	-1,747.10 ⁻²	0,845
0,9962	1,461.10 ⁻²	-1,775.10 ⁻²	0,823
1,6000	1,442.10 ⁻²	-1,773.10 ⁻²	0,813

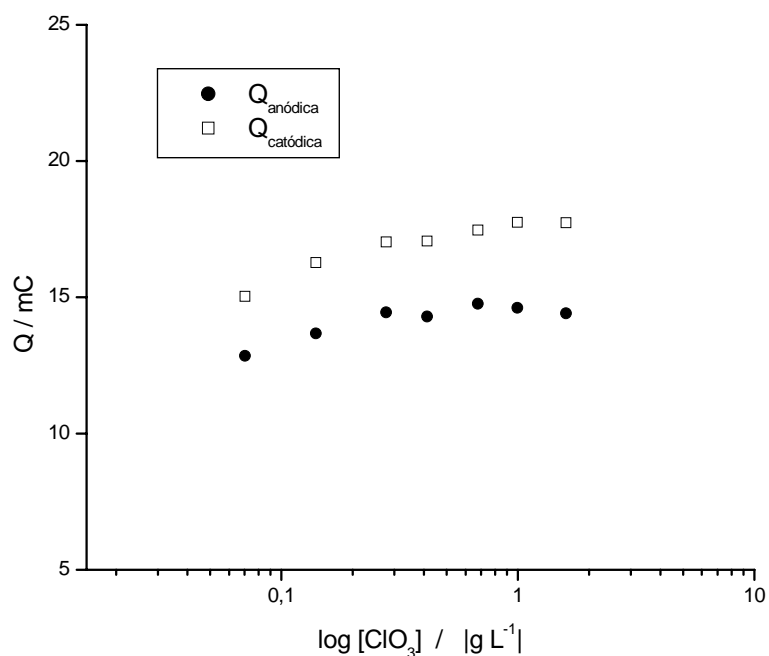


Figura 25: Aumento das cargas anódicas e catódicas em função do aumento da concentração de clorato no licor de célula.

A Figura 26 permite concluir que o processo que está ocorrendo, nesta região de adsorção de hidrogênio, mesmo que majorado na presença de clorato, não causa adsorção irreversível, pois a razão entre Q_a e Q_c é aproximadamente constante em todas as concentrações estudadas de clorato.

