

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Optimização do Processo de Electrólise usando
uma Membrana de Permuta Catiónica***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Maria José de Castro Girão da Costa Pereira

CUF - Químicos Industriais



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Doutor Paulo Araújo

Fevereiro de 2008

Everything should be made as simple as possible, but not simpler

Albert Einstein, 1977

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Paulo Araújo pelos seus valiosos conselhos no desenvolvimento do projecto.

Ao Professor Adélio que, mesmo com a sua vida muito preenchida, arranjou sempre tempo para me receber, ouvir e apoiar.

Um agradecimento muito especial à Engenheira Catarina Dias, por todo o acompanhamento, paciência e amizade durante o projecto.

Também aos trabalhadores da CUF-QI, sobretudo aos das áreas de manutenção, dos plásticos e do armazém, por toda a sua boa disposição, dedicação e empenho.

Pela óptima integração e pelo bom ambiente, gostaria de agradecer em especial à Engenheira Ana Vicente, ao Engenheiro Rui Andrade e ao Engenheiro Andrew Parker.

Gostaria também de deixar o meu agradecimento aos meus Pais e irmãos por serem o meu porto de abrigo em todas as horas.

Aos meus amigos por todas as horas que não pude passar com eles porque estava cansada ou tinha de trabalhar, por toda a sua compreensão, apoio e amizade.

Resumo

A indústria *cloro-álcalis* é, actualmente, uma das maiores a nível europeu. Este processo industrial considera a produção de cloro, hidrogénio e soda cáustica a partir da *electrólise* de uma solução de cloreto de sódio. Apesar da existência de três tecnologias distintas, a *tecnologia de membranas* apresenta-se como a tecnologia ambientalmente mais favorável e, progressivamente, a economicamente mais rentável. No entanto, existe muito pouca informação na literatura aberta sobre este processo.

O conhecimento, o controlo e por fim a optimização dos *parâmetros críticos* deste processo são fundamentais para melhorar o desempenho da membrana e dos eléctrodos. A operação em condições ideais evita a degradação precoce tanto da membrana como dos eléctrodos e respectivos revestimentos. Tais condições têm influência sobre a concentração de água na membrana (inchamento) e sobre o desempenho das reacções electroquímicas.

Para tal, foi concluída a construção e teste duma instalação piloto da *electrólise* do cloreto de sódio e feito o seu arranque. Esta instalação permitirá o estudo e optimização das condições operatórias e de projecto das unidades industriais de *electrólise* da CUF-QI. Foram implementados uma série de testes para controlo de desempenho da célula. Foi ainda terminada a construção, teste e arranque duma unidade de caracterização de membranas que irá permitir estudar o efeito das condições operatórias nas várias propriedades das membranas.

Palavras-chave: *Cloro-álcalis; Electrólise; Tecnologia de membranas; Parâmetros críticos*

Abstract

Chloro-alkalis industry is now one of the biggest at European level. This industrial process regards the production of Chlorine, Hydrogen and Sodium Hydroxide from Sodium Chloride electrolysis. Despite the existence of three distinct technologies for the process, the *membrane technology* is regarded as the most favourable for the environment, and, progressively, after several improvements, the economically most profitable. Despite its importance, possibly on account of its economic relevance, there is very little information about this process in the open literature.

Knowledge, control and optimization of the *critical parameters* of this process are fundamental to improve the performance of both the membrane and the electrodes. Its functioning in ideal conditions avoids the premature degradation both of the membrane and of the electrodes and their coatings. Such ideal conditions have influence upon water concentration in the membrane (swelling) as well as on the course of the electrochemical reactions.

In order to achieve knowledge, control and optimization of these *critical parameters*, the construction of a pilot plant of *electrolysis* of Sodium Chloride was concluded, tested and started. This plant will allow the study and optimization of operating and project conditions for the electrolytic industrial units of CUF-QI. Several tests for the control of the cell performance were also carried out. Complementarily, a characterization unit for membranes, that will allow the study of the effect of the various operating conditions for the various relevant properties of the membranes, was finished building, tested and implemented.

