

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – PPGQB

**“INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO E EFEITOS DO CLORATO
SOBRE A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO
NO PROCESSO DE CLORO-SODA COM TECNOLOGIA DE
DIAFRAGMA”**

Phabyanno Rodrigues Lima

Dissertação apresentada ao Curso 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

Co-Orientadora: Profa. Dra Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta

Maceió, Março de 2006

“... Se um dia, já homem feito e realizado, sentires que a terra cede a teus pés, que tuas obras se desmoronam, que não há ninguém a tua volta para te estender a mão, esquece a tua maturidade, passa pela tua mocidade, volta a tua infância e balbucia entre lágrimas e esperanças as últimas palavras que sempre te restarão na alma: Minha Mãe, Meu Pai.”

À minha família.

“Nada do que foi será, de novo do jeito que já foi um dia.”
L.Santos e N. Motta

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes instituições:

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

a todas, o meu muito obrigado.

“Não importa onde você parou, em que momento da vida você cansou. Recomeçar é dar uma nova chance a si mesmo, é renovar as esperanças na vida e o mais importante, acreditar em você de novo...”.

Carlos Drummond de Andrade

AGRADECIMENTOS

Agradeço e Dedico, de forma muito especial, este trabalho a DEUS:

“Tu que abençoaste as nossas vidas e que nos guiaste nessa jornada, apontando-nos o caminho, a Ti humildemente agradeço e peço que nos ilumine nas horas de indecisão”;

A meus pais e irmãos, pela força, dedicação e imenso amor. A união desses três fatores fez com que meus sonhos não ficassem distantes;

Ao Prof. Dr. Josealdo Tonholo, valeu o período de convívio, ensinamentos, amizade, grato pela dedicação, oportunidade, conselhos, incentivo durante minha vida acadêmica e pela paciência concedida durante esses 5 anos;

Ao Prof. Dr. Almir Mirapalheta, pelos ensinamentos e amizade durante o período de graduação, iniciação científica e pós-graduação, ratificando as valiosas discussões para execução dessa dissertação, a Ti meus sinceros agradecimentos;

Aos companheiros do grupo cátodos, Márcio (BRASKEM), Eudésio (UFCG) e Eliane (UFCG), por esse intercâmbio frutífero que proporcionaram empresa – universidade;

A Marília, Carmem, Nivaldo, José Carlos, pelos ensinamentos durante minha jornada acadêmica;

A meus amigos, Cícero, Paulo, Tenyson, Rodrigo, Mycon, Chico (CEFET-AL), Aristides, Écio, Antônio, Flávio (Sociólogo), Alan Mirapalheta, Livinha, Sílvia, Francine, Daniele, Aline, Rui, Sandra (MST), Fabrício, Adriana Ribeiro, Sandra (Nutrição), Amaro, Clariane, Natália, pela luta diária e brincadeiras durante esses anos de convívio,

“Chegamos ao final de nossa caminhada. Durante os longos anos de convívio, tornamo-nos amigos, enfrentamos juntos todos os obstáculos do caminho, compartilhamos o nervosismo das vésperas das provas, trocamos olhares tensos, na

tentativa de encontrar uma solução para as dificuldades. Lamentamos os erros cometidos mas, vibramos intensamente a cada vitória. Agora seguiremos caminhos diferentes em busca de novas conquistas. No entanto, estamos certos de que esta partida jamais se tornará um adeus mas, sim um até breve.”

Aos demais colegas do Laboratório de Eletroquímica pelo ambiente descontraído, proporcionado pela criança que mostra cada um de vocês;

Enfim, a todos, que de uma forma direta ou indireta colaboraram com este projeto, os nossos mais sinceros agradecimentos.

A OPORTUNIDADE DESTE TRABALHO

Este trabalho só foi possível graças o surgimento do “Projeto Cátodos”, que de forma inovadora intercambiou as relações entre Universidade-Empresa.

Neste sentido, o Grupo de Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas em conjunto com a Indústria de Cloro-Soda BRASKEM, proporcionaram investimentos na qualificação do quadro de pessoal, tanto dos profissionais da indústria quanto dos alunos da academia. Este relacionamento possibilitou aos alunos conhecerem de perto a rotina da indústria, bem como seus problemas e deficiências tecnológicas.

O desenvolvimento dessas atividades contou ativa participação do Grupo de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande, que através de seus conhecimentos de sua área específica levaram a finalização de três dissertações de mestrado, uma tese de doutorado e publicação em revistas de expressão internacional. Estas pesquisas foram incentivadas pelo Governo Federal através da FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), FAPEAL, CNPq e CAPES, além do financiamento direto e indireto da então OPP/Trikem, hoje Braskem S/A.

Esse intercâmbio frutífero Universidade-Empresa foi contemplado com o “Prêmio FINEP de Tecnologia” na categoria processo, e esta dissertação é mais um fruto dessa parceria.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ESQUEMAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS UTILIZADOS.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - INDÚSTRIA DE CLORO – SODA.....	1
1.2 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CLORO-SODA.....	3
1.2.1 - Processo de Mercúrio	3
1.2.2 - Processo de Diafragma.....	5
1.2.3 – Processo de Membrana	7
1.2.4 - Comparação dos Processos	9
1.2.5 – Processo Novo Baseado em Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)	10
1.3 - OTIMIZAÇÃO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS.....	14
1.3.1 - Cátodos	14
1.3.2 - Aspecto Mecânico.....	16
1.4 - REAÇÕES PARALELAS E FORMAÇÃO DE CLORATO	20
1.4.1 - Aspectos Relacionados ao Clorato.....	21
1.4.2 - Metodologias para Diminuir a Concentração ou Suprimir a Presença do Clorato	22
CAPÍTULO 2 - OBJETIVO.....	25
CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL.....	26
3.1 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS	26
3.1.1 - Estudos em Célula Piloto	26
3.1.1.1 – Eletrólise	26
3.1.1.1.1 - A Técnica	26
3.1.1.1.2 – Metodologia	27
3.1.2 - Estudos em Célula de Bancada	27

3.1.2.1 - Voltametria de Varredura Linear – VVL	27
3.1.2.1.1 - A Técnica	27
3.1.2.1.1 - Curvas de Polarização e Coeficientes de Tafel	29
3.1.2.1.2 – Metodologia	30
3.1.2.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE	30
3.1.2.2.1 - A Técnica	31
3.1.2.2.2 - Metodologia	34
3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES	35
3.3 – CÉLULAS E ELETRODOS	35
3.3.1 – Célula Piloto.....	35
3.3.2 – Célula de Bancada	36
3.3.4 – Equipamentos.....	38
3.4 – PROCEDIMENTO AUXILIAR	39
3.4.1 - Determinação Analítica de Clorato	39
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 - Avaliação do Processo de Formação de Clorato na Célula de Diafragma – Causas e Efeitos.....	40
4.2 - Efeito da Concentração de Clorato de Sódio sobre a RDH.....	42
4.2.1 - Curvas de Polarização	42
4.2.2 - Análise do Processo de Eletrodo.....	45
4.3 – Comportamento Eletroquímico das Ligas Duplex, SAF2205, SAF2304 e SAF2507.....	49
4.3.2 – Temperatura de Processo Industrial.....	52
4.3.3 – Análise da Superfície do SAF2205 por EIE	54
4.3.3.1 – Estabilização da Superfície Eletródica	54
4.3.3.2 – Análise da Interação do Íon Clorato na Superfície do SAF2205	55
4.3.3.2.1 – Avaliação dos Parâmetros R_{tc} , C_{dc} e R_{Ω} do Circuito.....	60
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	64
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES DE ESTUDOS NA LINHA DE PESQUISA	65
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo da produção nacional de cloro [Adaptado de Abiclor, 2004].....	1
Figura 2. Consumo da produção nacional de soda cáustica [Adaptado de Abiclor, 2004].	2
Figura 3. Modelo representativo da célula de mercúrio [Adaptado de Curlin <i>et alii</i> , 1991].	4
Figura 4. Modelo representativo da célula de separador por diafragma [Adaptado de Curlin <i>et alii</i> , 1991].	6
Figura 5. Modelo representativo da célula de separador por membrana [Adaptado de Curlin <i>et alii</i> , 1991].	8
Figura 6. (A1 e A2) Modelo representativo da célula eletrolítica para a produção de cloro a partir do ácido clorídrico e suas respectivas reações, (B) diferença entre as reações catódicas com e sem a presença do CDO [Adaptado de Corti e Borghesi, 2002].....	12
Figura 7. Diferença entre os potenciais de redução de O ₂ (CDO) e H ₂ para eletrólises de soluções de sais [adaptado de Corti e Borghesi, 2002].	13
Figura 8. Transferência de elétrons na interface eletrodo-solução [Adaptado de Brett e Brett,1996 e Skoog <i>et alii</i> , 2002].	17
Figura 9. Esquema representativo da técnica de VVL. (A) A velocidade de varredura $v = dE/dT $. Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria de varredura linear. (B) Resposta da VVL após variar o potencial com o tempo, onde obtém a corrente como resposta.....	28
Figura 10. Representação do diagrama de Tafel [Adaptado de Ticianelli e Gonzalez, 2005].....	30
Figura 11. (A) Esquema de um circuito de Randles representando a impedância de uma célula eletroquímica e (B) Subdivisões de Z_f em R_s e C_s , ou em R_{tc} e Z_w [Adaptado de Bard e Faulkner, 2001].	32
Figura 12. Representação da estrutura da dupla camada elétrica [Adaptada de Wolyneec, 2003].	33

Figura 13. Diagrama de Nyqvist de um sistema eletroquímico [adaptada de Brett e Brett, 1996].	34
Figura 14. Célula piloto utilizada para estudo da influência do fluxo de salmoura sobre a geração de clorato.	36
Figura 15. Célula de bancada utilizada para os experimentos VVL e EIE.	37
Figura 16. Correlação entre concentração de hidróxido produzido e a concentração de clorato gerado, para as densidades de corrente de 120 e 240 mA cm ⁻² .	41
Figura 17. Curvas de polarização do aço carbono SAE1020 em licor de célula. $v = 5,0$ mV s ⁻¹ . T = 25 °C.	42
Figura 18. Curvas de polarização do aço carbono SAE1020 em licor de célula. $v = 5,0$ mV s ⁻¹ . T = 90 °C.	44
Figura 19. A razão entre a densidade de corrente de troca de adsorção de hidrogênio, j_0 , e grau de cobertura, θ , contra a razão $(1-\theta)/\theta$, T = 25 e 90 °C.	46
Figura 20. Isotermas de adsorção obtidas para o clorato em licor de célula a 25 °C.	48
Figura 21. Isotermas de adsorção obtidas para o clorato em licor de célula a 90 °C.	49
Figura 22. Curvas de polarização das ligas duplex (SAFs) em Licor de Célula [NaOH] = 126,0 g L ⁻¹ , [NaCl] = 203,0 g L ⁻¹ , [ClO ₃ ⁻]/g L ⁻¹ = (A)0; (B)0,10; (C)0,20; (D)0,50; (E)0,99 e (F) 1,98. $v = 5,0$ mV s ⁻¹ .	50
Figura 23. Curvas de polarização das ligas SAE1020 e SAF2205 em Licor de Célula. [ClO ₃ ⁻]/ g L ⁻¹ = (A)0; (B)0,10; (C)0,20; (D)0,50. T = 25 °C. $v = 5,0$ mV s ⁻¹ .	52
Figura 24. Correntes voltamétricas em -1,500 V vs. Hg HgO para SAE1020 e ligas duplex (SAFs). Licor de Célula a T = 90 °C, $v = 5,0$ mV s ⁻¹ .	53
Figura 25. Diagrama de Nyquist obtidos para a liga NICKEL200, em Licor de Célula, T = 25 °C, E _{dc} = -0,600 V, 10 ⁻¹ Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.	55
Figura 26. Diagramas de Nyquist obtidos para a liga SAF2205, em Licor de Célula, T = 25 °C, E _{dc} = (-0,6; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2 e -1,3)V vs. Hg HgO, 10 ⁻² Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.	56
Figura 27. Circuito elétrico equivalente de Armstrong e Henderson [Krstajić <i>et alii</i> , 2001].	58

Figura 28. Diagrama de Nyquist mostrando a concordância entre as curvas experimentais e simuladas obtidas para a liga SAF2205, em Licor de Célula, T = 25 °C, $E_{dc} = -1,0$ V vs. Hg/HgO, 10^{-2} Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.59

Figura 29. Gráfico da R_{tc} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, T = 25 °C, 10^{-2} Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.61

Figura 30. Gráfico da C_{dc} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, T = 25 °C, 10^{-2} Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.62

Figura 31. Gráfico da R_{Ω} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, T = 25 °C, 10^{-2} Hz a 1 KHz e 5,0 mV p.p.63

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Vantagens e desvantagens dos três processos utilizados para a produção de cloro-soda [Ullmann's, 1986].9

Tabela II. Comparação entre ânodos de ADE e grafite em uma célula de mercúrio a 10,0 kA m⁻² [Adaptado de De Nora -1970]. 19

Tabela III. Composição de Amostras de Ligas (% massa)38

Tabela IV. Efeito de concentração de íons hidróxido sobre a produção de clorato a 120 e 240 mA cm⁻² na célula piloto tipo Hooker, T= 70-90 °C.....40

Tabela V. Valores da resistência de transferência de cargas, da capacitância da dupla camada e resistência ôhmica da solução, sem (S) e com clorato (C) para os diversos potenciais aplicados.....60

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de mercúrio.4

Esquema 2. Etapas reacionais para a geração de cloro-soda no processo de diafragma.
.....7

Esquema 3. Etapas da formação de cloro-soda pelo processo de membrana.8

Esquema 4. Etapas reacionais para célula de diafragma com e sem o CDO.13

Esquema 5. Etapas reacionais para RDH em solução alcalina [Krstajić *et alii*, 2001]. ..18

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS UTILIZADOS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável;
b_c	Coefficiente Angular de Tafel da Reação Catódica (mV dec^{-1});
C_{dc}	Capacitância da Dupla Camada;
C_s	Pseudo-Capacitor;
CDO	Cátodo Despolarizado de Oxigênio;
DSA [®]	<i>Dimensionally Stable Anodes</i> , patente da De Nora Co.;
EDG	Eletrodo de Difusão Gasosa;
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
E°	Potencial Padrão de Eletrodo;
E_i	Potencial Inicial;
E_f	Potencial Final;
E_{dc}	Potencial Contínuo;
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio;
EA	Eletrodo Auxiliar;
ER	Eletrodo de Referência;
ET	Eletrodo de Trabalho;
F	Constante de Faraday ($96.489 \text{ C mol}^{-1}$);
j	Densidade de Corrente (A cm^{-2});
j_0	Densidade de Corrente de Troca (A cm^{-2});
p.p.	Pico a Pico;
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio;
R	Constante Universal dos Gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
R_Ω	Resistência Ôhmica da Solução ($\Omega \text{ cm}^2$);
R_s	Pseudo-Resistência ($\Omega \text{ cm}^2$);
R_{tc}	Resistência à Transferência de Carga ($\Omega \text{ cm}^2$);
SAE	<i>Standard American Engineer</i> ;
SAF	<i>Sandvik Associated Factory</i> ([®] Sandvik Co. /Suécia);
UNS	<i>Unified Numbering System</i> (Código internacional para ligas);
vs	<i>Versus</i> ;

VVL	Voltametria de Varredura Linear;
Z	Impedância;
Z _{real}	Parte Real da Impedância;
Z _{imag}	Parte Imaginária da Impedância;
Z _f	Impedância Faradaica;
Z _w	Impedância de Warburg;
θ	Grau de Cobertura da Superfície;
v	Velocidade de Varredura (mV s^{-1});
°C	Graus Celsius;
K _{ads}	Constante de Adsorção;
k	Constante de Velocidade ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$);
ΔG_{ads}	Energia Livre de Adsorção (kJ mol^{-1}).

RESUMO

Esse trabalho estuda a formação e os efeitos de íon clorato sobre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) com ênfase para a produção de cloro-soda por processo de diafragma, com a utilização de célula piloto e de bancada, respectivamente.

Os estudos em célula piloto revelaram que a formação de clorato é dependente da concentração de hidróxido de sódio no licor de célula e do tempo de residência da salmoura. Observou-se também que o aumento da concentração de hidróxido de sódio no lado catódico provoca “envelhecimento” prematuro da estrutura do diafragma, e este fenômeno reduz a eficiência do bloqueio à “back migration” de forma mais intensa. Esta perda de eficiência promove uma maior alcalinização do anólito, e conseqüentemente, um aumento nas velocidades das reações paralelas indesejáveis, como por exemplo, a formação de clorato.

Uma vez formado clorato no compartimento anódico, sua percolação para o lado catódico é inevitável. Por essa razão, optou-se por fazer estudos de bancada do processo catódico, particularmente na região de RDH. Os dados de polarização revelaram a dependência da RDH em presença de clorato sobre o aço carbono SAE1020, atualmente empregado nas células industriais no processo de diafragma para produção de cloro-soda. Alternativamente ao SAE1020, foram estudadas as ligas duplex SAF2205, SAF2304 e SAF2507. Os estudos de polarização mostraram a dependência da RDH para as ligas SAF2304 e SAF2507, por outro lado, a liga SAF2205 apresentou resposta eletrocatalítica para o desprendimento de hidrogênio.

Os estudos em célula piloto mostram que a queda de rendimento de produção é observada de forma mais imediata na parte anódica do processo, e fica evidenciada a importância de otimização do separador de diafragma. Nos experimentos de bancada foi constatada a influência do clorato sobre a RDH para o SAE1020, mostrando a necessidade de materiais alternativos que não apresentem susceptibilidade em presença de clorato.

ABSTRACT

In this work, the formation and effects of chlorate ion were studied over hydrogen evolution reaction (HER), focusing for the chlorine and alkalis production by diaphragm process, using a pilot and bench cells, respectively.

Studies in pilot cell revealed that chlorate formation is dependent of NaOH concentration in liquor and brine dwelling time. It was also observed that the NaOH concentration increase in the cathodic side provoked decreasing of diaphragm structure lifetime. This phenomenon reduced the blockage efficiency to “back migration” and consequently, increasing NaOH concentration in the anodic chamber, further increase in the undesirable parallels reaction rate, for example, the chlorate formation.

After formation of chlorate in the anodic chamber the migration to the cathodic side is inevitable. Therefore to complete the studies we decided to verify the influence the chlorate, in bench cell, in the cathodic side, specifically for HER process. Potential polarization experiments in presence of chlorate, evidenced effects of HER wave displacement over SAE1020 mild steel –carbon steel plate employed in industrial cells for chlorine and alkalis production using diaphragm process. Alternatively to SAE1020, other duplex alloys like SAF2205, SAF2304 and SAF2507 were also investigated. SAF2205 alloy presented a very interesting electrocatalytic response for HER.

Pilot cell results pointed for the problem detected with the NaOH migration to the anodic side of cell, and invoked the single possibility to solve this problem - the changing of diaphragm cell separator. Bench experiments revealed chlorate influence on HER over SAE1020 carbon steel, claiming for urgent developing of alternative materials/cathodes with chlorate-immune character.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - INDÚSTRIA DE CLORO – SODA

A indústria de cloro-soda é considerada uma das maiores consumidoras de energia elétrica do mundo, perdendo apenas para a indústria de alumínio [CMAI, 2005]. O processo de fabricação de cloro-soda é baseado na tecnologia eletroquímica, através da eletrólise da salmoura (solução saturada de cloreto de sódio). Este setor é considerado eletrointensivo face à utilização de elétrons como o principal reagente no processo.

O gás cloro e o hidróxido de sódio são produtos químicos largamente utilizados em diversos processos industriais, considerados *commodities*. Estas aplicações são tão diferentes que é difícil haver um bem de consumo que, num certo estágio da sua fabricação, não tenha dependido do cloro ou da soda. As Figuras 1 e 2 mostram o consumo da produção nacional de cloro e soda, respectivamente [Abiclor, 2004].

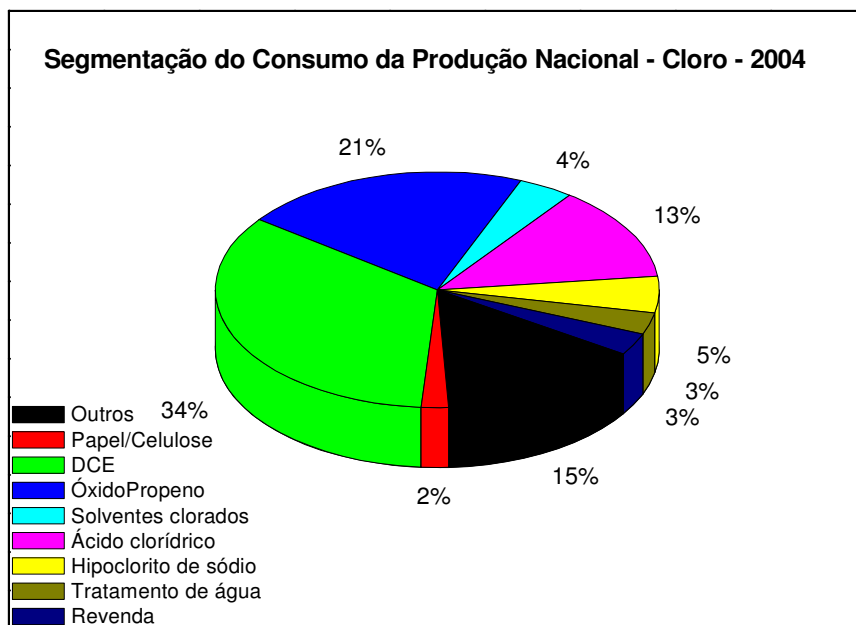


Figura 1. Consumo da produção nacional de cloro [Adaptado de Abiclor, 2004].

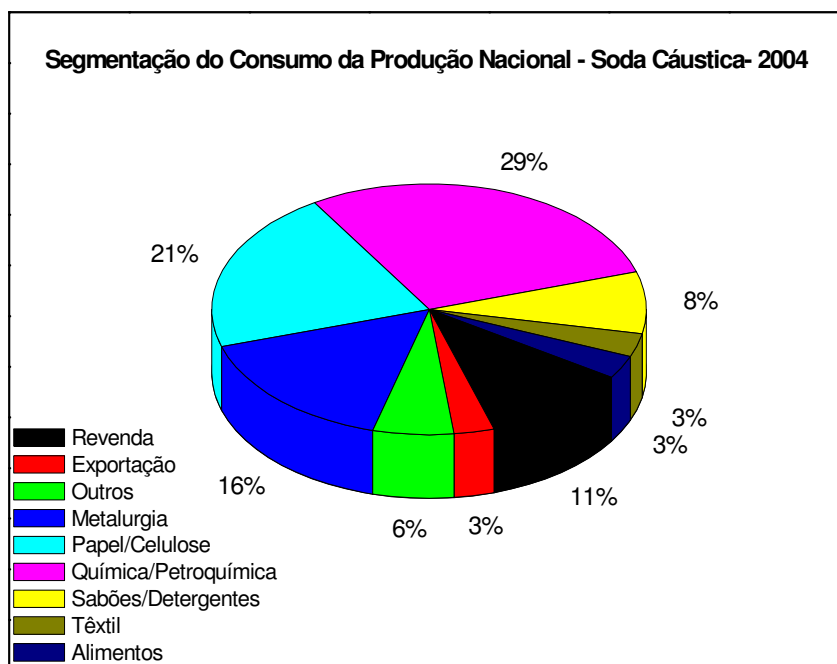


Figura 2. Consumo da produção nacional de soda cáustica [Adaptado de Abiclor, 2004].