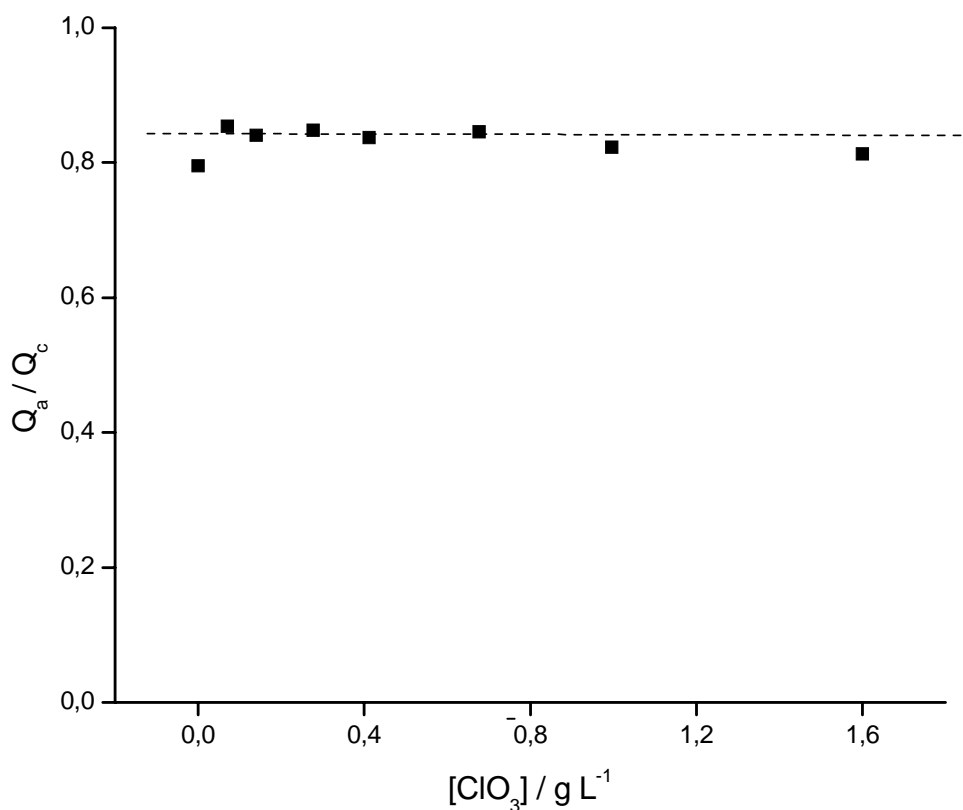


Figura 26: Relação entre cargas anódicas e catódicas em função da concentração de clorato no licor de célula.

4.2 – Cronoamperometria

Estudo 1: Investigação do efeito clorato sobre a corrente catódica

Os estudos de cronoamperometria mostraram que a presença de clorato, no licor de célula, implica em um aumento da corrente nas regiões de adsorção de hidrogênio. (Figuras 27, 28, 29 e 30).

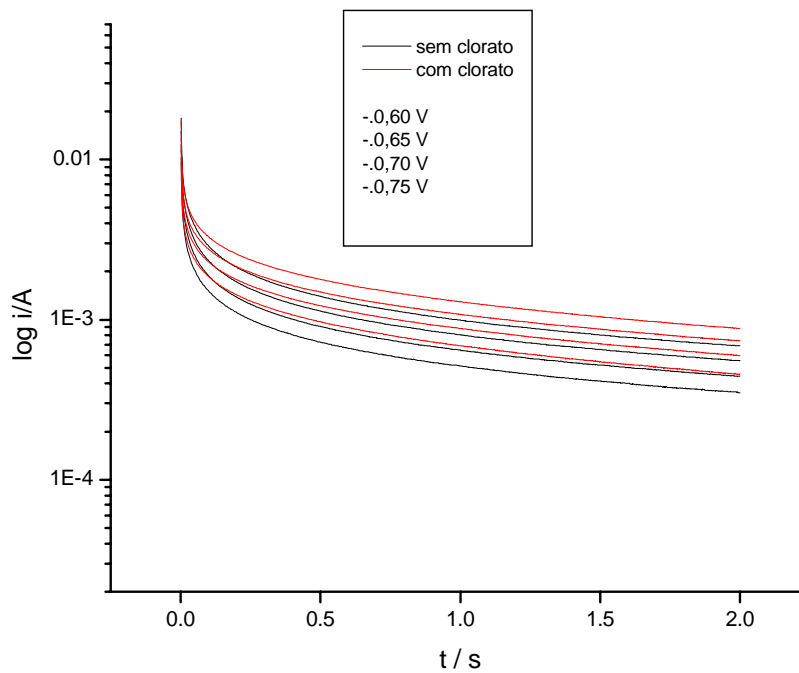


Figura 27: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-0,60 \text{ V} \leq E_{ap} \leq -0,75 \text{ V}$.

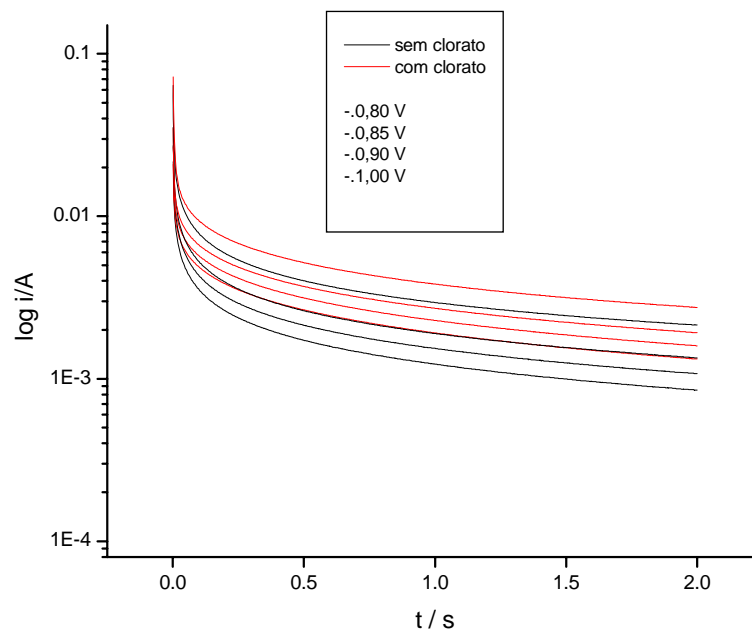


Figura 28: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-0,80 \text{ V} \leq E_{ap} \leq -1,00 \text{ V}$.