Keywords: *Chloro-alkalis; Electrolysis; Membrane technology; Critical parameters*

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1	História da electrólise.....	1
1.1.2	A indústria <i>cloro-álcalis</i> na Europa	1
1.1.3	O processo de electrólise.....	2
1.1.4	Reacções secundárias	4
1.1.5	As membranas de permuta iónica.....	6
1.2	Contributos do Trabalho.....	7
1.3	Organização da Tese	8
2	Estado da Arte	9
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	11
3.1	Descrição Técnica.....	11
3.1.1	Unidade de Electrólise	11
3.1.2	Unidade de caracterização de membranas.....	16
3.2	Resultados experimentais	17
3.2.1	Pré-tratamento	17
3.2.2	Arranque da célula electroquímica	18
3.2.3	Avaliação da sobretensão elevada	26
3.2.4	Caracterização de Membranas.....	31
4	Conclusões	37
5	Avaliação do trabalho realizado.....	38
5.1	Objectivos Realizados.....	38
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	38
5.3	Apreciação final	38
Anexo 1	Fichas de Segurança	41
1.1	Cloro.....	41
1.2	Hidróxido de Sódio.....	43

Anexo 2	A indústria <i>cloro-álcalis</i> na CUF-QI.....	47
Anexo 3	Resistência dos Materiais	49
Anexo 4	Dimensionamento da Serpentina.....	50
Anexo 5	Arranque 28 de Novembro	52
Anexo 6	Ajustes	54
Anexo 7	Membrana com <i>blisters</i>.....	56

Notação e Glossário

$E_{célula}$	Potencial teórico da reacção electroquímica	V
$E^0_{cátodo}$	Potencial teórico do cátodo	V
$E^0_{ânodo}$	Potencial teórico do ânodo	V
E	Potencial experimental	V
F	Constante de Faraday	F
I	Densidade de corrente	A
n	Número de moles	mol
Q	Constante	
q	Caudal de substância produzida	mol.l ⁻¹
R	Resistência óhmica	Ω
S	Declive de Tafel	
V_T	Tensão	V
z	Número de electrões envolvidos	

Letras gregas

α^{AP}	Selectividade aparente	
η	Sobretensão	V

Lista de Siglas

AEM	Anion Exchange membrane
CEM	Cation Exchange membrane
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
DOE	Design of Experiments
IEM	Ion Exchange membrane

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

1.1.1 História da electrólise

Até 1970, os dois principais métodos de produção de cloro e soda cáustica eram as electrólises de uma solução pura de cloreto de sódio através dos processos em células de mercúrio e em células de diafragma. Estes dois métodos tiveram um importante papel a nível comercial por, aproximadamente, 100 anos. Em 1970 este era o estado da indústria: 30 % da produção mundial de cloro e de soda cáustica era produzida por tecnologia de células de diafragma e os restantes 70 % através de células de mercúrio [1].

Começou então a sentir-se alguma pressão ambiental sobre o amianto usado como componente principal do processo de células de diafragma e começaram a ser conhecidos os malefícios do mercúrio presente nas células de mercúrio.

Isto determinou que, na mesma altura, a investigação sobre processos com membranas de permuta iónica, o separador ideal, fosse acelerada. Atribui-se o desenvolvimento da primeira membrana de permuta iónica aos produtores E. I. Du Pont de Nemours. Ainda em 1970, assistiu-se ao desenvolvimento da primeira célula de membrana à escala piloto. Após três anos de estudos nesta instalação, em 1973, a célula de membrana foi replicada a uma escala maior, adquirindo um nível industrial, despertando o interesse comercial. Nos 30 anos seguintes iria prosseguir o desenvolvimento e optimização dos parâmetros críticos do processo de membranas, bem como da estrutura mecânica e química das membranas de permuta iónica, assistindo-se ainda nos dias de hoje a alguns refinamentos [1].

1.1.2 A indústria *cloro-álcalis* na Europa

Designa-se por *cloro-álcalis* o processo industrial que consiste em produzir cloro e soda cáustica (anexo 1), dois produtos valiosos, a partir de cloreto de sódio e água, produtos muito abundantes e económicos. Actualmente, a indústria de *cloro-álcalis*, apresenta-se como uma das maiores a nível europeu, produzindo mais de 10 milhões de toneladas anuais de cloro (figura 1), onde a Alemanha se destaca claramente com quase metade da produção [2].