Os problemas que o Brasil vem passando, devido à escassez de energia, deflagrada no ano de 2000, fazem com que o pedido de aumento de demanda de energia, por parte dessas indústrias, seja negado pelas concessionárias energéticas. A ampliação e aumento da capacidade de produção, sem que haja necessidade de disponibilidade energética, exige a otimização dos processos eletrointensivos, como por exemplo, os eletrolíticos que dependem das características do eletrolisador e dos eletrodos utilizados no processo. Assim, para aumentar a eficiência e reduzir o consumo de energia é indispensável interferir em uma dessas variáveis ou em ambas.

O Grupo de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e a Indústria de Cloro-Soda BRASKEM estudam, em parceria, desde 1998, o comportamento do cátodo de aço carbono SAE1020 (atualmente utilizado no processo industrial) e buscam a otimização

de novos materiais eletrocatalíticos para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Esse trabalho estuda a formação e os efeitos de íon clorato sobre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) com ênfase para a produção de cloro-soda por processo de diafragma. Neste contexto, serão relacionados os mais importantes aspectos do referido processo.

1.2 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CLORO-SODA

Uma grande diversidade de processos industriais emprega a tecnologia eletroquímica [Ticianelli e Gonzalez, 2005]. Os exemplos mais comumente utilizados são: a eletrólise da água para produção de hidrogênio, a da salmoura para produção de cloro-soda, a da acrilonitrila para produção de adiponitrila (um intermediário na produção do Nylon 66), o processamento e acabamento de metais, o tratamento de águas e efluentes, etc.

Particularmente, para a produção de cloro-soda através da eletrólise de salmoura, existem três tipos de processos: de mercúrio, membrana e diafragma.

A seguir serão discutidos, resumidamente, cada processo e o motivo que levou algumas indústrias a substituírem suas unidades por outras mais modernas, bem como as tecnologias novas utilizadas para produção do cloro, como por exemplo, o eletrodo de difusão gasosa, EDG.

1.2.1 - Processo 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 uma lâmina de mercúrio metálico (leito de mercúrio da célula), em que o íon sódio, proveniente da salmoura, reage (e reduz) com o cátodo de mercúrio para formar uma amalgama de mercúrio e sódio, Na(Hg), que conseqüentemente, não se mistura com o cloro dissolvido no eletrólito

(Figura 3 e Esquema 1). O tratamento do amalgama 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, H₂, 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 desenvolvimento tecnológico, estes foram substituídos por eletrodos mais vantajosos, o ADE, Ânodo Dimensionalmente Estável [Trasatti, 2000].

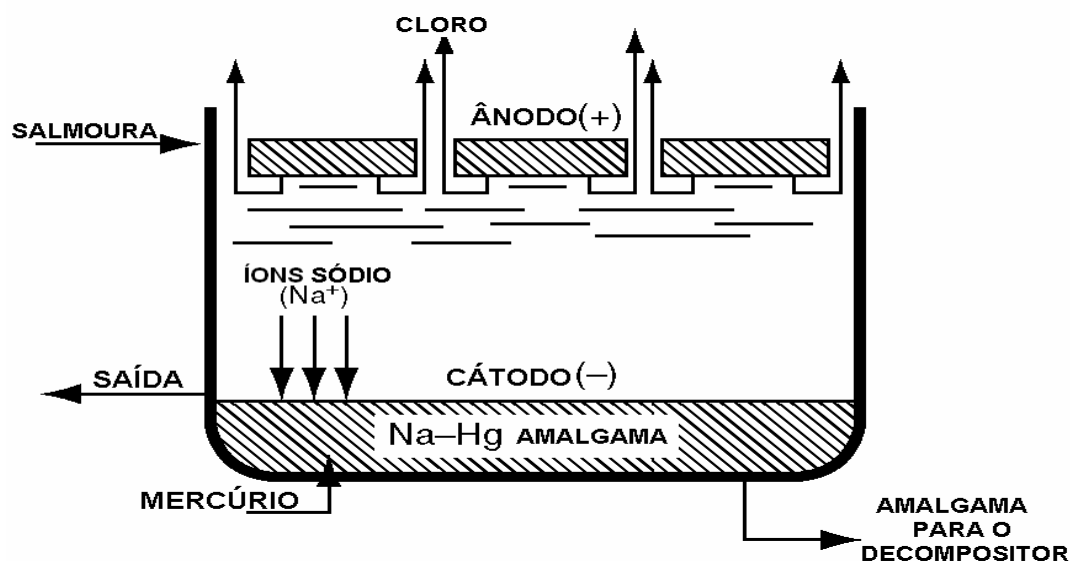
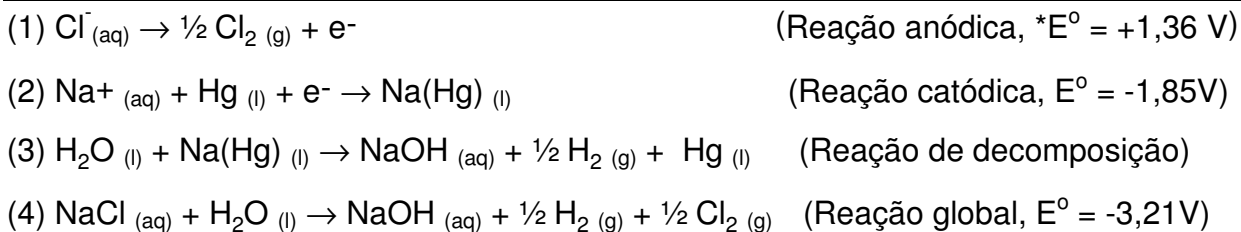


Figura 3. Modelo representativo da célula de mercúrio [Adaptado de Curlin *et alii*, 1991].

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



*Potencial padrão de eletrodo.

O processo de mercúrio proporciona uma série de vantagens, tais como a pureza que a solução de hidróxido de sódio apresenta e a não necessidade de consumo de vapor para elevar a concentração de soda para 50% (m/m).

Desde o primeiro impacto ambiental de repercussão mundial que expôs o risco eminente do mercúrio ocorrido por volta de 1953 na Baía de Minamata, sudoeste do Japão, o governo de vários países e principalmente do Japão tomaram medidas para regulamentação do mercúrio no ambiente [Micaroni *et alii*, 2000]. Estas medidas, a partir da década de 80, contribuíram para substituição das células de mercúrio por outras, como por exemplo, diafragma e membrana. No entanto, tal contaminação ocorrida na Baía de Minamata não foi proveniente da indústria de cloro-soda e sim por meio de uma planta da Chisso Corporation que obtinha durante seu processo o metilmercúrio como subproduto na síntese do acetaldeído [Bisinote e Jardim, 2004].

Mesmo no Brasil, a repercussão destes males do mercúrio já implicou na imposição de legislação restritiva, como no caso do Rio de Janeiro, em que a Lei 2436/95, de 20 de setembro de 1995, proíbe a implantação ou ampliação de indústrias produtoras de cloro e soda com células de mercúrio e células de diafragma.

1.2.2 - Processo de Diafragma

A indústria de cloro-soda BRASKEM (antiga Salgema e OPP/Trikem), localizada em Maceió-AL, emprega a tecnologia de separador por diafragma para fabricação de cloro-soda.

O separador utilizado para a produção de cloro - soda entre o ânodo (ADE) e o cátodo (aço – carbono SAE1020), é um diafragma, mistura de amianto, fibras longas e curtas (0,1 a 5,0 mm), e polímero de fluorcarbono em fibras [Eltech, 1995].

A salmoura de alimentação, solução de cloreto de sódio saturado de 300-320 g L⁻¹ é admitida na célula eletroquímica através do compartimento anódico, com a temperatura em torno de 70 °C.

A soda cáustica é produzida no compartimento catódico. A concentração da soda cáustica está em torno de 12% (m/m), 15-18% (m/m) de cloreto de sódio e 0,5-0,6 % (m/m) de clorato de sódio, entre outros contaminantes em menor concentração, que

gera a mistura denominada “licor de célula”. Caso a concentração de soda ultrapasse os 12% (m/m), proporcionaria a migração dos íons hidroxila do compartimento catódico para o anódico de forma mais intensa, efeito este denominado “back migration”, levando há uma alcalinização do anólito. Esta alcalinização provocaria reações paralelas e indesejáveis, como por exemplo, a formação de mais clorato, que levaria a perda de eficiência no processo de fabricação de cloro-soda e contaminação do licor de célula.

Para que essa soda seja comercializada é preciso passar por um processo de evaporação e ultracentrifugação para atingir uma concentração de 50% (m/m) e apenas 1% (m/m) cloreto de sódio [Manual - Hooker]. A Figura 4 mostra o modelo representativo do processo de fabricação de cloro-soda por células de separador por diafragma seguido de suas respectivas reações (Esquema 2).

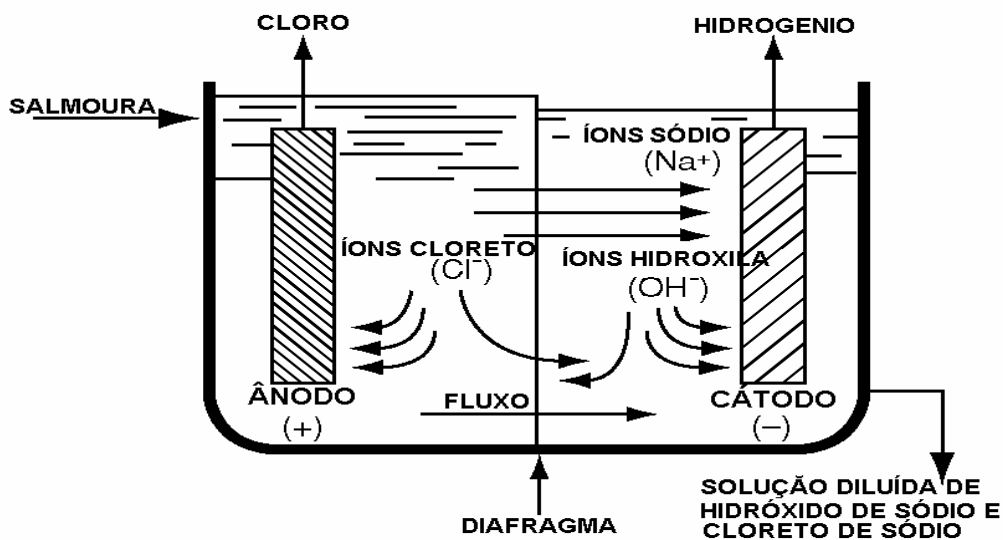
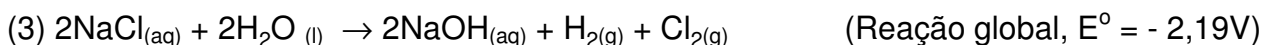


Figura 4. Modelo representativo da célula de separador por diafragma [Adaptado de Curlin *et alii*, 1991].

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



*Potencial padrão de eletrodo.

As desvantagens que o processo de diafragma apresenta são: menor tempo de vida do separador de amianto, resistência e a não seletividade por parte do separador empregado, permitindo produzir a soda cáustica com elevados teores de cloreto de sódio, o que requer etapas de purificação que, conseqüentemente, acarreta custos adicionais para as indústrias que utilizam este processo.

1.2.3 – Processo de Membrana

As células de separador por membrana tiveram seus processos iniciados nos anos 70 com utilização de uma membrana de perfluorsulfonato, Nafion[®], da Du Pont [Ullmann's, 1986]. Particularmente no Japão, houve progresso no desenvolvimento de processo de membrana, motivado pelas medidas adotadas pelo governo, devido ao episódio de contaminação da Baía de Minamata.

A célula de membrana é muito semelhante à célula de diafragma, e usualmente apresenta uma configuração do tipo filtro prensa. A configuração da célula pode ser do tipo monopolar ou bipolar e os eletrodos são metais expandidos para facilitar o escoamento dos gases produzidos.

Os eletrodos utilizados no compartimento catódico são formados por um depósito rugoso de metais nobres sobre um substrato de níquel expandido ou eletrodos a base de ferro [Ullmann's, 1986]. Já o material anódico é constituído de um ADE. Tal ânodo é formado pela deposição de óxido de rutênio misturado com pequenas quantidades de um óxido de metal de transição. Esta mistura é então depositada no substrato de titânio expandido. A Figura 5 mostra o modelo representativo do processo de fabricação de

cloro-soda por células de separador por membrana seguido de suas respectivas reações no Esquema 3.

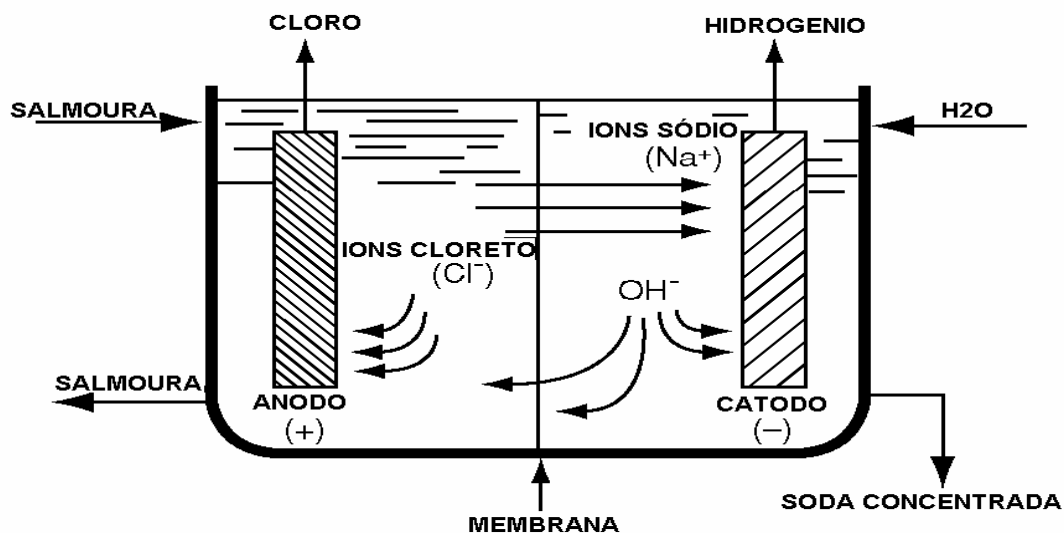
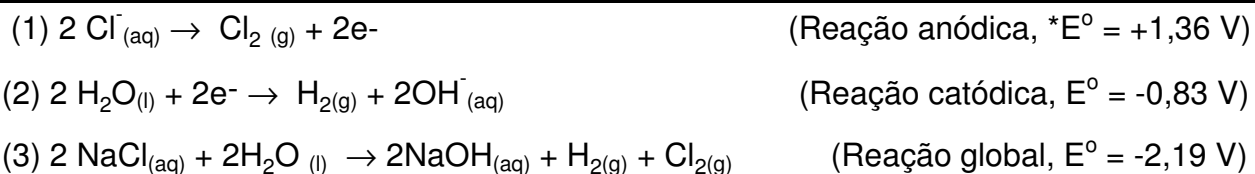


Figura 5. Modelo representativo da célula de separador por membrana [Adaptado de Curlin *et alii*, 1991].

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



*Potencial padrão de eletrodo.

Os produtos formados nos compartimento catódico e anódico são separados por uma membrana de troca catiônica que, devido sua seletividade, permite a passagem dos íons sódio provenientes da salmoura, por outro lado, diminui a passagem dos íons cloreto, motivo pelo qual deixa a soda mais pura e com uma concentração entre 32 e 35 % (m/m). A membrana atualmente empregada é composta por duas camadas de polímero perfluorado contendo grupos ácidos, que de um lado são: ácido carboxílico e do outro ácido sulfônico.

1.2.4 - Comparação dos Processos

Os três processos de fabricação de cloro-soda, resumidamente, podem ser comparados a respeito da qualidade do cloro e da soda produzida, os investimentos de capital, e os custos operacionais [Ullmann's, 1986]. A Tabela I mostra as vantagens e desvantagens entre os processos empregados para a produção de cloro-soda.

Tabela I. Vantagens e desvantagens dos três processos utilizados para a produção de cloro-soda [Ullmann's, 1986].

PROCESSO	VANTAGENS	DESvantagens
MERCÚRIO	<ul style="list-style-type: none">- Obtém soda a 50% diretamente da célula;- Cloro e hidrogênio de alta pureza;- Processo simplificado de purificação da salmoura.	<ul style="list-style-type: none">- Uso de mercúrio;- Custos com operação de célula;- Custos com proteção ambiental.
DIAFRAGMA	<ul style="list-style-type: none">- Uso de salmoura de minas subterrâneas;- Baixo consumo de energia elétrica.	<ul style="list-style-type: none">- Uso de amianto;- Alto consumo de vapor para concentração da soda cáustica;- Baixa pureza e qualidade do cloro e soda cáustica;
MEMBRANA	<ul style="list-style-type: none">- Soda cáustica com alta pureza;- Avanços tecnológicos constantes.	<ul style="list-style-type: none">- Salmoura de pureza alta;- Alto teor de oxigênio no cloro produzido;- Alto custo das membranas.

Um levantamento realizado pela Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados, [Abiclor, 2004] mostra que a produção de soda cáustica no Brasil, correspondente a 72% é industrializada pelo processo de diafragma. Este percentual indicam que esforços para otimização das células de diafragmas ainda serão necessários nas próximas décadas [Andrade, 2004]. A Figura 5 compara os três processos empregados para produção de cloro e soda cáustica no Brasil.

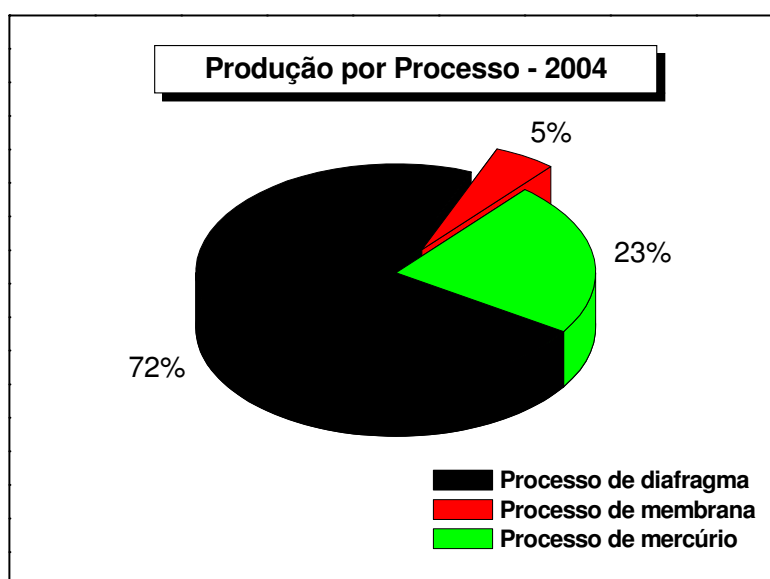


Figura 5. Comparação entre as tecnologias empregadas para produção de cloro-soda no Brasil [adaptada de Abiclor, 2004].

1.2.5 – Processo Novo Baseado em Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

É crescente o avanço tecnológico no sentido de desenvolver sistemas que possam reduzir o consumo energético por parte das indústrias detentoras da tecnologia de produção de cloro ou soda.

A Uhdenora (fusão dos grupos Uhde da Alemanha e De Nora da Itália, ambos atuando no campo de eletrólises) engajou-se por vários anos no estudo de processos novos baseado em eletrodos de difusão gasosa [Corti e Borghesi, 2002]. As aplicações

industriais do EDG, que estão sendo desenvolvidas de forma cooperativa com a Bayer, têm seguido duas direções:

- (1) – destinado a eletrólises de soluções de HCl;
- (2) – a eletrólises de soluções de NaCl.

Independente das aplicações, ambas utilizam o cátodo despolarizado de oxigênio (CDO) e são similares em princípio. Com a utilização do CDO as reações anódicas permanecem as mesmas como nos processos tradicionais de eletrólises (diafragma - para eletrólises do HCl e membrana - para eletrólises do NaCl), enquanto as reações catódicas são modificadas para posicioná-los em níveis termodinâmicos favoráveis. Os resultados são baixa voltagem da célula e redução no consumo energético da ordem de 700 kWh/t de Cl₂.

Algumas plantas industriais existentes no mundo (Alemanha, China, por exemplo) recuperam cloro por meio da eletrólise de ácido clorídrico, utilizando-se de separador por diafragma (PVC – policloreto de vinila ou PVDF – polifluoreto de vinilideno) [Corti e Borghesi, 2002]. Essas células utilizam um eletrodo de grafite tanto no compartimento anódico como no catódico. No compartimento anódico a concentração de HCl chega próximo de 21% (m/m). Neste compartimento ocorre a oxidação dos íons cloreto formando o gás cloro e no cátodo ocorre a redução dos íons hidrogênio (proveniente da migração do compartimento anódico para o catódico, Figura 6).

As reações anódicas são as mesmas, independente da célula utilizar ou não o CDO, conforme Esquema 4. Por outro lado, no compartimento catódico as reações são bastante diferentes. Com o CDO, o compartimento catódico é alimentado com oxigênio em vez de ácido clorídrico. O potencial de cada reação anódica está em torno de 1,36 V. No entanto, a reação que ocorre no compartimento catódico produzindo hidrogênio, apresenta um potencial em torno de 0,0 V, haja visto, a reação catódica em que é utilizado o CDO para formar água, o potencial está em torno de 1,23 V. A Figura 6b apresenta a diferença entre as reações catódicas, que está em torno de 1,0 V em favor do CDO. A Figura 6 mostra o modelo representativo da célula eletrolítica para a produção de cloro a partir do ácido clorídrico.

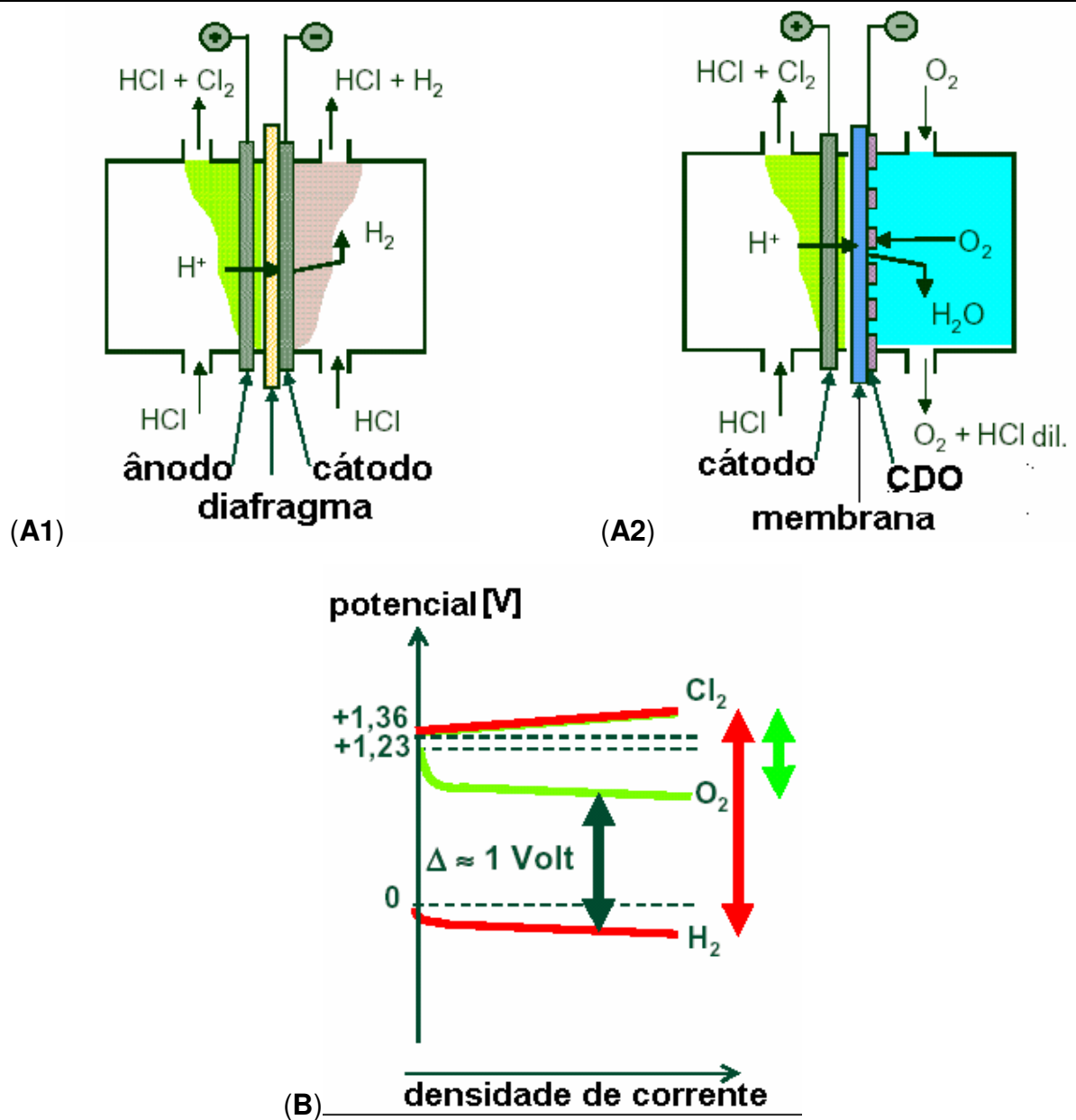


Figura 6. (A1 e A2) Modelo representativo da célula eletrolítica para a produção de cloro a partir do ácido clorídrico e suas respectivas reações, (B) diferença entre as reações catódicas com e sem a presença do CDO [Adaptado de Corti e Borghesi, 2002].