Nas curvas obtidas correspondentes aos potenciais de $-1,20\text{ V}$ e $-1,25\text{ V}$ (Figura 30) observar-se o aparecimento de uma onda, com e sem a presença do íon clorato no licor, que pode estar associada a algum processo que está acontecendo com o material do próprio eletrodo.

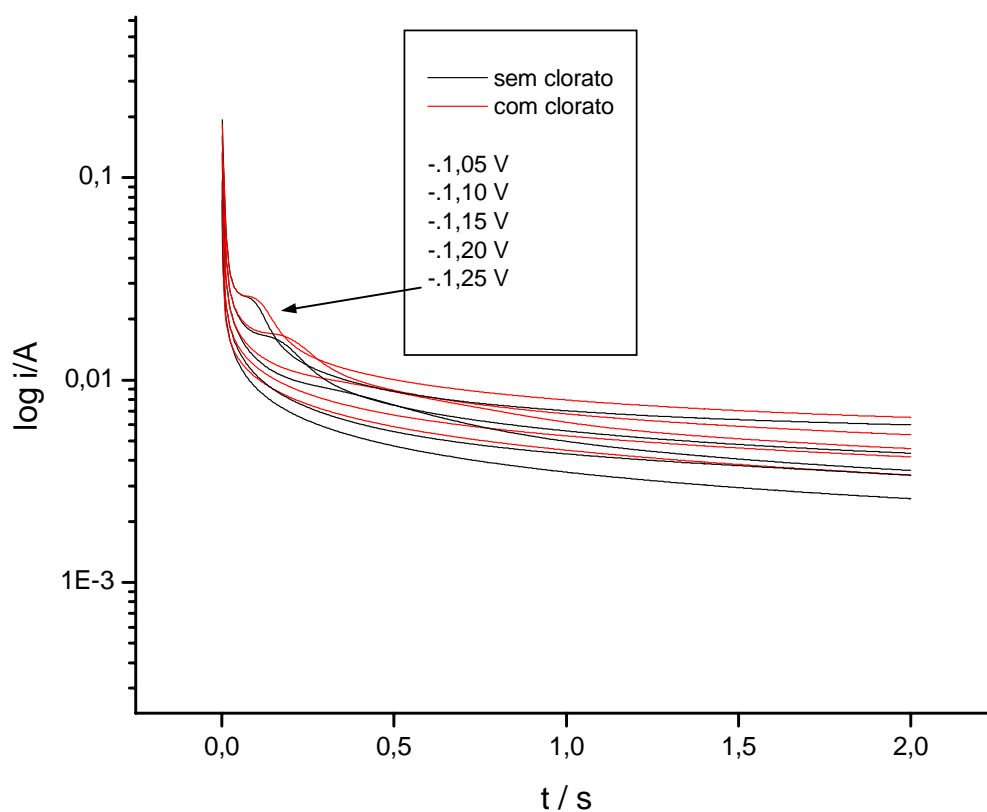


Figura 29: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-1,05\text{ V} \leq E_{ap} \leq -1,30\text{ V}$.