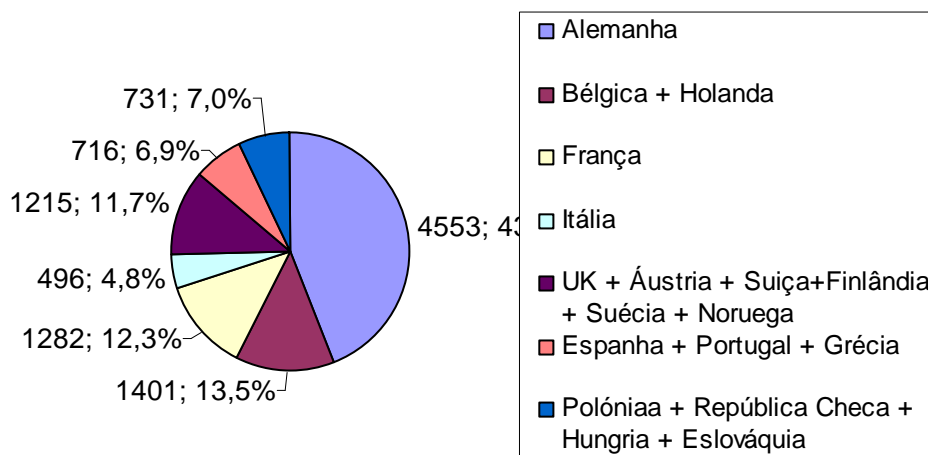


Figura 1 - Produção de cloro a nível europeu em 2006 (kton) (adaptado de [2]).

Mais de 85 % dos produtos da indústria farmacêutica e mais de metade dos produtos da indústria química (55 %) dependem do cloro. Estes produtos são necessários em sectores tão variados como: saúde, agrícola, alimentar, construção, têxtil, transportes, cosméticos, etc. [2]

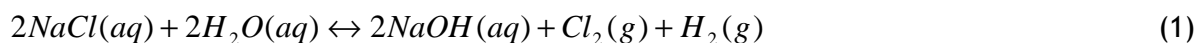
No mesmo processo, por cada tonelada de cloro, produzem-se cerca de 1,1 toneladas de soda cáustica. Este co-produto apresenta também um vasto leque de aplicações. Mais de metade da produção é usada na indústria química, a restante é utilizada em produtos como sabões e têxteis, no tratamento de água, na produção de alumínio e em refinarias [2].

Todos os anos são produzidas mais de 20 milhões de toneladas de cloro, soda cáustica e hidrogénio em 82 unidades fabris espalhadas pela Europa. Directamente, o sector emprega 39 000 pessoas em 20 países. O programa de sustentabilidade que envolve a indústria *cloro-álcalis* é considerado pioneiro a nível da indústria química europeia [2].

Há já 50 anos de experiência que ligam a CUF-QI à indústria *cloro-álcalis*. A CUF-QI produz anualmente 60 000 toneladas de cloro, com um rendimento de 92 % (anexo 2).

1.1.3 O processo de electrólise

No processo de electrólise, uma célula de membrana, alimentada com cloreto de sódio e soda cáustica, produz cloro, soda cáustica e hidrogénio (figura 2). A reacção global do processo é a seguinte:



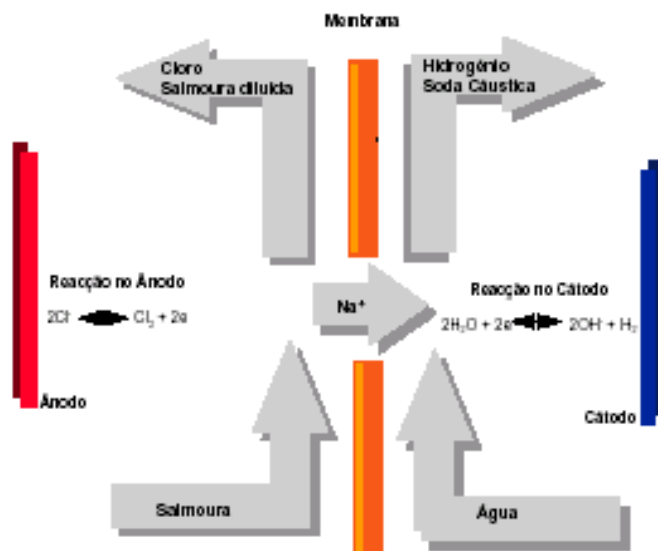


Figura 2 - Esquema de uma célula de membrana no processo de electrólise (adaptado de [3]).