Esquema 4. Etapas reacionais para célula de diafragma com e sem o CDO.

(A1) sem o CDO	(A2) com o CDO
(1) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (reação anódica)	(1) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (reação anódica)
(2) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (reação catódica)	(2) $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (reação catódica)
(3) $2\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ (reação global)	(3) $2\text{HCl}_{(\text{aq})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (reação global)

Os eletrodos de EDG têm outras aplicações importantes no campo da eletrólise de sais (NaCl e KCl, por exemplo) [Kohnke e Helmke, 2004]. O desenvolvimento desta tecnologia está em estágio avançado e poderá entrar no mercado nos próximos anos. A Figura 7 mostra a diferença dos potenciais das células com e sem CDO para eletrólise de solução de sais.

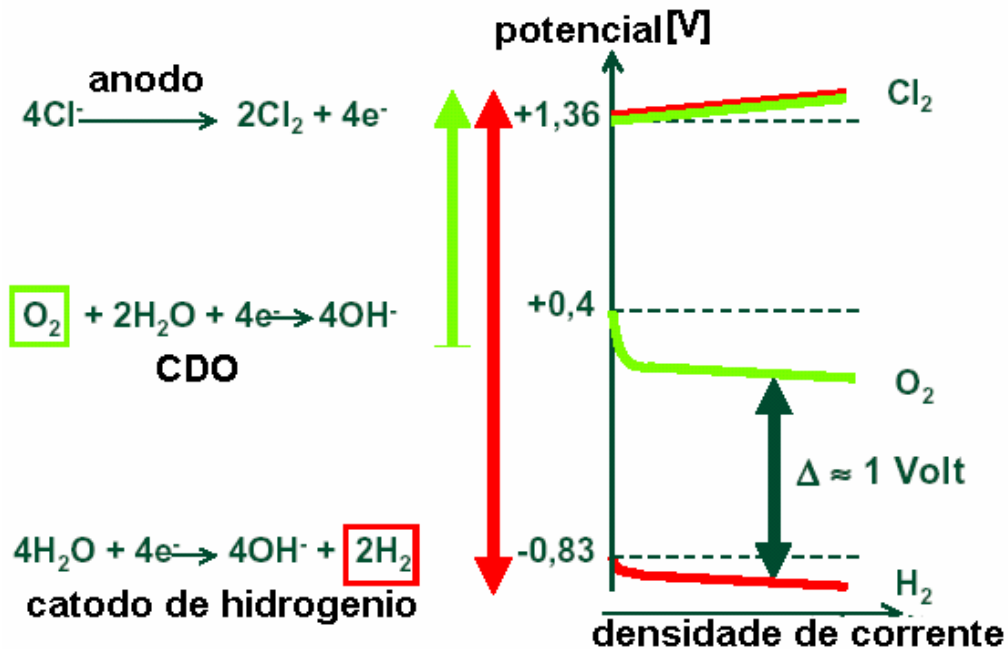


Figura 7. Diferença entre os potenciais de redução de O₂ (CDO) e H₂ para eletrólises de soluções de sais [adaptado de Corti e Borghesi, 2002].

1.3 - OTIMIZAÇÃO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS

A grande contribuição adicional na utilização de plantas de diafragma é o custo maior envolvido na mudança deste processo para membrana ou eletrodo de difusão gasosa. Existem outras possibilidades para tornar o processo de diafragma mais eficiente sem mudança na planta: otimização do elemento catódico.

A esta, pode envolver a otimização da geometria para reduzir a queda ôhmica e efeitos de bolhas ou ainda, buscar um aumento na eficiência eletrocatalítica na composição do metal ou somente modificação de sua superfície.

1.3.1 - Cátodos

Dependendo do processo empregado para a produção de cloro/soda, os cátodos utilizados podem ser formados por uma camada de níquel, para o processo de membrana ou ligas baseadas em ferro, como o aço carbono SAE1020, para o processo de diafragma.

As ligas baseadas em ferro apresentam sobrepotenciais consideráveis de produção de hidrogênio e boa estabilidade de operação. Por outro lado, as dificuldades encontradas são devidas à presença de soluções concentradas de hidróxido a altas temperaturas e baixa resistência à propagação da corrosão, que levará a um menor tempo de vida útil do material eletródico encarecendo assim, o custo total de produção.

Várias tentativas têm sido realizadas para desenvolver materiais eletródicos mais eficientes e duráveis para a RDH em soluções alcalinas [Tanaka *et alii*, 2001]. A busca por cátodos mais vantajosos que o aço carbono SAE1020 (cátodo), para a produção de H₂, no processo de cloro e soda data de mais de 30 anos. Vários artigos trazem novas possibilidades para o desprendimento de hidrogênio sobre co-depósitos metálicos [Giz *et alii*, 2000], superfícies amorfas [Han *et alii*, 2004] ou ligas especiais [Rosalbino *et alii*, 2003], incluindo neles o níquel como catalisador.

É crescente o estudo de níquel e suas ligas devido às diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, nos processos de fabricação de cloro/soda, que tem como reação principal a RDH.

Brown e outros [1982] estudaram os aspectos cinéticos na região de RDH sobre cátodos de aço carbono e níquel, em soluções concentradas de NaOH, a 85 °C. Os autores verificaram que a resposta cinética sobre o aço carbono é dependente da preparação da superfície rugosa, em comparação a superfície polida, e enfatizaram as vantagens dos cátodos de níquel sobre o cátodo de aço carbono.

A preparação e degradação de metais de transição para RDH em soluções alcalinas em altas temperaturas foram discutidas por Brown e outros [1984]. Segundo Brown, um bom material eletrocatalítico tem sido encontrado através de uma mistura de material binário composto por Ni, Co ou Fe com Mo, W ou V. O potencial mais vantajoso foi obtido pela combinação de Ni-Mo, com sobrepotencial de 100 mV, no entanto, esta mistura apresenta estabilidade em densidade de corrente de 200 mA cm⁻².

Baixos sobrepotenciais e altas densidades de correntes foram encontrados para estruturas eletrodepositadas de substratos de Ni-S [Giz *et alii*, 1993; Angelo e Lasia, 1995], Ni-Zn e Ni-Co-Zn [Giz *et alii*, 1992 (a) e (b)]. Estas superfícies apresentaram grande área efetiva e baixos coeficientes de Tafel.

Castro e outros [1996] verificaram que eletrodos eletrodepositados de Ni/NiMoS₂ têm mostrado boa atividade eletrocatalítica para a RDH, bem como uma estabilidade operacional satisfatória por longo período de tempo. Esse estudo foi realizado em uma solução de 6,0 mol L⁻¹ KOH a 25 °C.

Novos cátodos foram desenvolvidos com estruturas de multicamadas com depósitos de Mo em níquel (Ni-Mo) [Hu *et alii*, 1997a e 1997b]. Os estudos sobre esses cátodos mostraram excelente durabilidade e estabilidade sobre eletrólise contínua por mais de duas semanas. Por outro lado, tais cátodos não mostraram propriedades eletrocatalíticas vantajosas.

A RDH foi investigada em eletrodepósitos de Ni-Mn-Fe em solução concentrada de 30% (m/m) KOH a 30 °C [Stephen *et alii*, 1999]. Os autores verificaram que esses co-depósitos mostraram excelente atividade eletrocatalítica e que os parâmetros cinéticos dos revestimentos são influenciados pela composição, considerando a morfologia como determinante na eficiência eletrocatalítica.

Tanaka e outros [2000] estudaram cátodos de Ni-Raney preparados a partir de pó de alumínio e pó de estanho por tratamento à quente. As curvas de polarização para a

RDH foram estudadas em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH a 30 °C. Os autores verificaram que esses materiais apresentaram propriedades catalíticas melhores de que a liga de Ni, com os coeficientes de Tafel diminuindo de 120 mV para 70 mV dec⁻¹.

Crnkovic e outros [2004] verificaram o comportamento de ligas co-depositadas, Ni-Fe-Mo e Ni-Fe-Mo-(Zn), tendo como substrato o aço carbono, em solução alcalina 28% (m/m) KOH em várias temperaturas. Esses materiais apresentaram baixos sobrepotenciais para RDH. No entanto, em eletrólises por longo período de tempo a 135 mA cm⁻², essas ligas sofreram degradações consideráveis de superfície. Por outro lado, depois de 440 h de eletrólise o sobrepotencial ficou estabilizado em 157 mV, um valor satisfatório para aplicações industriais.

A caracterização desses materiais eletródicos utilizados como cátodos só foi possível devido ao entendimento do aspecto mecanístico da reação de desprendimento de hidrogênio. A seguir, será abordado sucintamente, o mecanismo principal aceito para a RDH.

1.3.2 - Aspecto Mecanístico

O estudo de mecanismos eletroquímicos envolve fenômenos químicos associados à separação de cargas. Esta leva à transferência de carga, que pode ocorrer homoganeamente em solução ou heterogeneamente na superfície do eletrodo.

Considerando o caso de uma oxidação ou redução na superfície do eletrodo, sem transformações químicas acopladas,



O processo global pode ser esquematizado com as seguintes etapas [Brett e Brett, 1996; Bard e Faulkner, 2001, Skoog *et alii*, 2002; Gonzalez e Ticianelli, 2005]:

- (i) inicialmente, o processo de transporte de espécie (O_∞) do seio da solução para a interface eletrodo/solução em 10⁻² - 10⁰ s;
- (ii) rearranjo da atmosfera iônica com um tempo de 10⁻⁸ s aproximadamente;
- (iii) reorientação dos dipolos do solvente em 10⁻¹¹ s ;
- (iv) alterações nas distâncias entre o íon central e os ligantes em 10⁻¹⁴ s;

- (v) a espécie ganha/perde elétrons (transferência de elétrons) com a formação do produto em 10^{-16} s (Red) e, finalmente,
- (vi) o processo de transporte do produto na interface para o seio da solução, ou seja, relaxação no sentido inverso.

A Figura 8 mostra o esquema da transferência de elétrons na interface eletrodo/solução, para reações sendo que não há transformações químicas.

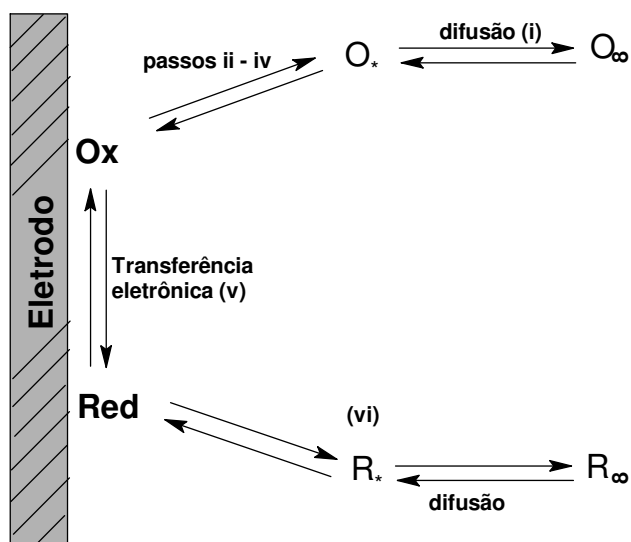


Figura 8. Transferência de elétrons na interface eletrodo-solução [Adaptado de Brett e Brett, 1996 e Skoog *et alii*, 2002].

A reação de desprendimento de hidrogênio é uma das reações eletroquímicas mais estudadas frequentemente, pois envolve um número limitado de etapas reacionais, com apenas um intermediário envolvido [Krstajić *et alii*, 2001].

Uma seqüência clássica para a RDH em soluções alcalinas é amplamente aceita, para uma série de materiais metálicos eletródicos [Machado e Avaca, 1994; Machado *et alii*, 1994; Divisek e Schmitz, 1994]. Em geral, o mecanismo usualmente proposto é do tipo Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel e consiste em três etapas reacionais [Bard, 2001].

A primeira etapa é uma eletro-redução de moléculas de água produzindo íons hidroxila e átomos de hidrogênio adsorvido na superfície do metal (M), chamada de reação de Volmer (i).

Após etapa de Volmer, segue-se a reação de Heyrovsky (transferência de elétrons, passo ii), onde moléculas de água reagem com hidrogênio previamente adsorvido (H_{ads}) sobre a superfície do eletrodo dando a formação de H_2 .

Alternativamente, à etapa de Heyrovsky, os átomos de hidrogênio previamente adsorvidos (espécies próximas) combinam-se formando H_2 , sem participação de água, através da etapa de Tafel (iii).

Assim, o mecanismo genérico de formação de H_2 sobre os materiais metálicos, pode ser organizado como mostra o Esquema 5.

Esquema 5. Etapas reacionais para RDH em solução alcalina [Krstajić *et alii*, 2001].



Os aspectos teóricos do mecanismo Tafel e Heyrovsky e a dependência do grau de cobertura de hidrogênio adsorvido com o sobrepotencial foram tratados por Chialvo e Chialvo [1999], que analisam o mecanismo cinético sobre RDH quanto às condições de adsorção Frumkin.

Um estudo específico para RDH sobre eletrodos policristalinos de níquel foi realizado por Lasia e Rami [1990], via potencial de circuito aberto e métodos de impedância, onde mecanismo de Volmer-Heyrovsky foi proposto como predominante.

Krstajić e outros [2001] estudaram o mecanismo e a cinética da RDH em eletrodos de níquel em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores encontraram que as combinações da voltametria clássica de estado estacionário e espectroscopia de impedância ajudaram à elucidação dos dilemas a cerca das principais etapas de Heyrovsky e Tafel no mecanismo das reações. Verificou-se que as constantes de velocidades parciais calculadas para essas duas etapas mostraram que a velocidade da RDH é controlada pela etapa de Heyrovsky.

1.3.2 – Ânodos

Os eletrodos de grafite, de 1913 até 1970, foram muito utilizados para produção de cloro-soda, vinculados ao processo de mercúrio [Ullmann's, 1986]. Embora, houvesse muitas características vantajosas, como baixo custo, boa atividade eletrocatalítica e facilidade de preparo, por outro lado, o baixo tempo de operação causado por desgaste no material e a contaminação dos produtos formados, levaram ao desenvolvimento de eletrodos mais eficientes, tais como os ânodos dimensionalmente estáveis, ADEs (dimensionally stable anodes, DSA®).

O surgimento dos ADEs possibilitou desenvolver novos processos e geometria desses eletrodos [Beer, 1970]. A otimização da geometria desses eletrodos pôde permitir a melhoria do fluxo de solução e corrente, fatores que implicam na redução do custo total de energia, devido à supressão de efeitos como queda ôhmica. As razões que contribuíram para o sucesso industrial dos ADEs, bem como o desenvolvimento crescente de pesquisas fundamentais nesse campo, foi descrito por Trasatti [Trasatti, 2000]. A Tabela II permite a comparação dos eletrodos de grafite e ADE operando em células de mercúrio.

Tabela II. Comparação entre ânodos de ADE e grafite em uma célula de mercúrio a 10,0 kA m⁻² [Adaptado de De Nora -1970].

ELEMENTO	GRAFITE	ADE
Potencial anódico/ V	1,47	1,37
Potencial catódico / V	-1,85	-1,85
Queda ôhmica e efeito de bolhas / V	1,50	0,53
Consumo total / kWh ton ⁻¹	3910	3040

De acordo com a Tabela II, o ADE apresenta diversas vantagens em relação ao ânodo de grafite em células de mercúrio. Algumas dessas vantagens são encontradas no potencial anódico, apresentando uma diferença de 100 mV e uma notável diferença na queda ôhmica e efeito de bolhas de 970 mV em favor do ADE. Tal favorecimento é devido à forma geométrica do material eletródico, facilitando o desprendimento de

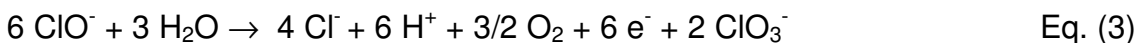
bolhas e distribuição de fluxo. Neste sentido, pode-se afirmar que os eletrodos de ADE são o que há de mais inovador em eletrodos para aplicações na indústria de cloro-soda.

Apesar do cátodo e ânodo serem os elementos que mais contribuem para a voltagem total de célula, Tabela II, estudos recentes visam a necessidade de geometrias novas para as células, que possam minimizar os efeitos causados pela queda ôhmica, por uma questão de linhas de fluxo de corrente e hidrodinâmica da célula.

1.4 - REAÇÕES PARALELAS E FORMAÇÃO DE CLORATO

O processo de diafragma como descrito anteriormente não apresenta eficiência máxima, face ao problema causado por instabilidade na camada do amianto, que acaba por permitir misturas de católito e anólito gerando assim, reações paralelas e indesejáveis.

Os íons hidroxila migram para o compartimento anódico, devido a seletividade baixa do separador ou a sobreconcentração destes no compartimento catódico, surge assim o fenômeno do *back migration*. Este efeito pode resultar na diminuição da eficiência elétrica, produzindo algumas reações secundárias. A mais importante delas envolve a formação de hipoclorito, Eq.(1), clorato – formação química, Eq.(2), clorato – formação eletroquímica, Eq.(3), e oxidação de íons hidroxila sobre o ânodo, Eq.(4).



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 *back migration*, 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. Resumidamente, podem ser indicados três fatores que atuam no controle de migração dos íons hidroxila para o ânodo:

i) Controle da concentração de íons hidroxila no compartimento catódico. Quanto mais alta for sua concentração maior será o gradiente de concentração no diafragma que provocará a passagem pelo separador. A consequência é o desperdício de eletricidade para consumir hidroxilas recentemente geradas.

ii) O fluxo de salmoura pelo diafragma pode ser mantido constante. Ao se reduzir o fluxo, pode haver sérios danos provocados pela alcalinização extrema da região anódica, que propicia a geração de íons clorato. Tais condições podem favorecer a reação descrita na Eq.(1).

iii) A qualidade da deposição de asbesto na formação do diafragma sobre o cátodo deve ser observada. Este procedimento evita o surgimento de irregularidades na espessura desta camada de depósito, para que não cause migração preferencial de hidroxilas.

O perfeito equilíbrio dos três fatores descritos acima é muito importante para aumentar o desempenho e a eficiência da célula eletrolítica.

1.4.1 - Aspectos Relacionados ao Clorato

Historicamente, o clorato de sódio, foi largamente utilizado como um potente agente herbicida, pois seus efeitos permanecem por algum tempo e inibe o crescimento de ervas daninhas pelo período de uma safra [Crafts e Robins, 1962]. Outras aplicabilidades observadas para o clorato têm sido na fabricação de fogos de artifício, fósforos de segurança [Lee, 2004] e também na produção de dióxido de cloro para branqueamento de celulose e, portanto, usado pelas fábricas que produzem celulose branqueada para exportação e/ou fabricação de papel [Celulose-on line, 2005]. O clorato sólido deve ser manuseado com cuidado, pois pode explodir durante a moagem,

por meio de aquecimento ou em contato com substâncias facilmente oxidadas, como por exemplo, os materiais orgânicos e o enxofre [Cetesb, 2005].

Embora o clorato de sódio tenha vasta aplicação em diversos campos, como descrito acima, sua produção indesejada nas células de diafragma acarreta vários prejuízos, como a ineficiência do processo de produção de cloro-soda.

O clorato causa corrosão nos tubos e vasos em altas temperaturas, sendo indesejável para produtores e consumidores. A concentração de clorato no licor ou na produção final de soda cáustica é um fator determinante no preço. Os problemas de corrosão causados pelo clorato aliados aos efeitos da *back migration* permitem chamá-lo de “vilão” na produção de cloro-soda pelo processo de diafragma. Neste contexto, estudos que possam eliminar ou suprimir tal contaminante são sempre estimulados. A seguir, são abordadas algumas dessas metodologias.

1.4.2 - Metodologias para Diminuir a Concentração ou Suprimir a Presença do Clorato

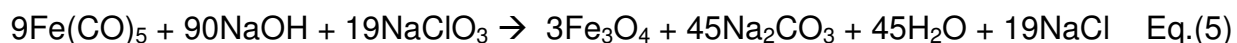
Há várias possibilidades para diminuir a concentração ou evitar a formação de clorato em processos eletroquímicos e também outros para destruir o clorato pós-célula. Alguns deles são listados abaixo:

A – O controle de pH pode ser usado para suprimir reações secundárias, como a formação de hipoclorito e clorato. Gotejamento de solução de HCl, próximo do ânodo, permite que o pH seja mantido suficientemente ácido para favorecer a reação de Cl_2 em vez de desprendimento de O_2 e reduzir a concentração de OH^- , o que inibe a formação de hipoclorito, Eq.(1). Esta inibição ocorre na faixa pH 4,0 a 4,5 [Oxytech, 2005]. Embora com muita eficiência, esse método requer HCl de alta qualidade e dosagem compatível com a produção de Cl_2 . É ainda notado efeito secundário nesse método: o tempo de vida do diafragma é menor [Oxytech, 2005]. Se o método é tecnicamente muito bom, a viabilidade econômica pode minimizar os custos da adição de HCl e interrupção para mudança de diafragma.

B – Um método eficiente para purificar a fase líquida de hidróxido foi proposta pela Dow [Porter e David, 1983], em que recomenda lavar a solução básica com uma coluna de fluxo NH_3 em contra-corrente. Este método é muito eficiente para retirar hidroxilas próximas de saturação, mas não o suficiente para usar com licor ou em presença de cloreto, devido à formação de cloreto de amônio. Este método também sugere a construção de uma nova “filial” de planta como o estágio final.