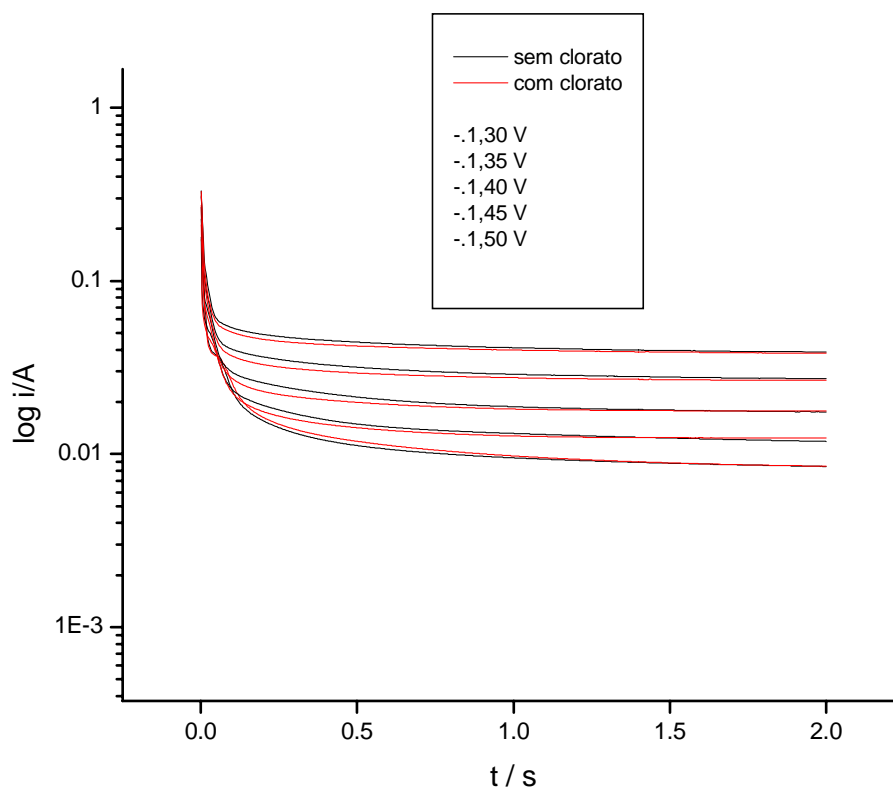


Figura 30: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-1,30\text{ V} \leq E_{ap} \leq -1,50\text{ V}$.

Estudo 2: Refinamento do experimento anterior

Nesta segunda parte dos experimentos de cronoamperometria, o objetivo foi estudar a região de potencial, onde há o aparecimento da onda mostrada no experimento anterior e investigar o efeito do íon clorato nesta região.

A partir de $-1,13\text{ V}$ começa a aparecer discretamente a onda (Figura 32),

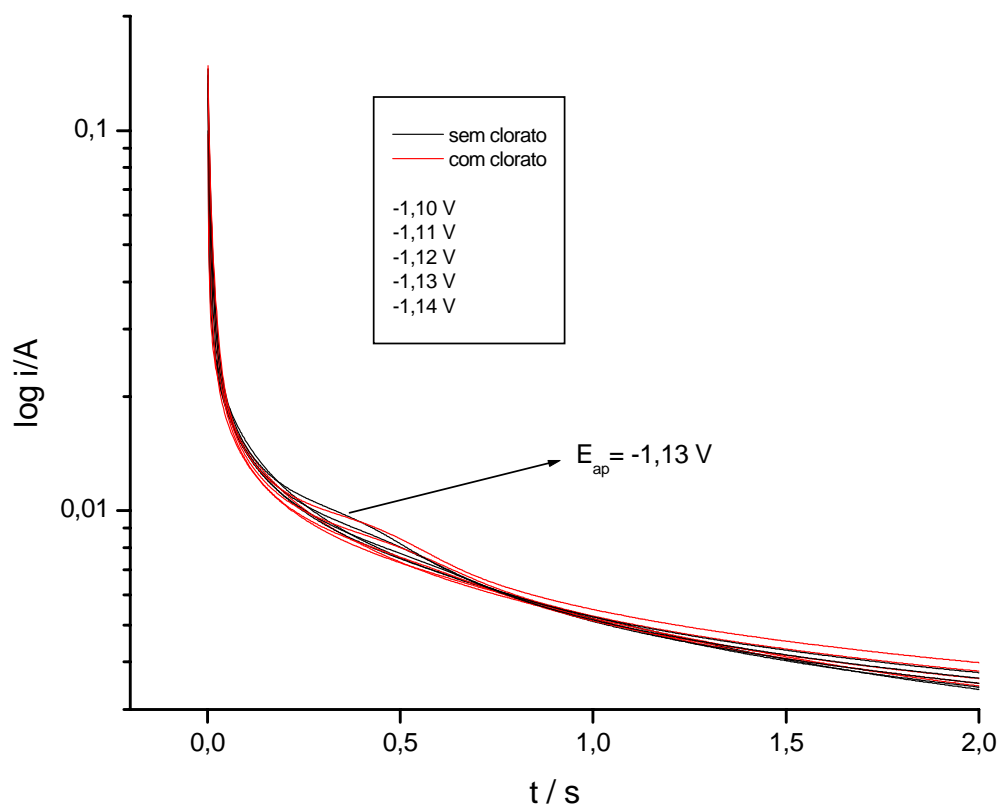


Figura 31: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-1,10 V \leq E_{ap} \leq -1,14 V$.