A célula de membrana onde se processa a reacção electroquímica é constituída pelos seguintes componentes principais:

- Eléctrodo positivo, o ânodo.
- Electrólito, contido no compartimento do ânodo e designado por anólito. No presente caso o anólito é salmoura.
- Eléctrodo negativo, o cátodo.
- Electrólito, contido no compartimento do cátodo e designado por católito. No presente caso o católito é uma solução aquosa de soda cáustica.
- Membrana, separa o anólito do católito. A membrana tem a função de permuta catiónica (CEM - cation exchange membrane), impedindo a passagem de aniões.

A reacção electroquímica (1) não é uma reacção espontânea, sendo necessário fornecer uma dada corrente eléctrica para se estabelecer uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo.

A reacção global não é elementar, podendo dividir-se nas duas reacções de eléctrodo. No compartimento do ânodo é alimentada uma solução de cloreto de sódio saturada (300-305 g·l⁻¹) e o cloro gasoso é produzido por oxidação dos iões cloreto no ânodo:



Desta forma a salmoura saturada que entra no compartimento do ânodo, sai do mesmo compartimento como salmoura diluída.

Já no lado do cátodo, a hidrólise da água ocorre dando origem a hidrogénio e iões hidróxido:



Os iões sódio, que estão dissociados no compartimento do ânodo, migram até ao cátodo através da membrana de permuta catiónica, reagindo com os iões hidróxido, dando origem ao hidróxido de sódio com uma concentração que pode variar dos 32-35 % (v/v) [3]:



Neste processo, existem dois grandes desafios: o cloro e o hidrogénio formados reagem explosivamente e o cloro reage facilmente com NaOH formando hipoclorito. Assim, é necessário separar os produtos da reacção. A tecnologia de células de membranas permite uma separação eficaz não apresentando malefícios para o ambiente. É considerada tecnologia de ponta e é a escolhida para o estudo realizado [4].

1.1.4 Reacções secundárias

Na prática, o rendimento é obtido pela produção de hidrogénio, isto porque a solubilidade do hidrogénio na soda cáustica é muito pequena. Assim, todo o hidrogénio produzido pela reacção no cátodo é separado da soda cáustica.

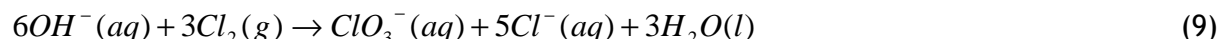
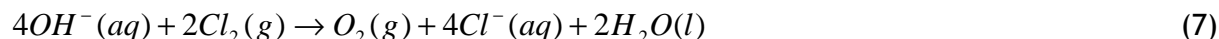
Como já foi visto, os iões cloreto combinam-se formando cloro gasoso. Contudo, nem todo o cloro produzido sai como produto final. Parte é consumido em reacções secundárias com os iões hidróxido que conseguem atravessar a membrana e outra parte sai dissolvido na salmoura. Este último, ocorre devido à dissolução do cloro em água e também devido à sua dismutação:



Apesar do ião hidróxido no católito ter tendência para se deslocar electricamente para o lado do ânodo, a membrana desempenha um papel importante no impedimento desta transferência. No entanto, a resistência oferecida pela membrana à passagem dos iões hidróxido vai diminuindo com o tempo de serviço, a transferência deste ião para o anólito através da membrana resulta numa perda de eficiência de corrente.

Caso a quantidade de iões hidróxido que atravessa a membrana seja suficiente para tornar o compartimento do ânodo num meio alcalino, muitas reacções secundárias podem ocorrer.

O  nio hidróxido, que passa para o lado do ânodo por difusão, reage com o cloro gasoso produzindo sobretudo oxig nio gasoso, hipoclorito e cloratos pelas seguintes equa es [5]:



Estes produtos secundários por sua vez podem dar origem a outros produtos.