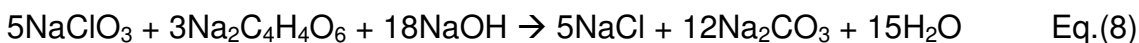
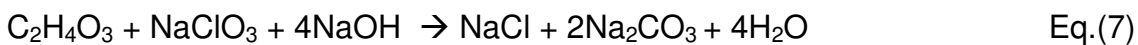
C – Benezra e Hill [1977] propuseram que a adição de sal de Ni^{2+} na salmoura de alimentação pode suprimir a formação de clorato, formando um filme de hidróxido de níquel. Este filme acomoda-se para formar um depósito uniforme sobre o diafragma sendo responsável pela redução catalítica de ClO^- que precede a formação de ClO_3^- . O filme é depositado até $4\text{-}10 \text{ mg m}^{-2}$ (de diafragma) para suprimir o clorato de 0,80 a 0,40 % em $140,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaOH. Romine e Curlin [1989] estudaram este método e fizeram várias restrições para adição de níquel. O maior efeito revelado foi que o Ni fez a co-deposição com Mg, e esse pó escuro ou lama migra para os secadores, contaminando o produto principal, hidróxido de sódio.

D – O ferro pentacarbonil é também proposto para destruir o clorato em soda cáustica [Schlaefer *et alii*, 1989]. O autor explica que o clorato presente na soda cáustica é reduzido não somente pelo ferro como também pelo grupo CO coordenado com o ferro. A vantagem do método é a necessidade de uma pequena quantidade de ferro na composição – $0,47 \text{ mol Fe}(\text{CO})_5$ – para reduzir 1 mol de ClO_3^- . Os óxidos de ferro são os principais produtos e se separam em soda cáustica por precipitação. A equação proposta para o processo é a Eq.(5)



E – Hidroxicarboxilatos foram propostos para reduzir clorato em temperaturas acima de $125 \text{ }^\circ\text{C}$ [Cooper *et alii*, 1985], resultando em carbonatos. As reações da Eq.(6) a Eq.(8) revelam a possibilidade de usar citrato, ácido glicólico e tartarato. O principal problema em usar estes componentes é a quantidade total necessária para que ocorra redução acoplada à baixa velocidade de reação, que demanda horas para completar a reação.





Pelo menos dez outros processos são descritos como efetivos para reduzir clorato, mas os mais úteis são a adição de ferro metálico [Augusto *et alii*, 1980] e açúcar [Tilak *et alii*, 1981].

Todas as possibilidades descritas acima têm ambos, aspectos positivos e negativos, mas nenhuma traz efetividade para garantir viabilidade de investimento econômico para mudar o processo industrial. A opção mais viável não tem que unir nenhum custo extra em substâncias químicas para que não seja feita nenhuma mudança expressiva no processo de planta.

Como mostrada em exposições prévias, a presença de clorato é totalmente indesejável devido à contaminação do licor de célula e a perda de eficiência no processo eletrolítico. Observa-se que, depois da formação de clorato no compartimento anódico, sua migração para o lado catódico é inevitável. Os experimentos de bancada, realizados em condições industriais e apresentado em congressos [Lima *et alii*, 2003] revelaram a dependência da RDH em função da concentração de clorato. Por essa razão, para completar os estudos, foi decidido verificar a influência do clorato no compartimento catódico, mais especificamente, na reação de desprendimento de hidrogênio. Inicialmente, os estudos em célula piloto foram acoplados objetivando verificar a influência da concentração de íons hidroxila na produção de clorato.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVO

2.1 – Geral

Este trabalho visa o estudo de formação e efeitos do clorato sobre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) com ênfase para a produção de cloro-soda por processo de diafragma.

2.2 – Específicos

- 1- Avaliar o processo de formação de clorato na célula piloto;
- 2- Verificar o efeito da concentração de clorato de sódio sobre a RDH na célula de bancada;
- 3- Estudar o comportamento eletroquímico do aço carbono SAE1020 e das ligas duplex, SAF2205, SAF2304 e SAF2507 em licor de célula;
- 4- Analisar a interação do clorato na superfície das ligas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

3.1 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS

As técnicas eletroquímicas têm sido usadas para estudar os processos de eletrodos na tentativa de elucidar mecanismos envolvidos [Brett e Brett, 1996]. Os métodos de varredura de potencial são os mais usados, como por exemplo, as técnicas voltamétricas. As técnicas eletroquímicas também são empregadas na indústria; a eletrólise, por exemplo, que pode ser utilizada na produção de determinadas substâncias ou degradação de certos contaminantes, que são gerados após sofrerem oxidações ou reduções no processo.

Para estudar a formação e a influência de íon clorato sobre a RDH, foram utilizadas as técnicas de eletrólise, voltametria de varredura linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em seguida, será discutida, resumidamente, cada técnica, bem como, as condições empregadas para os estudos em célula piloto e célula de bancada.

3.1.1 - Estudos em Célula Piloto

3.1.1.1 – Eletrólise

A técnica de eletrólise foi escolhida inicialmente para estudar a formação de íons clorato em células de diafragma, bem como, verificar a influência da densidade de corrente e concentração de íons hidroxila na formação dos íons clorato.

3.1.1.1.1 - A Técnica

A eletrólise é a técnica eletroquímica que permite a transformação de substâncias por oxidação ou por redução, onde a transferência de elétrons ocorre numa interface eletrodo/solução [Brett e Brett, 1996]. Uma variante da técnica é que as espécies reduzidas/oxidadas na camada eletródica podem transportar a carga para

solução e aí reduzir ou oxidar uma segunda espécie, com regeneração ou não da primeira espécie – esta técnica é conhecida como eletrólise indireta.

3.1.1.1.2 – Metodologia

A célula piloto foi conectada em linha por 10 dias a 240 mA cm^{-2} (densidade de corrente anódica) para ajustar às condições industriais. Depois deste tempo de condicionamento, o fluxo de salmoura foi modificado e deixado constante por 5 dias. Os parâmetros eletroquímicos e de soluções foram obtidos do 3º ao 5º dia, considerando que a célula está condicionada ao novo fluxo de salmoura. O conteúdo de íons hidroxila foi obtido via titulação ácido-base com fenolftaleína como indicador. O total de íons clorato foi obtido via titulação indireta com o íon dicromato, esta determinação é detalhada no item 3.4.1. Este procedimento foi aplicado para cada densidade de corrente 120 e 240 mA cm^{-2} e fluxo de salmoura (para produzir de 12 a 16% (m/m) NaOH). A temperatura de célula foi $70\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$, muito próxima à de uso industrial, que oscila entre 88 e $96 \text{ }^\circ\text{C}$ [Manual - Hooker].

3.1.2 - Estudos em Célula de Bancada

3.1.2.1 - Voltametria de Varredura Linear – VVL

Esta técnica foi selecionada para diagnosticar o comportamento do íon clorato na RDH, bem como, verificar a influência do mesmo nas regiões onde a adsorção de hidrogênio ocorre. Os parâmetros avaliados por meio da VVL foram: o potencial eletroquímico (E) e a densidade de corrente (j), densidade de corrente de troca (j_0) e o coeficiente de Tafel catódico (b_c).

3.1.2.1.1 - A Técnica

A VVL consiste na aplicação de um transiente linear de diferença de potencial contra tempo entre dois eletrodos, o que conduz à ocorrência de reações de oxidação

ou de redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas), e/ou a adsorção de espécies de acordo com o potencial, que resulta numa corrente de caráter capacitivo (carregamento da camada eletródica de forma análoga ao de um capacitor eletrolítico). A principal utilização da VVL tem sido para diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação de espécies presentes em solução e para a análise de cinética de reações. Em voltametria de varredura linear, o deslocamento de potencial é feito numa única direção, desde um potencial inicial (E_i) até um limite E_f (potencial final), Figura 9. A direção da varredura pode ser positiva (oxidação) ou negativa (redução), a velocidade de varredura (deslocamento de potencial por intervalo de tempo) normalmente varia desde alguns milivolts por segundo (mV s^{-1}) até algumas dezenas de milhares de volts por segundo (kV s^{-1}), dependendo da acuidade do equipamento e necessidade do experimentador.

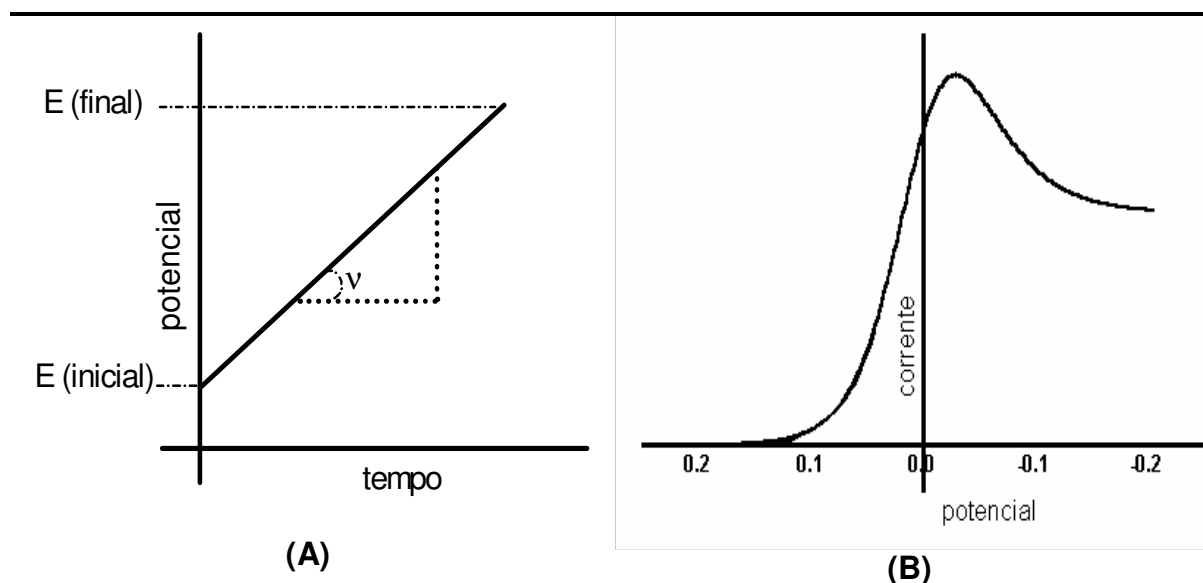


Figura 9. Esquema representativo da técnica de VVL. (A) A velocidade de varredura $v = |dE/dT|$. Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria de varredura linear. (B) Resposta da VVL após variar o potencial com o tempo, onde obtém a corrente como resposta.

Para avaliar o comportamento das ligas estudadas e obter os parâmetros inicialmente citados neste tópico, foram levantadas por meio da VVL as curvas de

polarização e a partir desta os diagramas de Tafel. A seguir, é discutida sucintamente, a obtenção dessa curva, bem como a determinação dos coeficientes de Tafel.

3.1.2.1.1 - Curvas de Polarização e Coeficientes de Tafel

As curvas de polarização consistem em deslocar o potencial do sistema eletroquímico para regiões anódicas e/ou catódicas passando pelo potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto ou ainda potencial de equilíbrio, sempre em baixa velocidade de varredura (situação estacionária ou pseudo-estacionária), com o objetivo de conhecer o comportamento do material estudado frente ao eletrólito, levando em consideração os parâmetros cinéticos, tais como, j_0 , b_c , etc.

Neste sentido, a partir dos experimentos de VVL foi possível obter as curvas de polarização e a partir destas o diagrama de potencial de eletrodo (E) versus log da corrente (i), conhecido como diagrama de Tafel, que é uma poderosa ferramenta para avaliação dos parâmetros cinéticos para os diversos tipos de reações, neste estudo, particularmente, para a RDH. A região de Tafel encontra-se numa pequena região linear da curva de polarização. No diagrama de Tafel, Figura 10, é possível verificar a forma de obtenção dos parâmetros cinéticos, tanto o coeficiente angular de Tafel ($b_c = -2,303RT/\beta F$), como a corrente de troca (i_0), através dos dados de polarização.

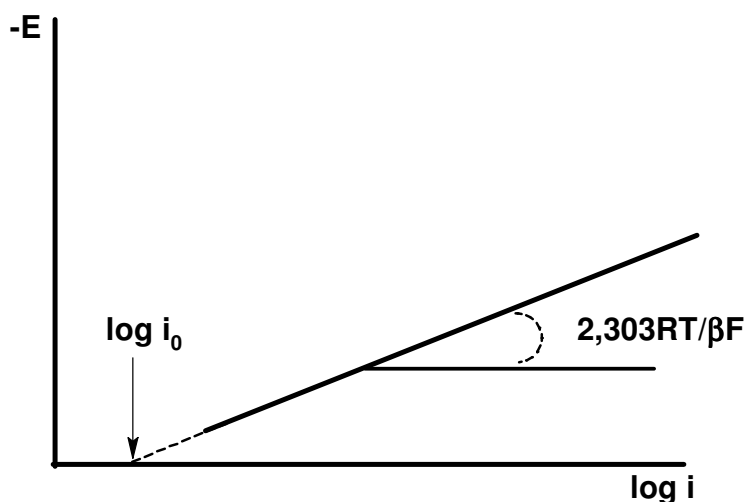


Figura 10. Representação do diagrama de Tafel [Adaptado de Ticianelli e Gonzalez, 2005].

3.1.2.1.2 – Metodologia

Foram preparadas amostras de cátodos via polimento e limpeza no banho com ultra-som. O eletrodo de trabalho foi pré-condicionado por 60 s a $-0,700$ V vs Hg/HgO. Este potencial foi escolhido considerando que esta região não é suficientemente anódica para formar óxidos metálicos e nem catódica o bastante para formar hidretos metálicos nem bolhas de hidrogênio [Salgado *et alii*, 2002]. Depois do pré-condicionamento, a VVL iniciou de $-0,700$ V a $-1,500$ V vs. Hg/HgO, com velocidade de varredura de $5,0$ mV s⁻¹ e o dados de corrente-potencial foram registrados. O eletrodo de trabalho foi polido e pré-condicionado antes de cada experimento de VVL para assegurar a reprodutibilidade de superfície.

3.1.2.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

A justificativa para uso desta técnica é a observância de que a presença de clorato interfere no desprendimento de hidrogênio [Lima *et alii*, 2001]. Neste caminho, optou-se por estudar a interação do íon com a interface eletrodo-solução dos materiais eletródicos avaliados, com ênfase no estudo da cinética dos processos eletroquímicos.

Os parâmetros avaliados da EIE foram: resistência ôhmica (R_{Ω}), resistência à transferência de carga (R_{tc}), capacitância da dupla camada (C_{dc}).

3.1.2.2.1 - A Técnica

A EIE é uma das técnicas eletroquímicas de alto grau de complexidade, derivadas de um método em que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua (VVL, por exemplo), se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência [Wolynec, 2003]. Esta técnica traz diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, tais como:

- 1 - utilização de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do material eletródico;
- 2 - possibilidades de estudar reações de corrosão;
- 3 - tanto a R_{tc} quanto a C_{dc} podem ser determinadas simultaneamente.

O princípio da EIE consiste em aplicar na célula eletroquímica, um potencial alternado de pequena magnitude para uma faixa de frequência ω .

Seja este o potencial alternado $E(t)$ dado por

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq.(9)}$$

e a corrente $i(t)$ dada por

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.(10)}$$

sendo φ a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. Então, pode-se definir a impedância do sistema como

$$Z(\omega) \equiv \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad \text{Eq.(11)}$$

Para os experimentos de EIE, normalmente a resposta é modelada com o uso de circuitos eletrônicos equivalentes. Tais circuitos são utilizados para ajustar as curvas experimentais. A Figura 11 mostra um esquema representativo de um circuito de Randles, o qual representa alguns processos eletroquímicos comuns [Bard e Faulkner, 2001].

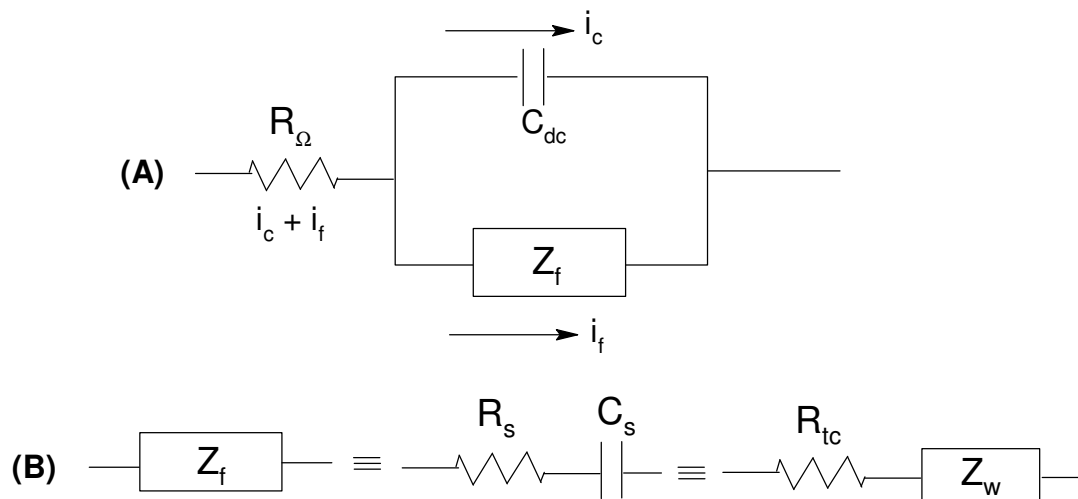


Figura 11. (A) Esquema de um circuito de Randles representando a impedância de uma célula eletroquímica e (B) Subdivisões de Z_f em R_s e C_s , ou em R_{tc} e Z_w [Adaptado de Bard e Faulkner, 2001].

O primeiro elemento do circuito é um resistor, R_{Ω} , o qual representa a resistência ôhmica da solução, e que está em série com o capacitor da dupla camada elétrica, C_{dc} . Este capacitor pode ser considerado como um capacitor verdadeiro, pois representa uma distribuição de cargas, separadas por um dielétrico. De um lado, têm-se as cargas do metal (q_M) e, do outro, as cargas de íons (q_i) no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman (Figura 12).

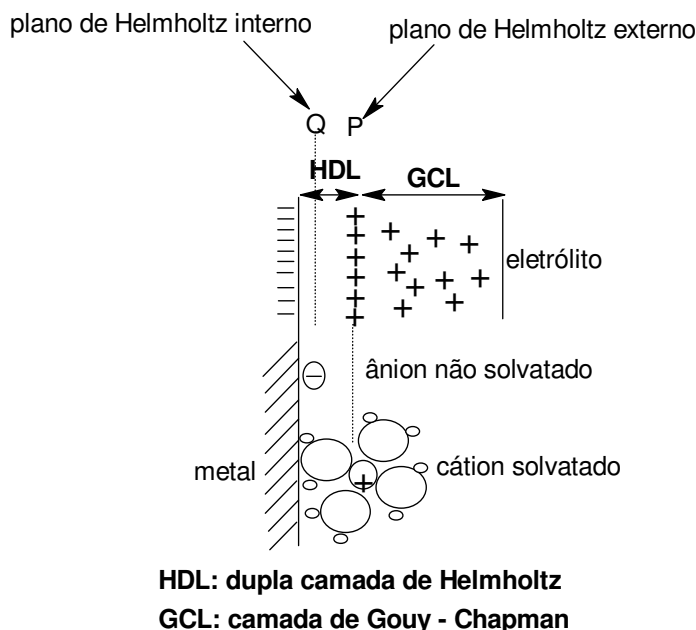


Figura 12. Representação da estrutura da dupla camada elétrica [Adaptada de Wolyneec, 2003].

O dielétrico não é isolante absoluto permitindo assim, uma passagem de corrente elétrica, que é representada por uma impedância faradaica, Z_f , em paralelo com o C_{dc} , que pode apresentar subdivisões como apresentado na Figura 11b.

Uma representação simples é tomar o Z_f como uma série de combinações compreendendo uma resistência, R_s e um pseudo-capacitor, C_s . Uma alternativa é separar uma resistência pura, R_{tc} , resistência à transferência de carga, de uma impedância geral, Z_w , impedância de Warburg, que representa um tipo de resistência à transferência de massa.

Os elementos paralelos são introduzidos porque a corrente total através da interface eletrodo – solução é a soma das contribuições distintas dos processos faradaicos, i_f , e do carregamento da dupla camada, i_c .

A EIE pode ser representada através de um gráfico chamado diagrama de Nyqvist, onde a parte real (Z_{real} que correspondem aos valores de resistência) é colocada no eixo horizontal e a imaginária (Z_{imag} que correspondem aos valores de reatâncias indutiva e capacitiva) no eixo vertical. A curva deste gráfico é formada, portanto, por pontos (Z_{real} , $-Z_{imag}$) para cada valor de frequência. A Figura 13 mostra um

espectro de impedância representando o circuito de Randles. Na região de altas frequências, observam-se os processos controlados pela cinética das reações, enquanto que, para baixas frequências, são observados os processos de transporte de massa (difusão de íons).

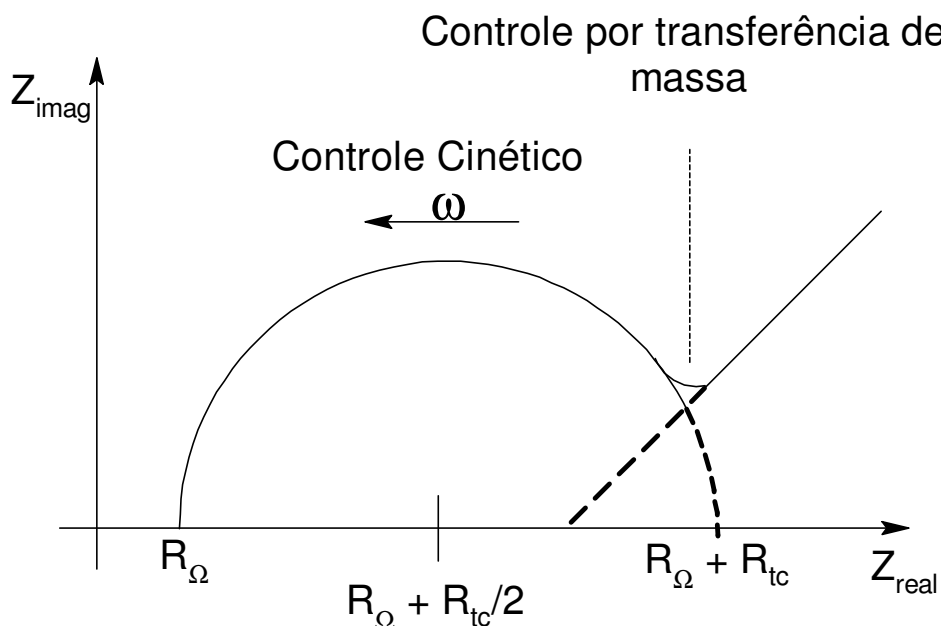


Figura 13. Diagrama de Nyquist de um sistema eletroquímico [adaptada de Brett e Brett, 1996].

3.1.2.2.2 - Metodologia

Inicialmente, para garantir a estabilização da superfície do eletrodo de trabalho foram realizados pré-condicionamentos (-1,300 V vs. Hg/HgO) em intervalos de tempos pré-estabelecidos. Neste sentido, para garantir que todos os experimentos de impedância partissem de uma superfície eletródica uniforme, independente do histórico do eletrodo, optou-se pelo registro do espectro de impedância eletroquímica, com frequência variando de 10^{-1} a 1 KHz, amplitude de 5,0 mV p.p. (pico a pico), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicados sobre o potencial de $-0,600\text{V}$ (E_{dc}).