À medida que o potencial aplicado aumenta, observa-se que esta onda ocorre em uma faixa de tempo menor (Figuras 32e 33) .

A presença do íon clorato nesta região de potencial causa também um aumento da corrente.

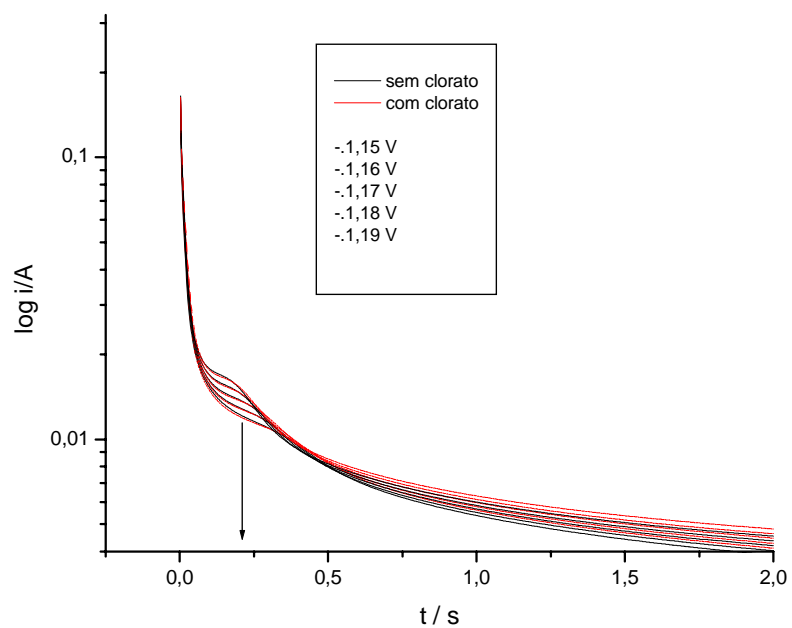


Figura 32: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-1,15 \text{ V} \leq E_{ap} \leq -1,19 \text{ V}$.

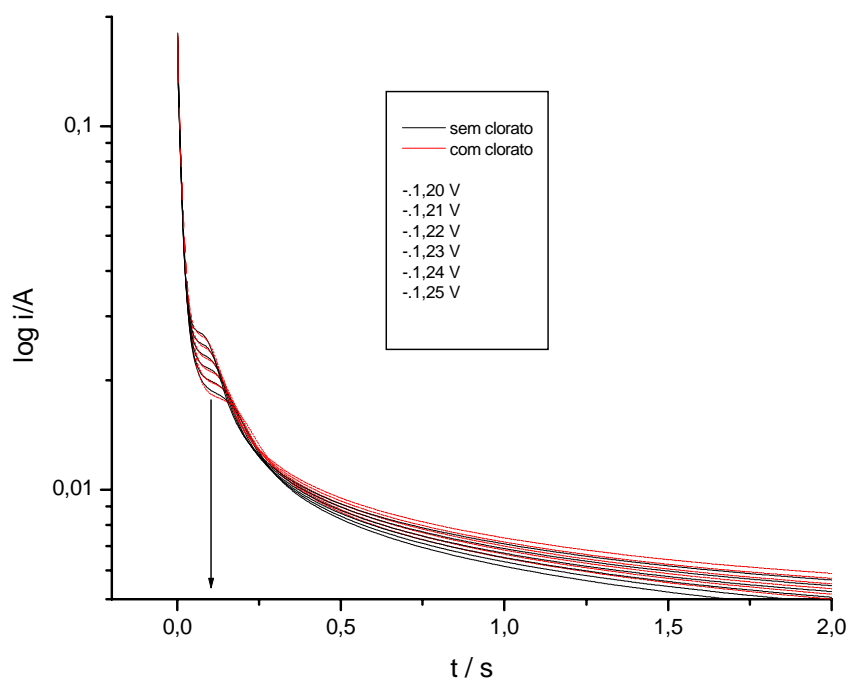


Figura 33: Cronoamperogramas na região de adsorção de hidrogênio em presença e ausência de clorato, região de potencial $-1,20 \text{ V} \leq E_{ap} \leq -1,25 \text{ V}$.