A seguinte seqüência experimental foi desenvolvida para o registro dos espectros intercalados:

- 1- Pré-condicionamento em -1,300 V por 5 min;
- 2- Obtenção do espectro de Impedância Eletroquímica;
- 3- Obtenção de novo espectro, sem pré-condicionamento, imediata seguido ao anterior;
- 4- Pré-cond. por 5' mais registro de Impedância Eletroquímica;
- 5- Pré-cond. por 10' mais registro de Impedância Eletroquímica;
- 6- Pré-cond. por 15' mais registro de Impedância Eletroquímica;

Garantida a estabilização da superfície do ET, foram obtidos espectros com freqüência variando de 10^{-2} Hz a 1 KHz, amplitude de 5,0 mV p.p., $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicados a $E_{dc} = (-0,6; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2 \text{ e } -1,3)\text{V}$ vs. Hg/HgO, com e sem a presença do clorato.

3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES

Os experimentos de célula piloto foram estudados com solução de salmoura - saturada (320 g L^{-1}), pH ajustado com HCl industrial (30% m/m) de 2,5 para 3,5.

Os estudos de bancada tiveram como principal solução de trabalho o licor de célula, $C_{\text{NaOH}} = 126,0\text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{NaCl}} = 203,0\text{ g L}^{-1}$ e a concentração de NaClO_3 variou entre 0 e $1,98\text{ g L}^{-1}$.

Todos os trabalhos experimentais de bancada foram estudados em solução alcalina, preparados com água de grau Milli-Q[®], NaOH P.A. (Merck ou Vetec), NaCl P.A. (Merck) e NaClO_3 P.A. (Merck).

3.3 – CÉLULAS E ELETRODOS

3.3.1 – Célula Piloto

A célula piloto foi construída para operar sob as mesmas condições como a célula industrial tipo Hooker da Oxytech (EUA). A célula piloto utilizada está

apresentada na Figura 14. O cátodo foi uma chapa perfurada de aço carbono SAE1020. O ânodo de ADE (40 x 80 cm) foi fornecido por DeNora (Sorocaba/São Paulo), $Ti/Ti_{0,66}Ru_{0,34}O_2$. O diafragma foi uma mistura de tamanho médio e longo de fibras de amianto, depositado sob vácuo sobre o cátodo. A temperatura de trabalho de 70 a 90 °C, dependendo da densidade de corrente aplicada. O gás cloro gerado foi neutralizada externamente com uma solução saturada de NaOH em contrafluxo, passado em uma coluna de recheio (2 m x Ø6 cm interno), com esfera em polietileno (Ø1 cm).

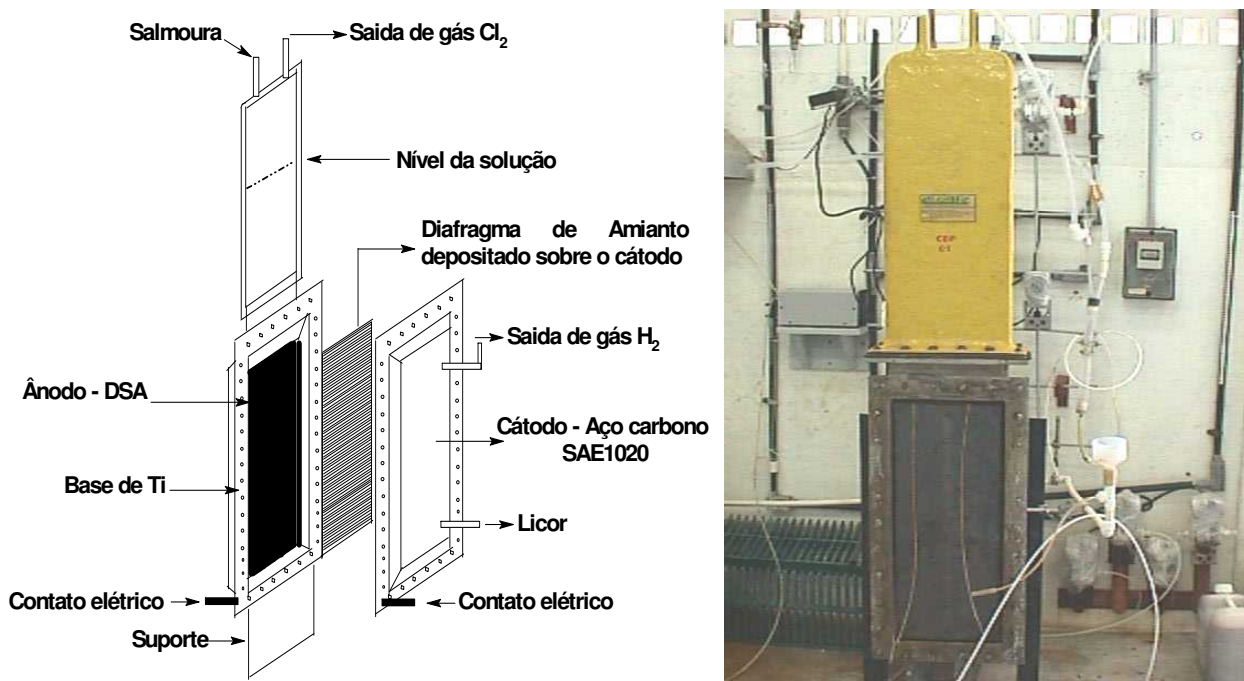


Figura 14. Célula piloto utilizada para estudo da influência do fluxo de salmoura sobre a geração de clorato.

3.3.2 – Célula de Bancada

A célula eletroquímica de trabalho foi construída em vidro pyrex[®], com um único compartimento e capacidade de 250 mL, termostaticada com um banho circulador de água como mostrado na Figura 15. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de $Hg|HgO,OH^-$ adaptado a um capilar de Luggin para minimizar os efeitos de queda ôhmica. Um fio de platina espiralado ($3,0\text{ cm}^2$) foi usado como contra eletrodo

nos estudos de VVL. Alternativamente, nos estudos de impedância, utilizou-se como ânodo uma placa de ADE retangular (1 x 5 cm).

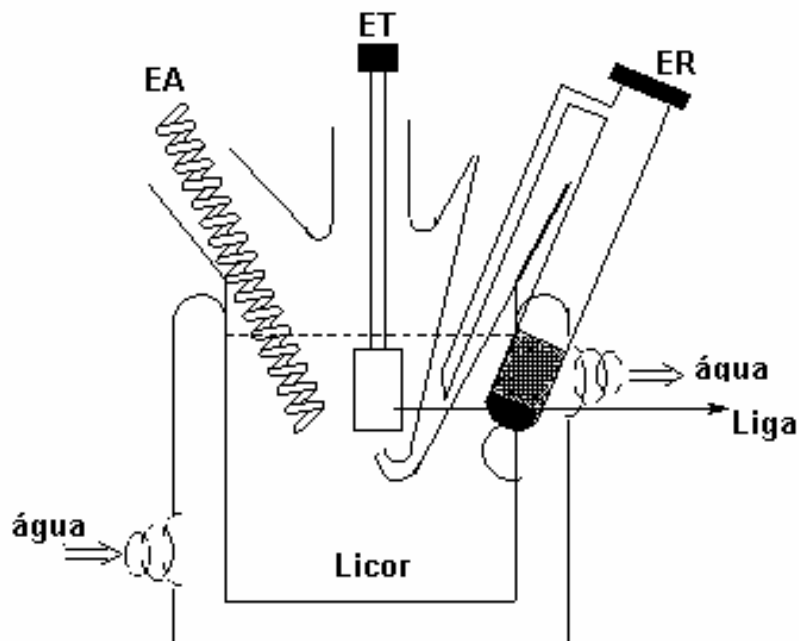


Figura 15. Célula de bancada utilizada para os experimentos VVL e EIE.

3.3.3 – Eletrodos

Os eletrodos foram amostras comerciais de aço carbono ou ligas de níquel. O aço carbono SAE1020 foi obtido de uma célula industrial de cloro da Braskem e as ligas duplex foram doadas gentilmente por Sandvik (São Paulo) e Multialloy (São Paulo). Os eletrodos foram cilindros preparados com 0,7 – 1,9 cm² de área de secção transversal e 2,5 a 3,0 cm de altura. Os eletrodos foram polidos com lixas de 100 a 1200 mesh a 0,3 µm α -alumina. A imersão em isopropanol foi adotada para retirada de gorduras e finalmente, um banho de ultra-som foi utilizado para limpar amostras de ligas. A composição das ligas é apresentada na Tabela III [Salgado *et alii*, 2002].

Tabela III. Composição de Amostras de Ligas (% massa)

LIGAS	Código UNS	%Ni	%Mo	%Cr	%Fe	%Cu	%Mn	%C	%Si	%N	%Nb
SAE1020	G10200				BAL		0,5	0,2	0,2		
SAF2205	S31803	6,44	3,2	18,4	BAL						0,1
SAF2507	S32507	7	4	25	61	0,5	1,2	0,03	0,8	0,3	
SAF2304	S32304	4,5		23	69		2	0,03	1	0,1	
NICKEL200	N02200	99,5			0,4						

BAL = Balanço Completo para 100 %, em massa; Informações Extraídas de Catálogos.

3.3.4 – Equipamentos

Para monitorar os estudos em célula piloto um sistema SDCCD foi construído pela Smar S/A(Sertãozinho, SP) e a fonte empregada foi de 1 KA/50V construída sob encomenda (Tectrol).

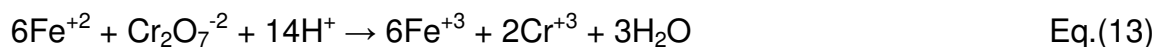
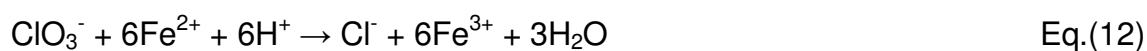
Para os estudos de bancada adotou-se como técnicas principais a VVL e EIE. Os experimentos de VVL foram realizados em um potenciostato da EG &G – PAR (USA) modelo 273A acoplado a um computador PC e software M270 (PAR). A corrente e o potencial foram monitorados por um multímetro digital da ICEL (Brasil, 3 ½ dígitos). Para obtenção dos parâmetros de EIE foi utilizado o potenciostato modelo BAS 100B Electrochemical Analyser da BIOANALYTICAL SYSTEMS, INC (U.S.A.). A técnica utilizada pelo equipamento, para determinar a resposta de frequência, foi a análise da resposta de frequência, FRA (Frequency Response Analyser).

Independente da técnica adotada (VVL ou EIE), a temperatura dos experimentos da célula de bancada foi controlada por um banho termocriostático (Microquímica MQBTC99-20 digital) mantendo as soluções em 25 ± 2 ou 90 ± 2 °C.

3.4 – PROCEDIMENTO AUXILIAR

3.4.1 - Determinação Analítica de Clorato

A quantificação dos íons clorato, pós-eletrólise, foi realizada baseada na reação clássica com solução-padrão de dicromato [Skoog *et alli*, 2000]. Neste procedimento o clorato é reduzido por uma quantidade em excesso de Fe (II) em presença de ácido sulfúrico. O excesso de íons Fe^{2+} é determinado com dicromato usando o difenilamino sulfonato de sódio como indicador, de acordo com as reações abaixo (Eq.12 e Eq.13). O dicromato de sódio, o sulfato ferroso amoniacal, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e o difenilamino sulfonato de sódio foram produtos Vetec (Brasil), grau PA.



CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Avaliação do Processo de Formação de Clorato na Célula de Diafragma – Causas e Efeitos

O efeito da concentração de íons hidroxila sobre a formação de clorato foi estudado na célula piloto, já descrito. Na Tabela IV é apresentada a concentração de clorato em função das condições de estudos (concentração de hidróxido e densidade de corrente).

Tabela IV. Efeito de concentração de íons hidróxido sobre a produção de clorato a 120 e 240 mA cm⁻² na célula piloto tipo Hooker, T= 70-90 °C.

C _{NaOH} / g L ⁻¹	% ClO ₃ ⁻ (m/m)	
	J = 120 mA cm ⁻²	J = 240 mA cm ⁻²
120,0	0,037	0,086
130,0	0,110	0,162
140,0	0,191	0,260
150,0	0,268	0,374
160,0	0,447	0,500

A Tabela IV mostra que o efeito da concentração de NaOH é mais pronunciado quanto maior a densidade de corrente aplicada, para a formação de clorato. Por outro lado, se o fluxo de salmoura for fixado para produzir 160,0 g L⁻¹ NaOH ou valores mais altos, a densidade de corrente tem um efeito pequeno, comparado à da própria concentração de íons hidroxila para a quantidade de clorato produzida. A Figura 16 mostra que a velocidade de formação do clorato no anólito é maior para densidades de correntes maiores [Booth *et alii*, 1980].

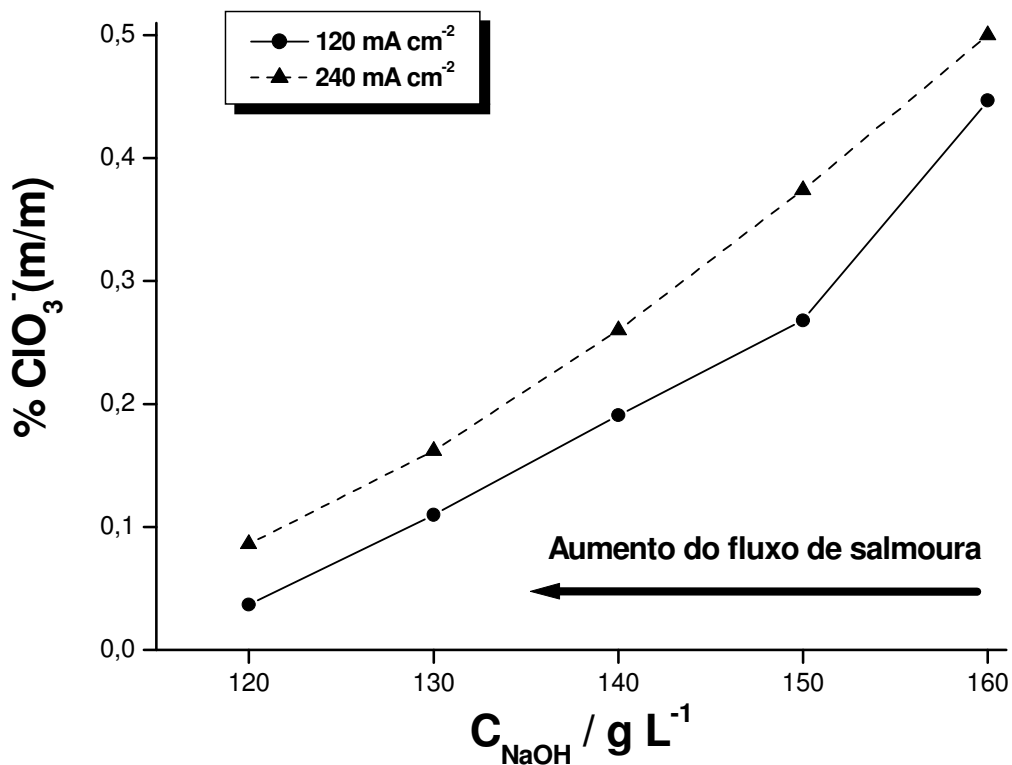


Figura 16. Correlação entre concentração de hidróxido produzido e a concentração de clorato gerado, para as densidades de corrente de 120 e 240 mA cm^{-2} .

Observa-se claramente, Figura 16, a tendência de supressão da geração de clorato quando o fluxo de salmoura aumenta ao ponto de permitir formação de 120,0 g L^{-1} de NaOH. O aumento na formação de clorato é de fato vinculado à disponibilidade e tempo de residência do NaOH no cátodo. Outro item importante é que o aumento de concentração de NaOH provoca “envelhecimento” prematuro da estrutura do diafragma, e este fenômeno reduz a eficiência de bloqueio ao fenômeno *back migration* de forma mais intensa. Esta perda de eficiência promove uma maior alcalinização do anólito, e, conseqüentemente, um crescimento nas velocidades das reações paralelas, Eq.(1) a Eq.(4) [Scott, 1987]. A queda de rendimento de produção é observada de forma mais imediata na parte anódica do processo, e fica evidenciada a importância do diafragma nessa perda de eficiência da célula.

4.2 - Efeito da Concentração de Clorato de Sódio sobre a RDH

4.2.1 - Curvas de Polarização

Uma vez formado no compartimento anódico, o clorato migra, “impelido” pelo fluxo de salmoura, para o compartimento catódico. Isto ocorre devido a pressão hidrostática que provoca um fluxo contínuo do anólito para o lado catódico através do diafragma que não apresenta seletividade, permitindo assim, contaminação do católito pelo clorato. Neste sentido, buscou-se estudar o comportamento do processo eletrolítico na presença do íon clorato nas condições de composição e temperatura da célula industrial para a produção de cloro-soda.

As curvas de polarização do SAE 1020 obtidas a temperaturas de 25 °C e 90 °C em licor de célula sintético com e sem adição de clorato são mostradas nas Figuras 17 e 18.

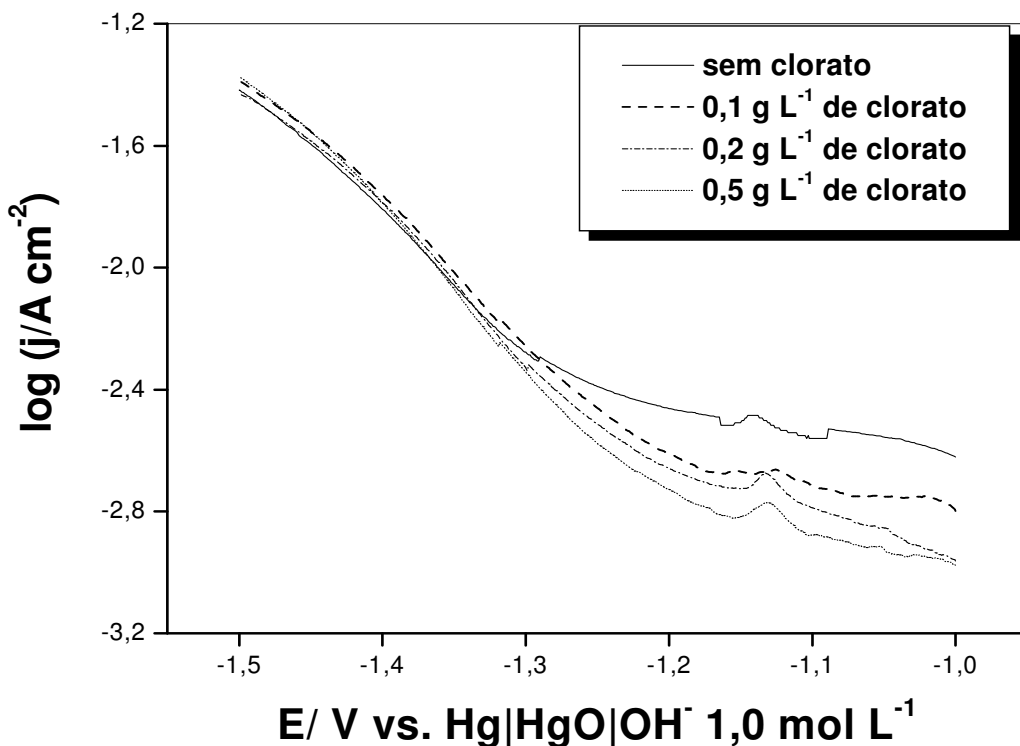


Figura 17. Curvas de polarização do aço carbono SAE1020 em licor de célula. $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a determinação das curvas de polarização a partir da VVL para o aço carbono SAE1020, a temperatura de 25 °C e 90 °C foram retirados os pontos num intervalo linear bem definido chamado de pseudo-Tafel. Esta denominação foi utilizada para diferenciar o método empregado neste trabalho (varredura linear) do método clássico, onde o potencial é estacionado por alguns minutos para a leitura da corrente.

Nas curvas de polarização a 25 °C é notado um deslocamento anódico, isto é, há uma discreta corrente adicional na região de alta atividade (alta densidade de corrente) quando do aumento da concentração do clorato, isto a poucos mV do patamar da corrente limite como observado por [Cornell *et alii*, 1992]. Provavelmente esta corrente adicional é devido a um processo de redução do clorato embora a dependência com a sua concentração no eletrólito seja pequena [Booth *et alii*, 1980].

As inclinações catódicas de Tafel, ou melhor, pseudo-Tafel, obtidas no pé da onda (onde se verifica uma região linear bem definida) da evolução de H₂ (-1,42 < E < -1,32V), na presença do clorato mostram aparentemente um efeito não bem definido com a reação catódica de evolução hidrogênio, Tabela V. Por outro lado, ao observar a região de adsorção de hidretos, nos potenciais mais anódicos (E > -1,3V) verifica-se claramente o efeito inibidor do clorato, suprimindo a formação de sítios Me-H_(ads).

Tabela V. Inclinações catódicas de Tafel obtidas na presença e ausência de clorato a 25 °C.

$C_{ClO_3^-} / g L^{-1}$	Coefficiente Catódico de Tafel (mV dec ⁻¹)
0	196
0,1	187
0,2	165
0,5	191

A temperatura de 90 °C, Figura 18, ocorre uma elevação expressivo na densidade de corrente do processo quando comparada com a densidade de corrente a 25 °C, Figura 17. O sistema reage a uma ativação térmica ratificando o fato de que a reação de desprendimento de hidrogênio no eletrodo é predominada por uma etapa química (formação de hidretos metálicos). Neste sentido, teríamos como etapa

predominante, na região de alto sobrepotencial, a reação de Tafel. A inclinação catódica de Tafel, b_c , foi reduzida para -114 mV dec^{-1} mostrando que houve uma mudança na superfície do eletrodo. As constantes de Tafel, b_c , para as curvas na presença do clorato seguiram o mesmo comportamento (-94 ; -106 ; -142 mV dec^{-1}). Estes coeficientes de Tafel observados, onde não há mudança significativa durante as medidas de polarização catódica com e sem a presença do clorato, confirmam o efeito bloqueador do clorato como uma razão da diminuição na corrente catódica [Vracar e Drazic, 2002]. Mais evidente, ainda, é a diferença das densidades de correntes alcançadas na presença e na ausência de clorato, nesta temperatura. O clorato, independente da sua concentração, suprime tanto a formação de hidretos adsorvidos, nos potenciais mais anódicos, quanto à evolução do gás em potenciais mais catódicos.

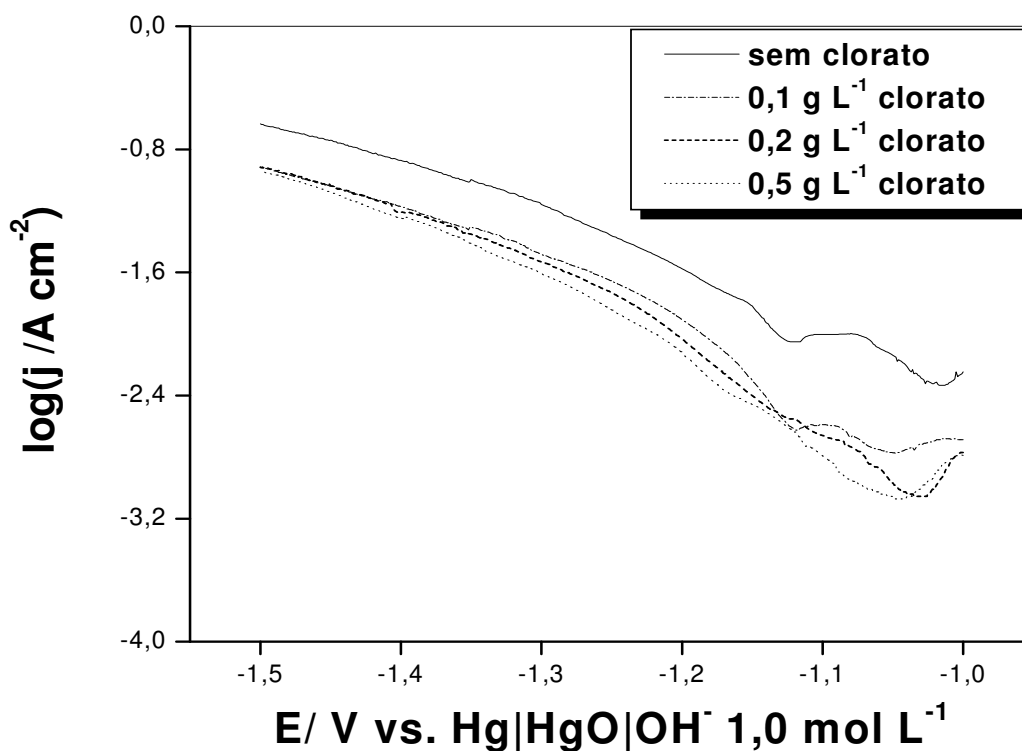


Figura 18. Curvas de polarização do aço carbono SAE1020 em licor de célula. $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 - Análise do Processo de Eletrodo

Se considerarmos a etapa de Volmer como a determinante do processo, podemos pensar na existência de duas velocidades de reações ocorrendo no processo do eletrodo como propõe Riggs e Hurd [Vracar e Drazic, 2002], Eq.(14).

$$\text{Velocidade total} = k_1(1-\theta) + \theta k_2 \quad \text{Eq.(14)}$$

Sendo que $(1-\theta)$ representa o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção do próton, portanto, uma etapa eletroquímica com densidade de corrente j . O θ é o grau de ocupação da superfície pelo clorato. k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações. Se a razão entre a corrente de troca de adsorção do hidrogênio e o grau de cobertura da superfície, j_0/θ , for colocada em gráfico contra $(1-\theta)/\theta$ e for linear, se obtêm a estimativa da amplitude das constantes de velocidades e vamos observar que são processos lentos. Os valores para j_0 foram obtidos por extrapolação das linhas de Tafel [Elkadi *et alii*, 2000; Chetouani *et alii*, 2002], e θ pela Eq.(15).

$$\theta = 1 - j_0(1)/j_0(0) \quad \text{Eq.(15)}$$

Sendo que $j_0(1)$ e $j_0(0)$ representam os valores na presença e na ausência do clorato, respectivamente. Os valores de k_1 e k_2 são $5,87 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $2,07 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $5,27 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1,11 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 25 °C e 90 °C, respectivamente. Este comportamento mostra que há a interação entre a espécie adsorvida e a corrente eletroquímica como proposto para ambas as temperaturas, conforme Figura 19.

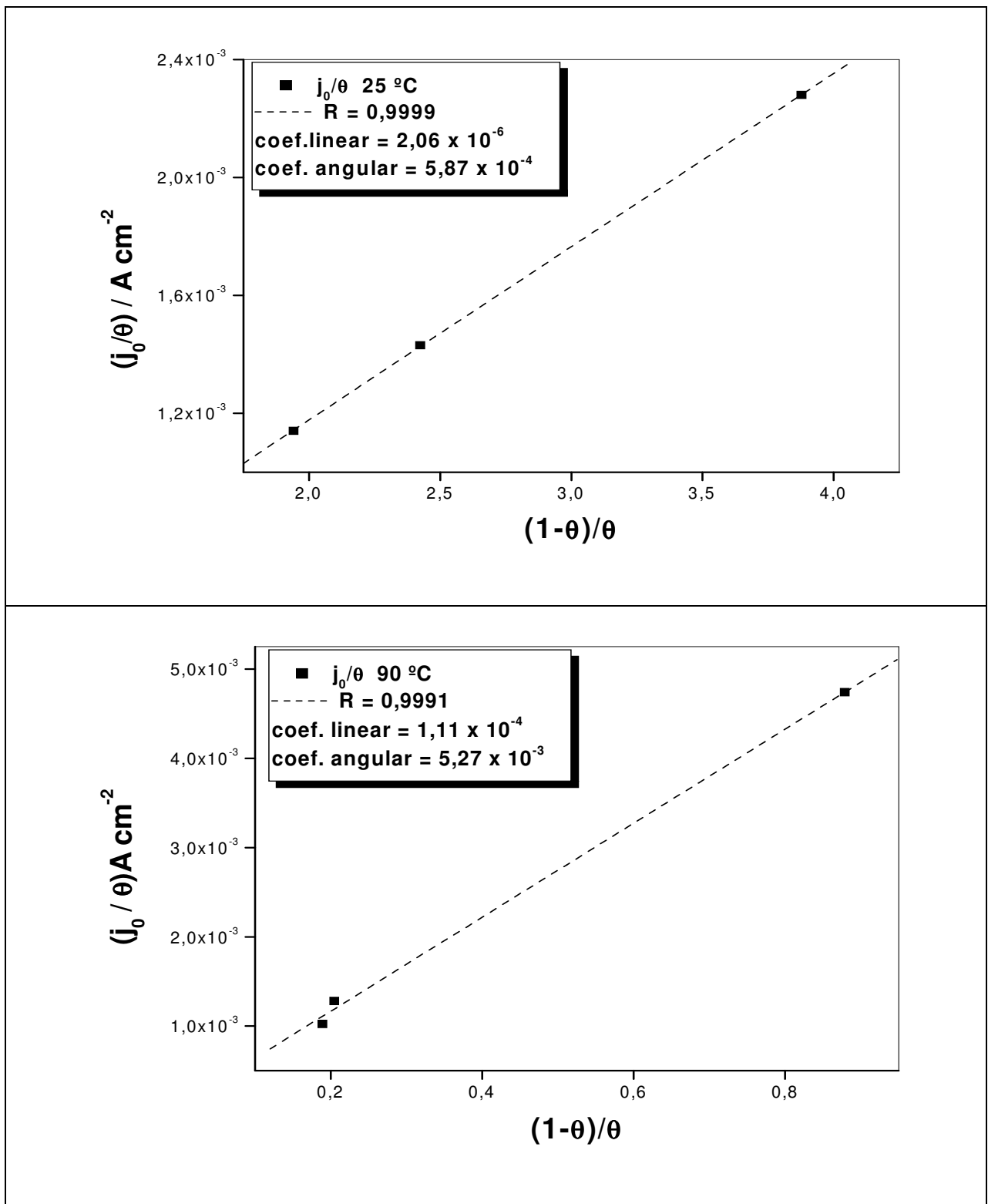


Figura 19. A razão entre a densidade de corrente de troca de adsorção de hidrogênio, j_0 , e grau de cobertura, θ , contra a razão $(1-\theta)/\theta$, $T = 25$ e 90 °C .

4.2.3 - Isoterma de Adsorção

Considerando a adsorção do clorato como uma competitividade com moléculas de água ou outras espécies adsorvidas, sugerimos que a adsorção do clorato possa ser representada pela isoterma de Langmuir, Eq.(16).

$$\frac{C}{\theta} = (1/K_{ads}) + C \quad \text{Eq.(16)}$$

Sendo que θ é o grau de cobertura da superfície pelo adsorbato, K_{ads} a constante de adsorção e C a concentração do adsorbato na solução. Das Figuras 20 e 21 podemos obter o valor de K_{ads} e da constante de Langmuir a qual representa o comportamento do modelo de Langmuir. Os valores obtidos para K_{ads} e constante de Langmuir foram de 17 mol m^{-2} ; $1,05$ e $10,8 \text{ mol m}^{-2}$; $0,84$, respectivamente. Dos valores de K_{ads} podem ser estimadas as energias livres de adsorção pela Eq.(17) [Yurt *et alii*, 2004].

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq.(17)}$$

Sendo R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta aplicada ao experimento. O valor numérico representa a fração molar da água. Os valores estimados para as energias livres de adsorção foram $-7,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-8,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as temperaturas de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se que o processo de adsorção segue o modelo de Langmuir.

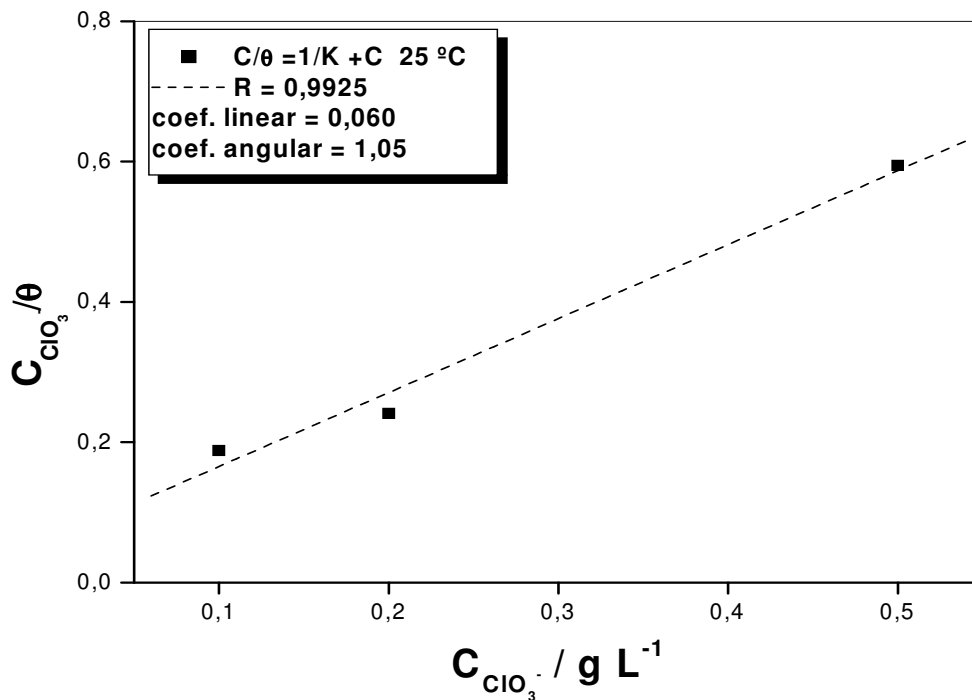


Figura 20. Isotermas de adsorção obtidas para o clorato em licor de célula a 25 °C.

Para temperaturas elevadas, Figura 21, observa-se que o desvio do modelo de Langmuir sugere interações entre as espécies adsorvidas. Os valores estimados para a energia livre de adsorção indicam que os processos de adsorção são espontâneos, e que ocorrem por adsorção física em uma primeira etapa [Chetouani *et alii*, 2002]. Levando em conta os baixos valores obtidos para as energias livres de adsorção, pode ser sugerido que a interferência do clorato sobre a RDH ocorre em um caráter competitivo para o caso a temperatura de 25 °C, e por bloqueio dos sítios ativos para o caso a temperatura de 90 °C comportando-se como um inibidor catódico.

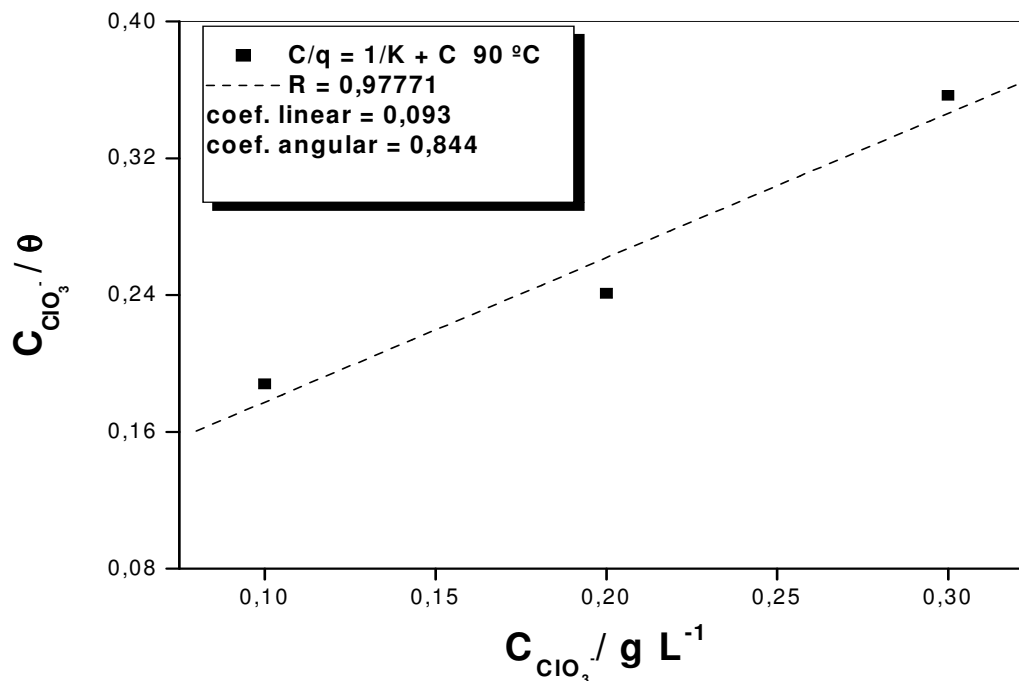


Figura 21. Isotermas de adsorção obtidas para o clorato em licor de célula a 90 °C.

4.3 – Comportamento Eletroquímico das Ligas Duplex, SAF2205, SAF2304 e SAF2507

4.3.1 – Temperatura Ambiente

O mapeamento do aço carbono SAE1020, discutido no item anterior, mostra a necessidade de estimular a busca por materiais eletródicos para redução de prótons capazes de pelo menos produzir uma corrente adicional na presença de clorato a 90 °C e não mostrar susceptibilidade para a disponibilidade dos sítios para adsorção de prótons na presença desse inibidor. Neste sentido, optou-se por estudar as ligas duplex SAF2304, SAF2507 e SAF2205, sendo que as curvas de polarização foram obtidas em licor de célula, variando a concentração do clorato na solução principal (0; 0,10; 0,20; 0,50; 0,99 e 1,98 g L⁻¹). Estas curvas são mostradas na Figura 22.

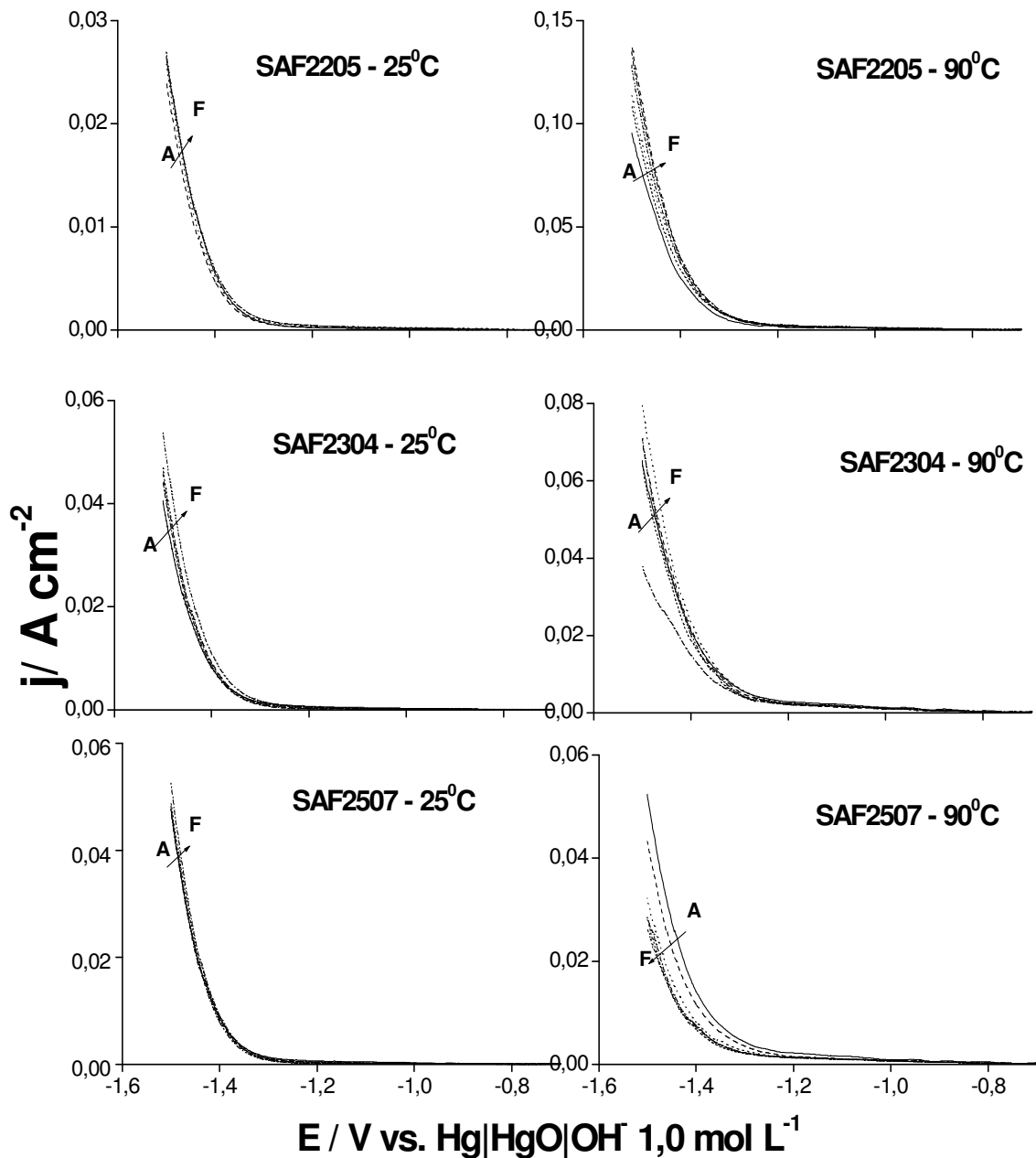


Figura 22. Curvas de polarização das ligas duplex (SAFs) em Licor de Célula $C_{\text{NaOH}} = 126,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{NaCl}} = 203,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{ClO}_3^-} / \text{g L}^{-1} =$ (A)0; (B)0,10; (C)0,20; (D)0,50; (E)0,99 e (F) 1,98. $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A 25 °C as três ligas apresentaram na região de RDH, pequeno deslocamento anódico das curvas, causado por adições de clorato. O gráfico de J vs. E para os SAF's revelou uma base de densidade de corrente muito baixo na região Me-H comparado com o SAE1020, Figura 23. Os níveis de corrente estão em torno de 0,2 - 0,5 mA cm⁻². Esse comportamento foi detectado para os eletrodos de níquel [Machado e Avaca, 1994] e ligas baseada em níquel [Salgado *et alii*, 2002] e atribuído para fraco H-adsorvido para formar Ni-hidretos comparado com outros hidretos metálicos.

O comportamento do SAF2304 na região da RDH é muito próximo do SAE1020 com um deslocamento em torno de +50 mV depois do aumento da concentração do clorato para um valor elevado (1,98 g L⁻¹). O SAF2205 e o SAF2507 não dão maiores mudanças nos voltamogramas, denotando um efeito muito baixo de clorato sobre a superfície destas ligas na região de RDH a 25 °C. Esta região é bem conhecida pela formação de hidretos-metálicos. Se a corrente estava suprimida, podemos esperar que o total de H-adsorvido seja menos efetivo para direcionar o desprendimento de hidrogênio via mecanismo Tafel ($2MH_{ads} \leftrightarrow 2M + H_2$), forçando o eletrodo para formar H₂ via etapa Heyrovsky ($MH_{ads} + H_2O + e^- \leftrightarrow M + H_2 + OH^-$), como pode ser verificado no Esquema 5.

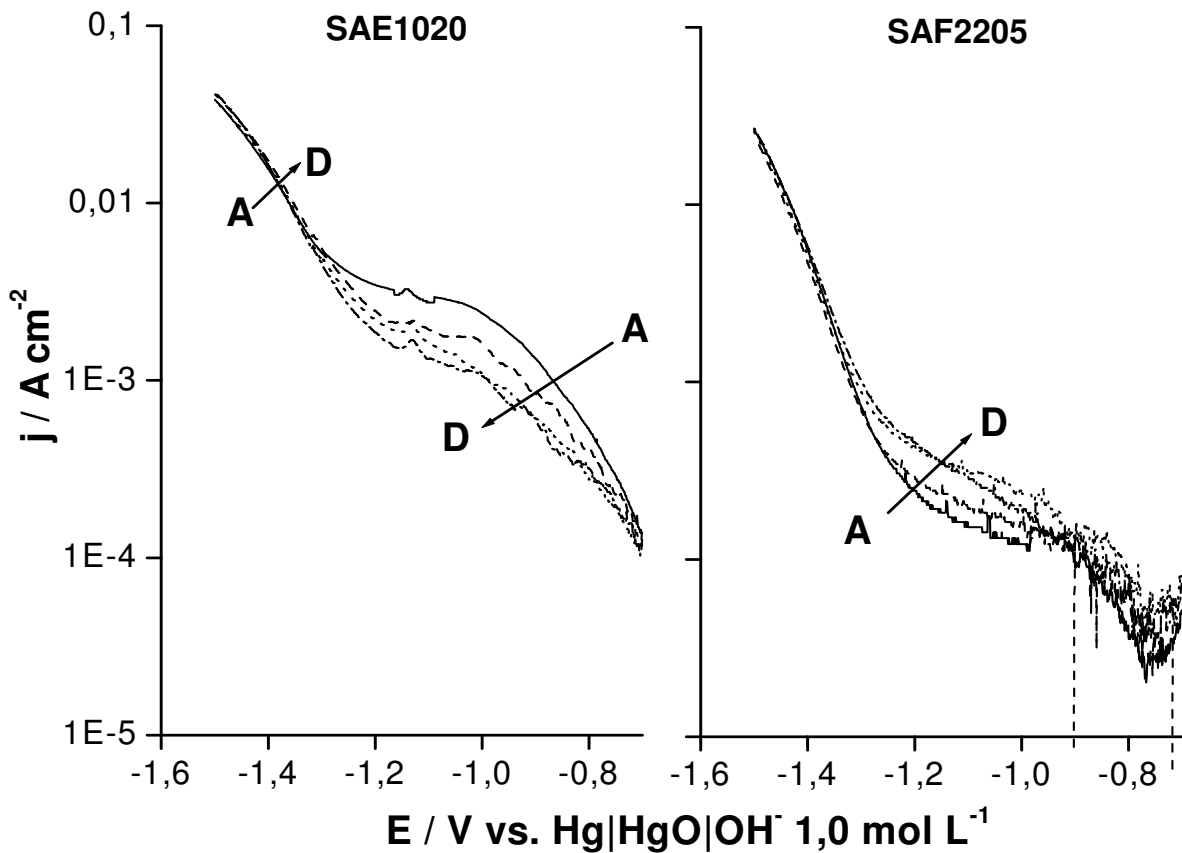


Figura 23. Curvas de polarização das ligas SAE1020 e SAF2205 em Licor de Célula. $C_{\text{ClO}_3^-} / \text{g L}^{-1} = \text{(A)0; (B)0,10; (C)0,20; (D)0,50}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.2 – Temperatura de Processo Industrial

Se na temperatura ambiente o clorato não causa uma considerável mudança para o desprendimento de hidrogênio, por outro lado, na temperatura industrial – $90 \text{ }^\circ\text{C}$, este contaminante provoca um deslocamento dos gráficos de A – F, Figura 23, para potenciais mais catódicos, aumentando o consumo de energia em 100 mV para produção de hidrogênio sobre o catodo usual (SAE1020). A Figura 24 mostra muito bem esse comportamento do SAE1020 exibindo o deslocamento da curva com o

aumento da concentração de clorato de 0 para 0,5 g L⁻¹. O mesmo comportamento foi detectado para SAF2507, sendo este menos eletrocatalítico. Surpreendentemente, a adição de uma quantidade mínima de clorato causa para SAF2205 um deslocamento para a região anódica de algumas dezenas de milivolts. Em -1,500 V a densidade de corrente aumenta de 0,97 a 0,145 A cm⁻² (~ 45 %) como apresentado na Figura 24.