Observando a relação da carga catódica com os potenciais aplicados nos experimentos de cronoamperometria (Figura 34), há um aumento da carga com a presença do clorato. Este aumento reforça a idéia do íon contaminante estar disponibilizando sítios alternativos para que ocorra adsorção de hidrogênio. Estes sítios alternativos, provocados pela presença de clorato, fazem com que haja um aumento de área, fazendo com que a adsorção por átomos de hidrogênio seja mais pronunciada na superfície da liga SAE 1020 e o desprendimento de gás hidrogênio a ocorrer em regiões de potenciais mais anódicos.

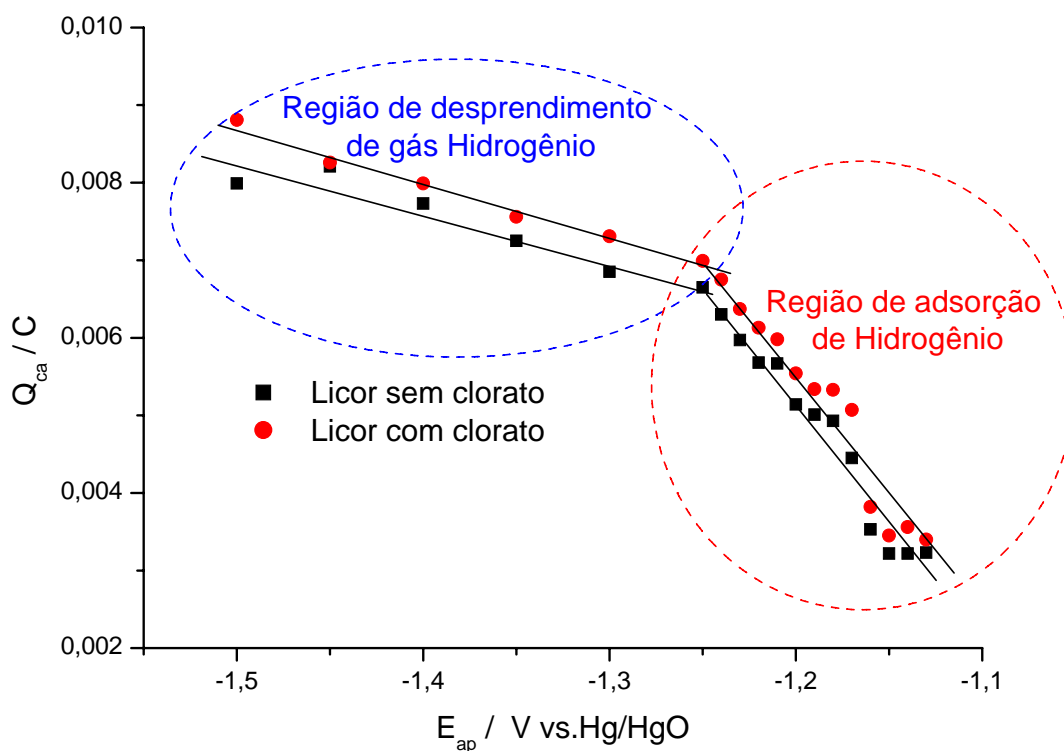


Figura 34: Cargas catódicas em função dos potenciais aplicados nos experimentos de cronoamperometria.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Os experimentos de voltametria cíclica revelaram a efetividade da interferência do íon clorato na reação de desprendimento de hidrogênio.

A primeira interferência observada é na região de adsorção de hidrogênio, em que há aumento das ondas posicionadas em -1,00V e - 1,15V. Tal resultado aponta para a possibilidade de que a presença de clorato tem um efeito catalítico de superfície, aumentando a área efetiva para geração de sítios $M-H_{ads}$, o que favorece a etapa de Volmer. Considerando que a presença de muitos sítios $M-H_{ads}$ direciona o processo de desprendimento de H_2 pelo braço da reação de Tafel, pode-se concluir que o processo de geração de hidrogênio acontecerá de acordo com a seta preferencial no esquema abaixo.