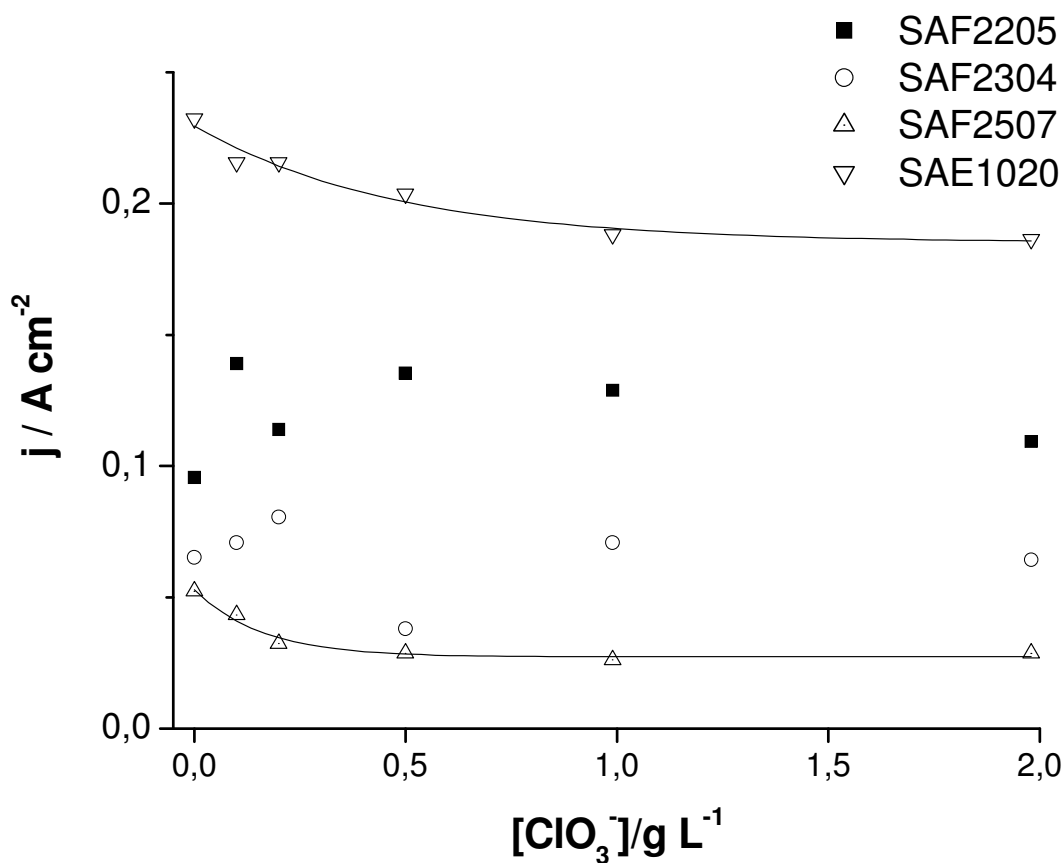


Figura 24. Densidades de correntes voltamétricas em -1,500 V vs. Hg|HgO para SAE1020 e ligas duplex (SAFs). Licor de Célula a T = 90 °C, v = 5,0 mV s⁻¹ em função da concentração de clorato.

O SAF2507 tem parecido comportamento que o SAE1020 – o clorato causa um deslocamento catódico das curvas de polarização, revelando um efeito inibidor,

denotando que a corrente do SAF2507 é muito baixa, comparado com SAF2205 (cerca de 1/5). Embora muito próximas, ricas em Ni e Cr, Tabela III, os três SAFs apresentaram muita diferença no comportamento em presença de clorato. O principal é que o SAF2205 não é afetado por este contaminante, mas os outros (incluindo o SAE1020) sofreram deslocamento catódico em altas temperaturas. A microestrutura parece ser interessante para justificar esta diferença se considerarmos que a formação de Me-H sobre superfície de eletrodos pode ser afetado pelo íon clorato. Essa região é bem evidenciada em $-0,8$ a $-1,2$ V, na Figura 23, onde o SAE1020 evidenciou uma supressão de corrente embora SAF2205 revelou um aumento de formação Ni-H.

4.3.3 – Análise da Superfície do SAF2205 por EIE

Das ligas estudadas, a liga SAF2205 mostrou comportamento diferenciado, sendo que o clorato não interfere nas regiões de adsorção de prótons e RDH, ou melhor, chega a facilitar o desprendimento de hidrogênio. Neste sentido, com o intuito de elucidar de que forma o clorato interfere na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), optou-se por fazer lotes de experimentos de EIE do SAF2205 com ($0,99 \text{ g L}^{-1}$) e sem clorato nos potenciais de $E_{dc} = (-0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1, -1.2$ e $-1.3)$ V vs Hg/HgO em presença de licor de célula a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, onde foi possível compará-los. Inicialmente, foram realizadas medidas para estabilização da superfície eletródica como descrito na parte experimental, item 3.1.2.3.2.

4.3.3.1 – Estabilização da Superfície Eletródica

Através do diagrama de Nyquist, foi possível verificar que a estabilização da superfície da liga NICKEL200 (escolhida por ser bastante conhecida na literatura, conforme Machado e Avaca, 1994) apenas ocorreu após 35 min de pré-condicionamento, Figura 25. Verifica-se que o não tratamento da liga pode acarretar em irregularidades na superfície do ET. Esta afirmação fica evidenciada quando é feito novo espectro de impedância (T2), sendo que, tanto a resistência capacitiva quanto à

resistência relacionada à transferência de carga aumentaram. Quando se faz um novo pré-tratamento (T3) e (T4), percebe-se que há um relaxamento na superfície do ET.

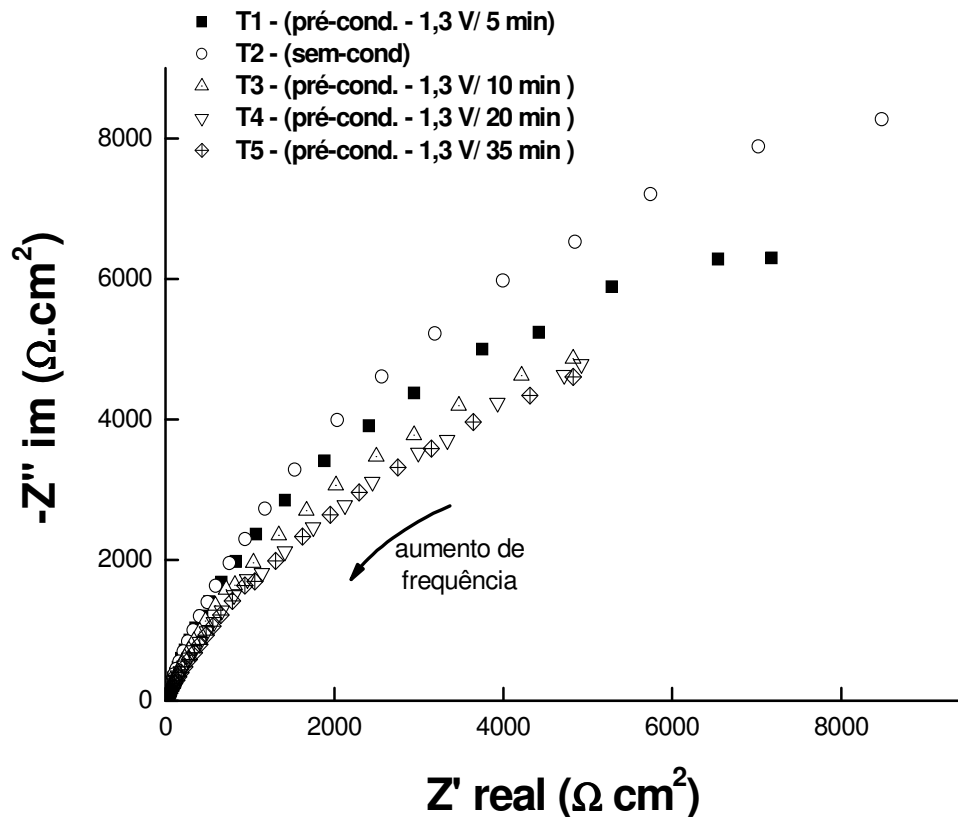


Figura 25. Diagrama de Nyquist obtidos para a liga NICKEL200, em Licor de Célula, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{dc} = -0,600 \text{ V}$, 10^{-1} Hz a 1 KHz e $5,0 \text{ mV p.p.}$

4.3.3.2 – Análise da Interação do Íon Clorato na Superfície do SAF2205

Os diagramas de Nyquist experimentais apresentados na Figura 26 são semicírculos, com e sem a presença do contaminante obtidos para a liga SAF2205. Percebe-se que o clorato interfere tanto em potenciais onde não ocorre a RDH ($-0,6\text{V}$ a $-0,9\text{V}$) como também interfere em potenciais onde RDH é privilegiada ($-1,0\text{V}$ a $-1,3\text{V}$). Tais efeitos são evidenciados nas regiões de baixa frequência para os potenciais $E_{dc} = -0,8\text{V}$; $-0,9\text{V}$; $-1,0\text{V}$; $-1,1\text{V}$; $-1,2\text{V}$ e $-1,3\text{V}$ vs. $\text{Hg}|\text{HgO}$. Nestas regiões de baixa

freqüência, observa-se o processo de adsorção, no qual o clorato pode estar interferindo.

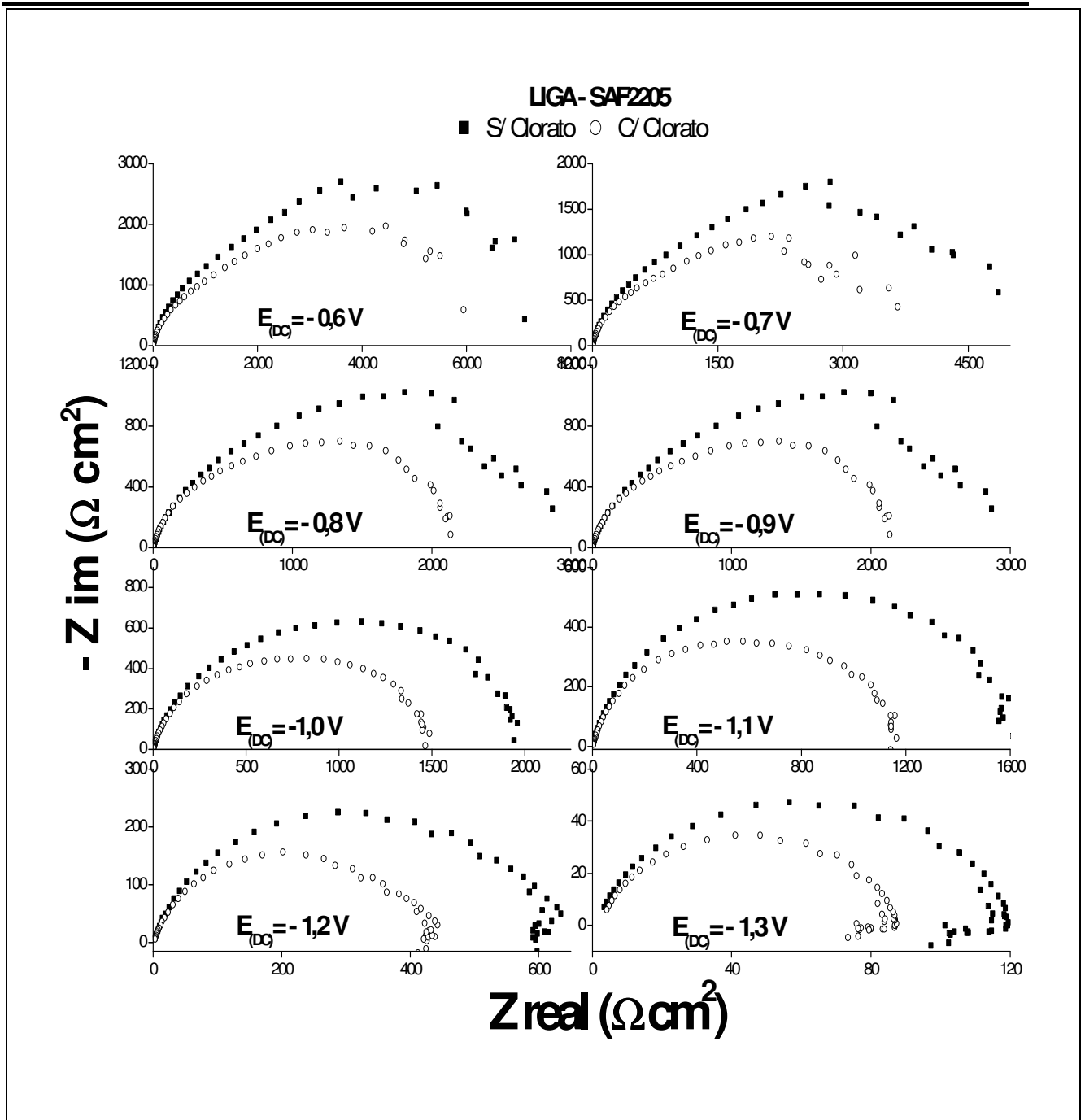


Figura 26. Diagramas de Nyquist obtidos para a liga SAF2205, em Licor de Célula, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{dc} = (-0,6; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2 \text{ e } -1,3)\text{V}$ vs. $\text{Hg}|\text{HgO}$, 10^{-2} Hz a 1 KHz e $5,0 \text{ mV p.p.}$

Os diagramas de Nyquist obtidos para estes potenciais e apresentados na Figura 26 evidenciam a interação de clorato na superfície da liga SAF2205. Verifica-se para todos os potenciais, E_{dc} , que o processo é controlado por transferência de carga no eletrodo de trabalho, tanto na presença do contaminante quanto em sua ausência.

A problemática que o aço carbono, SAE1020, apresenta é devido ao bloqueio dos sítios disponíveis para a adsorção de prótons na presença de clorato. Por outro lado, os estudos de polarização catódica mostraram para o SAF2205, que o clorato chega a disponibilizar sítios alternativos para que ocorra tal adsorção. Estes sítios alternativos, provocados pela presença de clorato, fazem com que haja, possivelmente, um aumento de área, fazendo com que a adsorção por átomos de hidrogênio seja mais pronunciada na superfície do SAF2205. Tal efeito fará com que a etapa de Heyrovsky seja mais afetada, direcionando o desprendimento de hidrogênio a ocorrer pela etapa Tafel em regiões mais anódicas.

Neste sentido, para diagnosticar esse efeito, causado pelo clorato na superfície do SAF2205, os espectros da Figura 27 foram simulados e a partir desta, foram retirados os devidos parâmetros. Os dados de impedância eletroquímica foram interpretados usando o circuito elétrico equivalente de Armstrong e Henderson [Krstajić *et alii*, 2001], mostrado na Figura 28, sendo que o R_{tc} é a resistência à transferência de carga para a reação do eletrodo, C_{dc} a capacitância da dupla camada, R_s está relacionada basicamente à resistência de transferência de massa do intermediário adsorvido, H_{ads} , usualmente chamado de pseudo-resistência e o C_s a pseudo-capacitância. As estimativas dos elementos dos circuitos foram obtidas usando o método dos mínimos quadrados não linear [Boukamp, 1986].

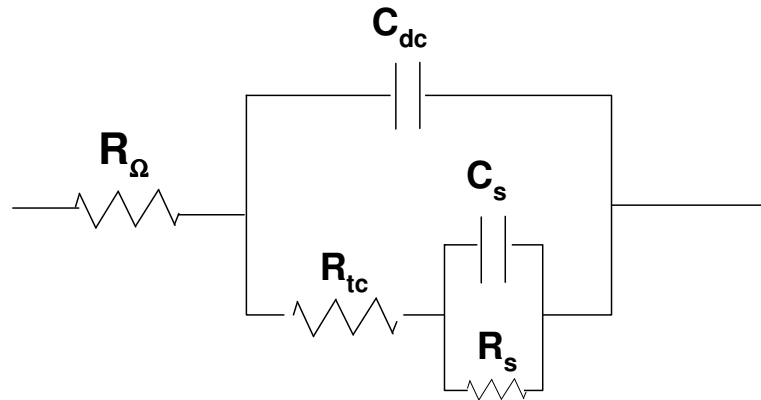


Figura 27. Circuito elétrico equivalente de Armstrong e Henderson [Krstajić *et alii*, 2001].

A partir da simulação, os resultados obtidos para o R_{tc} , R_{Ω} e C_{dc} são mostrados na Tabela V. O χ^2 (chi-quadrado) foi da ordem de 10^{-4} para todos os casos o que é considerado um bom tratamento, indicando melhores aproximações entre os dados teóricos e os dados experimentais, segundo o programa de tratamento matemático, “software” (Equivalent Circuit) utilizado [Boukamp, 1986]. A Figura 28 mostra a concordância entre as curvas teóricas, segundo os modelos de circuitos equivalentes propostos e as curvas experimentais obtidas.

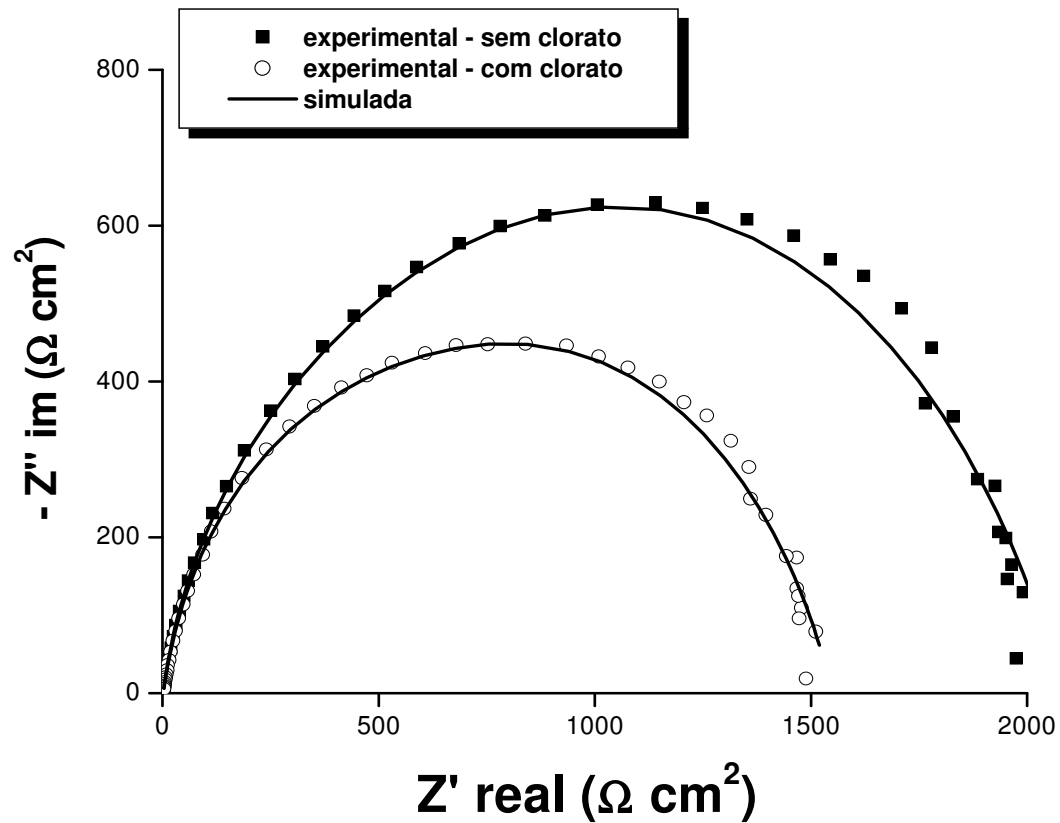


Figura 28. Diagrama de Nyquist mostrando a concordância entre as curvas experimentais e simuladas obtidas para a liga SAF2205, em Licor de Célula, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{dc}} = -1,0 \text{ V vs. Hg/HgO}$, 10^{-2} Hz a 1 KHz e $5,0 \text{ mV p.p.}$

Tabela VI. Valores da resistência de transferência de cargas, da capacitância da dupla camada e resistência ôhmica da solução, sem (S) e com clorato (C) para os diversos potenciais aplicados.

-E/V	$R_{tc}/ \Omega \text{ cm}^2$		$C_{dc}/ \mu\text{F cm}^{-2}$		$R_{\Omega}/ \Omega \text{ cm}^2$	
	(S)	(C)	(S)	(C)	(S)	(C)
0,6	8191,03	6924,86	$7,48 \times 10^{-5}$	$6,78 \times 10^{-5}$	1,56	1,88
0,7	5555,73	4154,92	$8,10 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-5}$	1,07	1,73
0,8	3103,53	2234,01	$8,37 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$	1,90	1,71
0,9	2209,93	1657,99	$8,34 \times 10^{-5}$	$9,73 \times 10^{-5}$	1,01	1,76
1,0	2050,63	1524,26	$8,23 \times 10^{-5}$	$9,21 \times 10^{-5}$	1,25	1,96
1,1	1632,43	1224,03	$8,34 \times 10^{-5}$	$9,01 \times 10^{-5}$	1,01	3,50
1,2	614,28	432,62	$8,18 \times 10^{-5}$	$9,10 \times 10^{-5}$	1,16	1,53
1,3	110,11	74,15	$3,98 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-5}$	2,05	2,43

4.3.3.2.1 – Avaliação dos Parâmetros R_{tc} , C_{dc} e R_{Ω} do Circuito

O comportamento da resistência à transferência de carga, R_{tc} , relativa a cada potencial aplicado com e sem a presença do clorato a 25 °C, é mostrado na Figura 29. Observa-se que a resistência de transferência de carga na presença do clorato diminui no intervalo de potencial de $-0,6 < E < -1,1\text{V}$, ratificando a disponibilidade de sítios alternativos para a adsorção de prótons, sugerindo assim, o favorecimento da etapa de Tafel, como pode ser observado pelos estudos de polarização catódica.

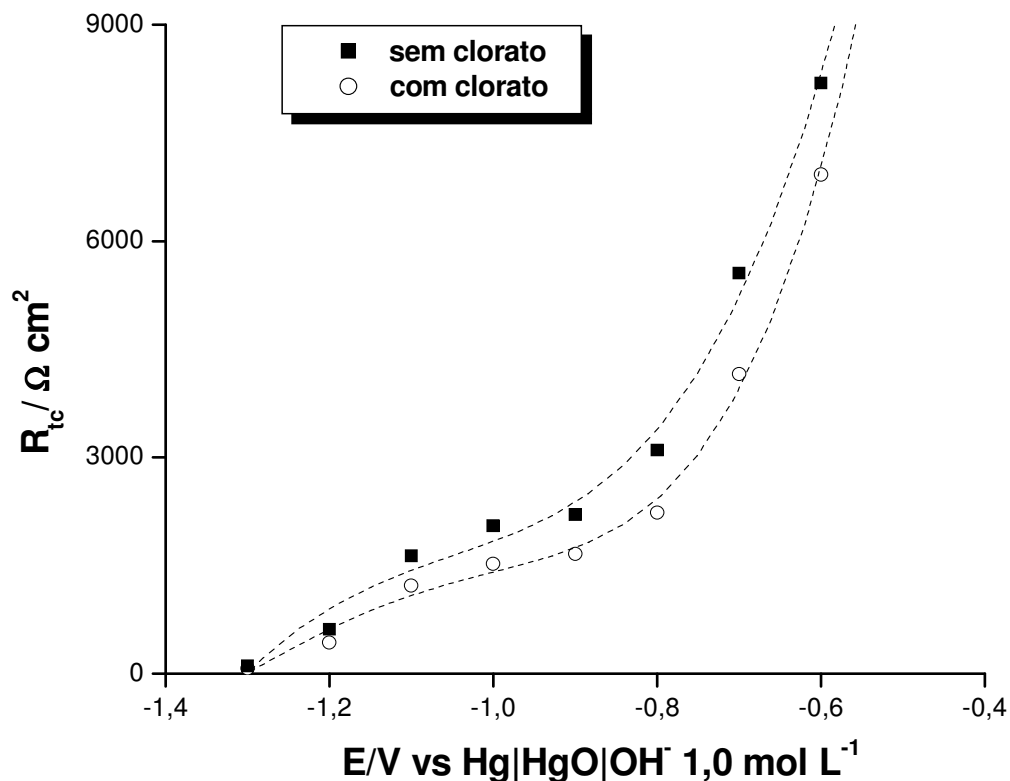


Figura 29. Gráfico da R_{tc} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-2} Hz a 1 KHz e $5,0\text{ mV p.p.}$

A presença do contaminante, formado durante o processo de fabricação de cloro-soda, provoca um aumento discreto na capacitância em relação à ausência do clorato no licor de célula, em função dos potenciais aplicados, Figura 30. Isto sugere que o processo de adsorção de prótons está sendo facilitado pelo clorato na região da dupla camada elétrica. Este efeito é provocado pelo aumento de área, corroborando com os dados de polarização catódica, mostrados na Figura 23, sendo que foi possível verificar a relação existente entre o clorato e a superfície da liga SAF2205.