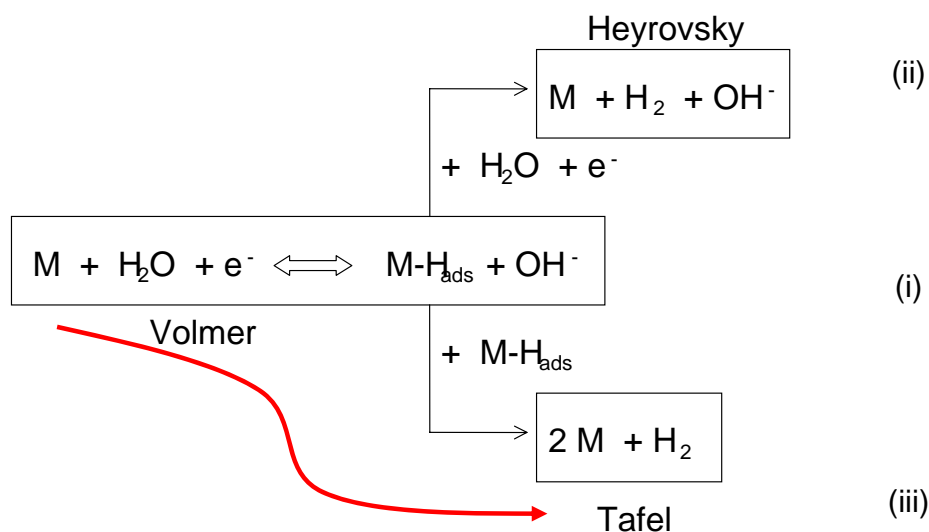


Figura 35: Mecanismo preferencial de desprendimento de hidrogênio na presença de clorato (seta).

Os experimentos de cronoamperometria confirmaram a interferência do íon clorato, que disponibiliza mais sítios ativos para adsorção de hidrogênio, devido ao aumento de carga com potencial na região de adsorção. Por outro lado, nota-se a

diminuição do coeficiente angular da curva Q vs. E_{ap} quando da aplicação de potenciais mais catódicos que $-1,25V$, aproximadamente, o que caracteriza a mudança do mecanismo preferencial para geração de hidrogênio, de Tafel para Heyrovsky..

Se por um lado o desprendimento de gás ocorrerá preferencialmente pela combinação de espécies adsorvidas (Figura 36), quando em sobrepotenciais menos catódicos, por outro lado, a capacidade produtiva por este processo é limitada pela área ativa disponível – não adsorvida – que é útil para evolução de gás pela etapa de Heyrovsky.

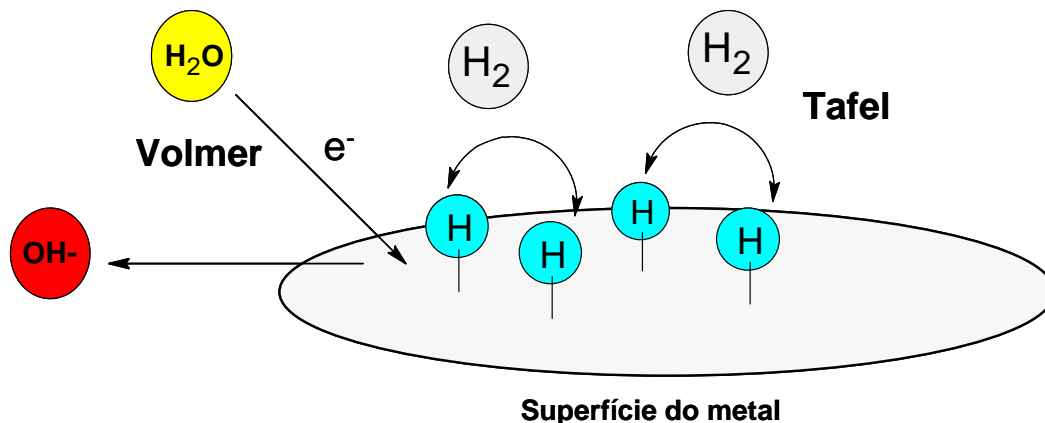


Figura 36: Direcionamento do processo de desprendimento de H_2 pelo braço da reação de Tafel.

Assim, apesar de ser em princípio “mais econômica” a evolução de hidrogênio na presença de clorato é limitada por um efeito de superfície catalítica disponível para a etapa de Tafel. Ao mesmo tempo haverá uma diminuição de sítios habilitados para recepção do segundo elétron e ativar a etapa de Heyrovsky, o que implicaria num significativo sobrepotencial quando em altas densidades de corrente, nas regiões onde há desprendimento de gás (caso típico dos processos industriais – eletrointensivos).

Além de atuar como contaminante do produto final da indústria de cloro-soda, o clorato causa ineficiência na produção, afetando a RDH sobre o SAE1020. Como retratado pelos resultados aqui apresentados, o íon clorato é o responsável direto pelo aumento do número de sítios com adsorção de hidrogênio naqueles potenciais ao pé da onda de desprendimento de gás, obrigando o uso de um sobrepotencial para que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorra – o que reflete aumento da carga

energética total para o processo. Neste sentido, a busca por matérias eletródicos que não sofram essa interferência pelo clorato durante a RDH será sempre estimulada, visto que sua presença passa a compor um parâmetro estratégico no balanço energético total do processo.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS

- Almeida, A.T., mimeo/apresentação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2005.
- Andrade, M. H. dos S; Dissertação de mestrado; Curso de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2000.
- Bak, T; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, G.C.; Int. J. Hydrogen Energy 27(2002)991.
- Corbo, P; Migliardini, F. Int. J. Hydrogen Energy, 32(2007)55.
- Corti, G., Borghesi, M. ; Future Technology based on GDE (Gas Diffusion Electrodes) for Sodium Chloride and HCl Electrolysis, The 7th Asian Chlor-Alkali Conference Singapore, 27-28 June 2002, 10pp.
- Curlin, L.C.; Bommaraju, T.V.; Hansson, C.B.; "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 1(1991)938.
- Divisek, J.; Schmitz, H.; Steffen, B.; Electrochim. Acta, 39(1994)723.
- Hine, F.; White, R. E.; Darlington, W. B.; "Electrochemical Engineering in Chlor-Alkali and Chlorate Industries"; Vol. 88-2;1988.
- Lima, P. R.; Dissertação de mestrado; Investigação da Formação e Efeitos do Clorato sobre a Reação de Desprendimento de Hidrogênio; Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2006.
- Machado, S.A.; Avaca, L.A.; Electrochim. Acta, 39(1994)1385.
- Neto. E. H. G. Hidrogênio Evoluir Sem Poluir: A era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. BRASIL H₂ FUEL CELL ENERGY, Curitiba, 2005.
- Ribeiro, A. L. G., Pinto, F. S., Felzenszwalb, G., Rabello, J., Infomet - Revista Informe Metalúrgico, página da Internet, www.infomet.com.br, dezembro/2000, apud Andrade[2000].
- Salgado J.R.C, Andrade MHS, Silva JCP, Tonholo J. Electrochim Acta, 47(2002)1997.
- Santos, F. M. S. M., Santos, F. A. C. M. Millennium (Revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu), 31(2005) 252-270
- Saxe, M.; Alvfors, P.; Energy, 32(2007)42.
- Shi, S.; Hwang. J.; Int. J. Hydrogen Energy 32(2007) 224.

- Slovetskii, D.I.; High Energy Chemistry 40(2006)86.
- Ticianelli, E. A.; Camara, G. A. ; Santos, L. G. R.; Química Nova, 28(2005)664.
- Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R, "Eletroquímica: Princípios e Aplicações". Editora Edusp, São Paulo, 1998.
- Trasatti S.; Electrochimica Acta 45(2000)2377.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH (República Federal da Alemanha) 1986. Vol. A6 (1986)399-481.
- Vagia, E. Ch.; Lemonidou, A. A.; Int. J. Hydrogen Energy, 32(2007)212.
- Vreeke, M. S.; Mah, D. T.; Doyle, C. M.; J. Electrochem. Soc.,145 (1998) 3668.
- Wulff, J.; Cornell, A.; Journal of Applied Electrochemistry, 37(2007)181.
- Wunschiers, R.; Lindblad, P.; Int. J. Hydrogen Energy, 27(2002)1131.

REFERÊNCIAS ELETRÔNICAS

- <http://www.celulaacombustivel.com.br> (Brasil H₂ Fuel Cell Energy), endereço eletrônico visitado em 12/12/2006.