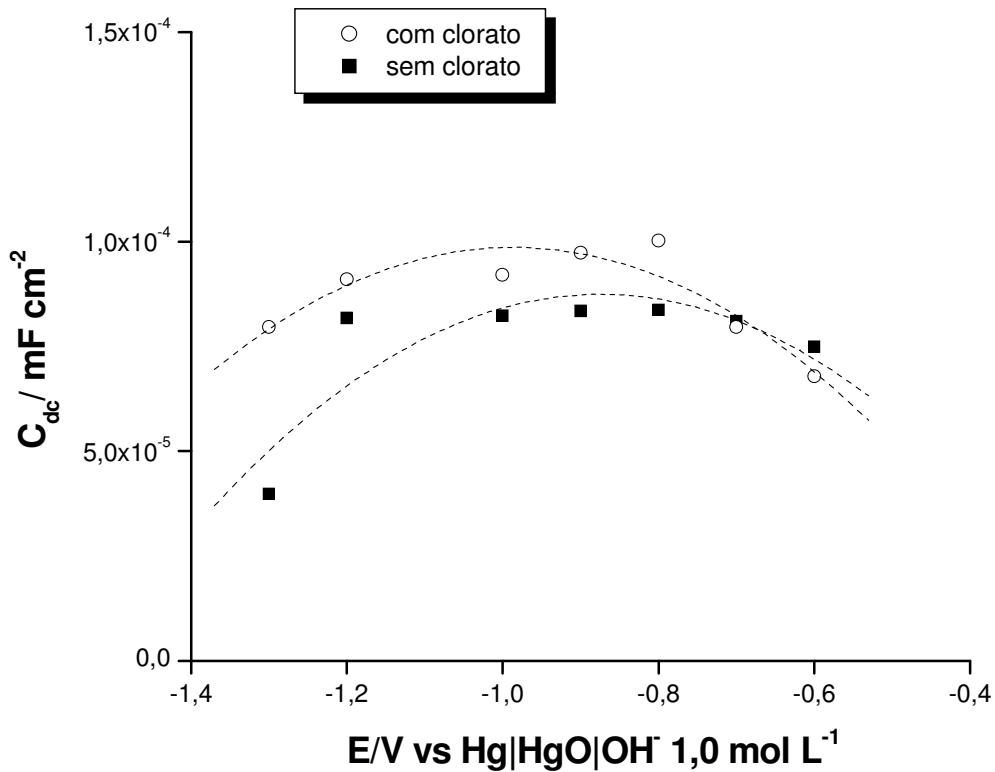


Figura 30. Gráfico da C_{dc} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-2} Hz a 1 KHz e $5,0\text{ mV p.p.}$

Como já foi colocado R_{Ω} trata da resistência ôhmica da solução, e como era de se esperar a mesma não depende do potencial, ratificando que os dados simulados estão em concordância aos dados experimentais. Através da Figura 31 é possível observar que os valores de resistência ôhmica permanecem praticamente constantes e relativamente baixos entre $1,0$ e $2,0\ \Omega\ \text{cm}^2$, para os diferentes potenciais aplicados, mostrando que tais valores estão coerentes, já que esta se trata da resistência da solução, onde neste estudo utilizou-se uma solução, denominada industrialmente de licor de célula, que é bastante condutora.

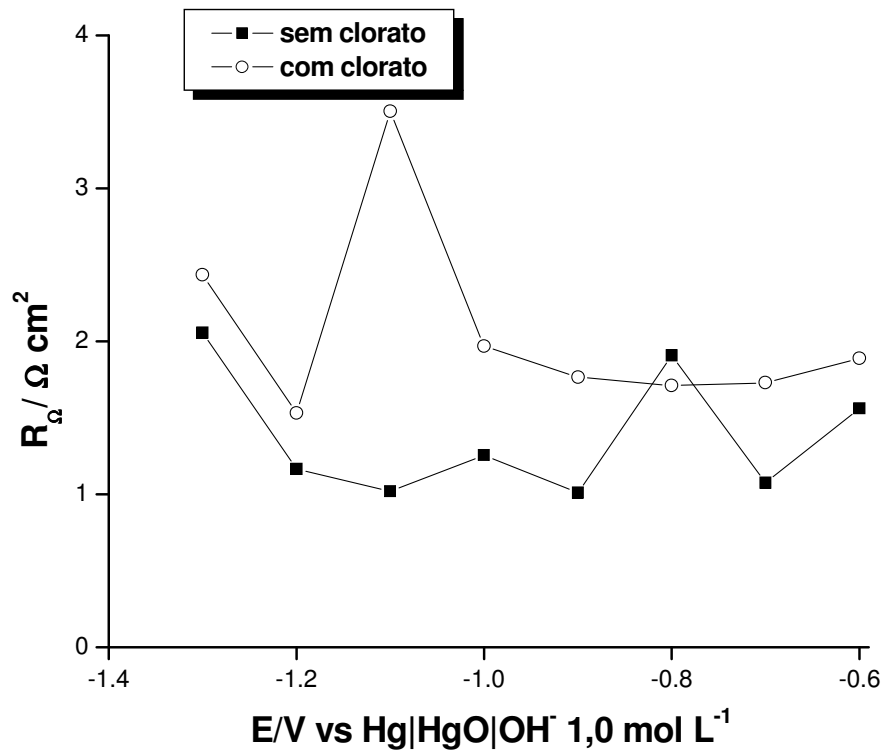


Figura 31. Gráfico da R_{Ω} em função do potencial E_{dc} aplicado a liga SAF2205, em Licor de Célula, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-2} Hz a 1 KHz e $5,0 \text{ mV p.p.}$

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com a célula piloto apontaram para o problema detectado com a migração de íons hidroxila para o compartimento anódico da célula, e invoca uma única possibilidade para solucionar este problema – otimização do separador de diafragma.

Nos estudos de bancada (polarização e isothermas de adsorção) foi constatada a influência do clorato, tanto na região de adsorção de prótons quanto na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), para o aço carbono SAE1020 (utilizado industrialmente no processo de diafragma, da célula tipo Hooker, para fabricação de cloro-soda), comportando-se o clorato como um inibidor catódico.

Por outro lado, para a liga SAF2205, o clorato mostrou ser eletrocatalítico, disponibilizando sítios alternativos para a adsorção de prótons e, também, favorecendo a RDH. Esta interação foi confirmada pelos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE. Para o SAE1020, o deslocamento causado pelo clorato para o desprendimento de hidrogênio chega em torno de 100 mV mais catódicos que na ausência deste contaminante. Neste contexto, considerando uma planta industrial como a Braskem S/A, que produz 460 Kton de NaOH/ano (operando a 3,6 V com a célula de diafragma do tipo Hooker – 110 MW de potência instalada), o aumento de 50 mV no desprendimento de hidrogênio, causado por formação de clorato, induz no aumento do consumo elétrico na ordem de 13 GWh/ano.

O clorato, além de atuar como contaminante e causar ineficiência no processo de cloro-soda, afeta a RDH sobre o SAE1020, fazendo com que a produção de soda caustica seja afetada. Neste sentido, a busca por matérias eletródicas que não sejam susceptíveis a inibição pelo clorato durante a RDH serão sempre estimulados. Neste estudo, o SAF2205 mostrou ser uma liga interessante, do ponto de vista de ação inibitória causada pelo clorato sobre o aço carbono.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES DE ESTUDOS NA LINHA DE PESQUISA

Os resultados apresentados por este trabalho mostram a necessidade de estudos eletroquímicos com ligas análogas aos SAF's, que possam ser alternativamente utilizadas em detrimento a liga SAE1020.

São oportunidades para investigação do grupo de eletroquímica fundamental, as caracterizações da superfície eletródica por técnicas espectroscópicas avançadas, como por exemplo, microscopia de varredura eletrônica e microscopia de força atômica, para colaborar na definição de um modelo adequado para a interação do íon clorato na superfície das ligas estudadas, durante o desprendimento de H₂, nas condições exigidas pelas tecnologias de diafragma e membrana.

Retomada dos estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica, levando-se em consideração a quantidade de clorato, temperatura, concentração de hidróxido de sódio e concentração de cloreto.

Proposição de materiais alternativos que possam degradar o clorato no licor pós-célula.

Estudo de corrosão de cátodos alternativos e o SAE1020 na presença de clorato, através de investigações ópticas superficiais por microscopia metalográfica e técnicas eletroquímicas, como por exemplo, a impedância eletroquímica e curvas de polarização, levando em consideração o potencial de corrosão, potencial de circuito aberto, densidade de corrente de corrosão e coeficientes de Tafel.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M.H.S.; ACIOLI, M.L.; SILVA JR, J.G.; SILVA, J.C.P.; VILAR, E.O.;
TONHOLO, J.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 235.
- ABICLOR, “*Anuário Estatístico do setor de Cloro-Soda*”, **2004**.
- BARD, A.J.; FAUKNER, L.R.; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**.
- BEER, H.B.; Br Patent 1195871, **1967**; 1235570, **1970**.
- BENEZRA, L. L.; HILL, D.W.; US Patent US4.055.476, **1977**.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W.F.; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 593.
- BOMMARAJU, T. V.; RADER, C.G.; US Patent 4.444.631, **1981**.
- BORGHESI, M.; CORTI, G.; “*The 7th Asian Chlor-Alkali Conference*”, Singapura, **2002**.
- BOOTH, J.S.; HAMZAH, H.; KUHN, A.T.; *Electrochim. Acta*, **1980**; 25, 1347.
- BOUKAMP, B. A.; *Solid States Ionics*, **1986**, 20, 31.
- BROWN, A. P.; KRUMPELT, M.; LOUTFY, R. O.; YAO, N. P.; *J. Electrochem. Soc.*,
1982, 129, 2481.
- BROWN, D. E.; MAHMOOD, M. N.; MAN, M. C. M.; TURNER, A. K.; *Electrochim. Acta*,
1984, 29, 1551.
- BRETT, A.M.O; BRETT, C.M.A.; “*Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*”;
Almedina, Coimbra, **1996**.

CASTRO, E.B; GIZ, M.J.; GONZALEZ, E.R.; VILCHE, J.R.; *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 951.

CHETOUANI, A.; HAMMOUTI, B.; AOUNITI, A.; BENCHAT, N.; BENHADDA, T.; *Progress in Org. Coating*, **2002**, 45, 373.

CHIALVO, M. R. G.; CHIALVO, A. C.; *Electochem. Commun.*, **1999**, 1, 379.

CMAI - Chemical Market Associates, Inc, in "World Chlor-Alkali Analysis", **2005**.

COOPER, W. H.; BRUNET, A. G.; CAMPBELL, W.F. - US Patent 4.676.971, **1985**.

CORNELL, A.; LINDBERGH, G.; SIMONSSON, D.; *Electrochim. Acta*, **1992**, 37,1873.

CRAFTS, A.S.; ROBINS, W.W.; *Weed Control*, McGraw Hill, New York, **1962**.

CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004** 29, 249.

CURLIN, L.C.; BOMMARAJU, T.V.; HANSSON, C.B.;"*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", **1991**, 1, 938.

DE NORA, O.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1970**, 42, 222 *apud* TRASATTI, **2000**

D. SCHLAEFER, W. KOCHANEK, B. LEUTNER, US Patent US4.837.002,**1989**.

DIVISEK, J.; SCHMITZ, H.; STEFFEN, B.; *Electrochim. Acta*, **1994**, 5, 1723.

ELKADI, L.; MERNARI, B.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F.; LAGRENÉE, M.; *Corrosion Science*, **2000**, 42, 703.

ELVERS, B.; HAWKINS, S.; RUSSEY, W. - "*Chlorine*",*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, **1997**, 1, 401.

ELTECH SYSTEMS CORPORATION: ELTECH Modified Diaphragma Cells, ELTECH Systems Corporation, Chardon, Ohio, **1995**.

GIZ, M.J.;BENTO, S.C.;GONZALEZ, E.R.; *Int. J. Hydrogen Energy* , **2000**, 25, 621.

GIZ, M. J. DE; FERREIRA, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; *J. of App. Electrochem.*, **1993**, 23, 641.

GIZ, M. J. DE; SILVA, J. C. P.; FERREIRA, M.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; GONZALEZ, E. R.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **1992**, 17, 725.

HAN, Q.;LIU, K.;LI, XIN; WEI, X.; *Int J. Hydrogen Energy* , **2003**, 29, 243.

HU, W.; CAO, X.; WANG, F.; ZHANG, Y.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, 22, 441.

HU, W.; CAO, X.; WANG, F.; ZHANG, Y.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, 22, 621.

KRSTAJIĆ, N.; POPOVIĆ, M.; GRGUR, B.; VOJNOVIĆ, M.; SEPA, D.; *J. Electron. Chem.*, **2001**, 512, 16.

KOHNKE, H.J.; HELMKE, J. Gas diffusion electrodes - characterisation and performance, In: *International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting*, Thessaloniki, **2004**.

LEE, J. D.; “*Química Inorgánica*”, Edgard Blucher, São Paulo, **1980**.

LIMA, P. R.; MIRAPALHETA, A.; TONHOLO, J.; Influência do Clorato sobre a Evolução Eletrocatalítica de Hidrogênio em Licor de Célula, In: *XIII Congresso Brasileiro de Química*, Ouro Preto, **2003**.

MACHADO, S.A.; AVACA, L.A.; *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 1385.

MACHADO, S. A.; TIENGO, J.; NETO P. DE L.; AVACA, L. A.; *Electrochim. Acta*, **1994**, 39,1757.

OXYTECH – HOOKER – Manual interno de operação da célula de diafragma tipo Hooker. Braskem S/A, Maceió, **2005**.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F.; *Quím. Nova*, **2000**, 23, 487.

NIDOLA A, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, part B, Amsterdam, Elsevier, **1981**.

PORTA, A.; MOSETTI, J. – US Patent 4.276.134, **1980**.

PORTER, D. L– US Patent 4.372.924, **1983**.

R. L. ROMINE, L. C. CURLIN, US Patent US4834859, **1989**

ROSALBINO; ANGELINI, E.; RAGGIO, R.; *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 3939.

SALGADO, J.R.C; ANDRADE, M.H.S.; SILVA, J.C,P.; TONHOLO, J; *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 997.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; “*Fundamentals of Analytical Chemistry*”; 7^a ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, pp. 362-363, **2000**.

SCOTT, K.; *Electrochim. Acta* 32(1987)47.

STEPHEN, A.; KALPANA, D.; ANANTH, M.V.; RAVICHANDRAN, V.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **1999**, 24, 1059.

TANAKA, S.; HIROSE, N.; TANAKI, T.; OGATAY.H.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 47.

TANAKA, S.; HIROSE, N.; TANAKI, T.; OGATAY.H.; *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, 481.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R.; “*Eletroquímica: Princípios e Aplicações*”; Edusp, São Paulo, **2005**.

TRASATTI S.; *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 2377.

ULLMANN’S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, VCH (República Federal da Alemanha), **1986**, A6, 399.

VOGEL, A.I., “*Análise Química Quantitativa*”, Guanabara Koogan S.A., **1992**.

VRACAR, L.M.; DRAZIC, D.M.; *Corrosion Science*, **2002**, 44, 1669.

YURT, A.; BALABAN, A. KANDEMIR, S.U.; BEREKET, G.; ERK, B.; *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, 85, 420.

WOLYNEC, S. “*Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*”; Edusp, São Paulo, **2003**.

<http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=4240>, consultado em Dezembro de **2005**.

http://www.cetesb.com.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=clorato%20de%20sódio, consultado em Agosto de **2005**.

CAPÍTULO 9 - INFORMAÇÕES CURRICULARES

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Pós-Graduação

Curso: Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (Mestrado)
Faculdade: Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Título: Investigação da Formação e Efeitos do Clorato sobre a Reação de Desprendimento de Hidrogênio no Processo de Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma.
Orientador: Josealdo Tonholo
Período: 2004 – 2006.

Graduação

Curso: Graduação em Química (Licenciatura em Química)
Faculdade: Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Título: Clorato: duplo vilão para os processos de cloro e soda
Orientador: Josealdo Tonholo
Período: 2000 – 2003

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Iniciação científica

Nome do Projeto: Estudo das Ligas de Nickel para Evolução de Hidrogênio.
Instituição financiadora: PIBIC/CNPq/UFAL
Número do processo: 108794/2001-6
Instituição do Orientador: Centro de Ciências Exatas e Naturais - CCEN/UFAL
Período: 08/2001 a 07/2002

Nome do Projeto: Influência do Clorato sobre a Evolução Eletrocatalítica de Hidrogênio.
Instituição financiadora: PIBIC/CNPq/UFAL
Número do processo: 108794/2001-6
Instituição do Orientador: Centro de Ciências Exatas e Naturais - CCEN/UFAL
Período: 08/2002 a 07/2003

Nome do Projeto: Investigação Eletroquímica e Microscópica de Ligas Comerciais e Eletrodepósitos Me-W-B para o desprendimento de Hidrogênio.
Instituição financiadora: PIBIC/CNPq/UFAL
Número do processo: 108794/2001-6

Instituição do Orientador: Centro de Ciências Exatas e Naturais - CCEN/UFAL
Período: 08/2003 a 07/2004

Resumos de trabalhos científico apresentados em congressos nacionais e internacionais

Titulo: Presença de Cloratos Durante as Eletrólises com Vários Eletrodos.

Autores: Phabyanno R. Lima e Josealdo Tonholo

Evento: XII Encontro de Iniciação Científica

Local: Maceió/AL

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: dezembro de 2002

Titulo: Clorato: Duplo Vilão na Produção de Cloro e Soda.

Autores: Phabyanno R. Lima, José C. P. Silva e Josealdo Tonholo

Evento: 55a Reunião Anual da SBPC

Local: Recife/PE; Modo de Divulgação: Anais de Evento; Período: julho de 2003

Titulo: Estudo da Degradação de Cloratos em Ligas Metálicas em Meio Alcalino

Autores: Phabyanno R. Lima, José C. P. Silva e Josealdo Tonholo

Evento: XLIII Congresso Brasileiro de Química

Local: Ouro Preto/MG

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: setembro de 2003

Titulo: Influência do Clorato sobre a Evolução Eletrocatalítica de Hidrogênio em Licor de Célula.

Autores: Phabyanno R. Lima, Almir Mirapalheta

Evento: XLIII Congresso Brasileiro de Química

Local: Ouro Preto/MG

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: setembro de 2003

Titulo: Molibdato e Trietanolamina como Inibidores de Corrosão do Aço Carbono em Meio de Carbonato.

Autores: Almir Mirapalheta, Phabyanno R. Lima, Alanglay B. Mirapaleta, Djalma R. da Silva e Josealdo Tonholo

Evento: XVI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica

Local: San José/Costa Rica

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: fevereiro de 2004

Titulo: Comportamento de Inibidores de Corrosão do Aço Carbono em Função do Tempo de Imersão em Solução

Autores: Phabyanno R. Lima, Alan B. Mirapalheta, Almir Mirapalheta, Djalma R. Silva e Josealdo Tonholo

Evento: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileiro de Química.

Local: Salvador/BA

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: junho de 2004

Titulo: Efeito do Clorato no Processo de Fabricação de Cloro e Soda através da Tecnologia de Separador por Diafragma

Autores: Phabyanno R. Lima, Almir Mirapalheta, Márcio H.S. Andrade e Josealdo Tonholo

Evento: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Local: Poços de Caldas/MG

Modo de Divulgação: Anais de Evento

Período: junho de 2005

Publicações

“IMPROVEMENT OF INHIBITOR PROPERTY OF CHLORATE OVER HYDROGEN EVOLUTOIN IN CHORINE-ALKALIS DIAPHRAGM PROCESS”, P.R. LIMA; A. MIRAPALHETA; M.H.S. ANDRADE; ZANTA, C.L.P.S.; E.O. VILAR E J. TONHOLO, artigo submetido a Electrochim. Acta,2006.

OUTROS

Monitorias

Período: maio de 2002

Área: Química Geral (Graduação)

Instituição: Departamento de Química/UFAL

Estágios

Período: outubro de 2000 a julho de 2001

Área: Eletroquímica Fundamental

Instituição: Departamento de Química/UFAL

Instituição financiadora: FINEP

Período: novembro de 2003

Área: Ensino Médio

Instituição: Escola Moreira e Silva-CEPA/SEE - AL

Período: setembro de 2005
Área: estágio de docência plena em química
Curso: Engenharia de Agrimensura (graduação)
Instituição: Universidade Federal de Alagoas

Cursos científicos

Título: Biossegurança: abordagens técnica, legal e ética.
Carga Horária: 40 horas
Responsável: Curso de Pós – Graduação em Química e Biotecnologia - CPGQB
Período: dezembro de 2001
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Título: Segurança no Laboratório, Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Químicos
Carga Horária: 20 horas
Responsável: Curso de Pós – Graduação em Química e Biotecnologia - CPGQB
Período: março de 2001
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Título: Técnicas Voltamétricas de Análises
Carga Horária: 30 horas
Responsável: Curso de Pós – Graduação em Química e Biotecnologia - CPGQB
Período: janeiro de 2003
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Título: Curso de Catálise Molecular.
Carga Horária: 9 horas
Responsável: Curso de Pós – Graduação em Química e Biotecnologia - CPGQB
Período: setembro de 2002
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Título: Geração e Distribuição de Vapor em Caldeiras.
Carga Horária: 8 horas
Responsável: Centro Acadêmico de Engenharia Química - UFAL
Período: setembro de 2001
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Título: Curso de Segurança Industrial
Carga Horária: 8 horas
Responsável: Centro Acadêmico de Engenharia Química - UFAL
Período: setembro de 2001
Local: Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Título: Treinamento de Usuários de SPM
Carga Horária: 16 horas
Responsável: SHIMADZU do Brasil Comércio LTDA - Brasil

Período: outubro de 2005

Local: Hotel Ponta Verde/Maceió - Alagoas

Título: I WORKSHOP ESTADUAL DE EMPRESAS JUNIORES

Carga Horária: 8 horas

Responsável: Federação das Indústrias do Estado de Alagoas - FIEA

Período: novembro de 2000

Local: SENAI - AL

Premiações acadêmicas

PRÊMIO FINEP DE INOVAÇÃO TECNOLOGIA - Categoria Processos - UFAL/Trikem
– 2º. lugar NE, FINEP (2001).