Assim,   possível verificar como o processo de electrólise se pode tornar complexo e de difícil previsão atendendo à quantidade de reac es que podem ocorrer em simultâneo. Na figura 3 é apresentado um novo esquema do processo de electrólise, desta vez mais aproximado da realidade:

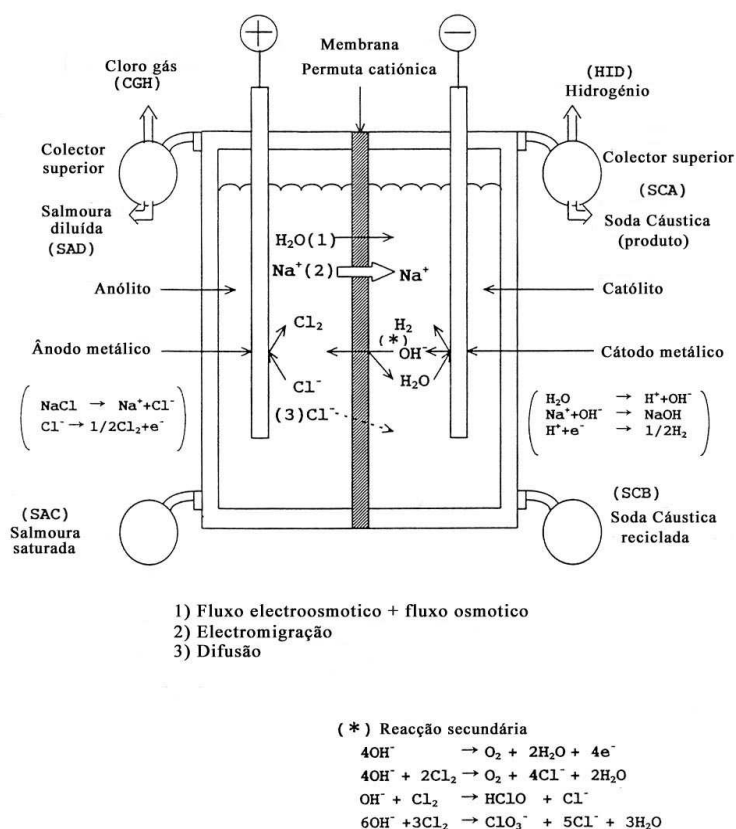


Figura 3 - Esquema completo de uma célula de membrana no processo de electrólise (adaptado de [5]).

Como se pode ver pelas reacções atrás indicadas, os teores de cloratos (na salmoura) e oxigénio (no cloro gasoso) são indicadores do rendimento da membrana, uma vez que são formados a partir de NaOH (ou OH⁻) que se perde, diminuindo a quantidade de NaOH formado como produto [5].

1.1.5 As membranas de permuta iónica

As membranas carregadas electricamente são conhecidas como membranas de permuta iónica (IEM - ion exchange membranes). Estas podem apresentar carga positiva ou negativa, membranas de permuta catiónica (CEM - cation exchange membranes) ou membranas de permuta aniónica (AEM - anion exchange membranes), respectivamente.

Na indústria *cloro-álcalis*, utilizam-se membranas de permuta catiónica. Cada camada constituinte da membrana apresenta uma função específica (figura 4): a camada sulfónica confere à membrana uma elevada condutividade, a camada carboxílica é responsável pela selectividade elevada da membrana, o reforço aumenta a resistência mecânica e o revestimento superficial facilita a libertação de gás [6].

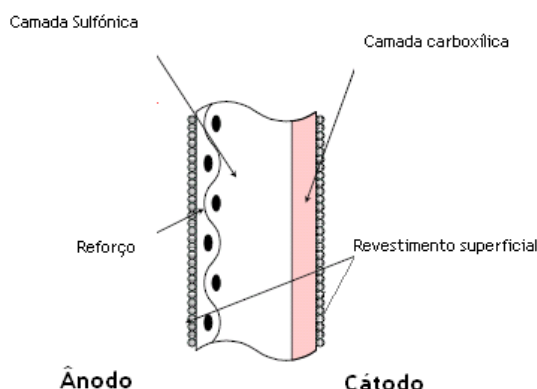


Figura 4 - Representação esquemática de uma membrana de permuta catiónica (Adaptado de [6]).

A membrana é constituída essencialmente por polímeros perfluorados funcionalizados (figura 5). Os polímeros utilizados têm duas funções, do lado do ânodo apresenta-se a camada sulfónica (S-layer) e do lado do cátodo a camada carboxílica (C-layer). A membrana FLEMION, usada no processo de electrólise, possui uma elevada capacidade de transferência de iões, um baixo conteúdo de água e uma concentração dos iões resultantes fixas [7].

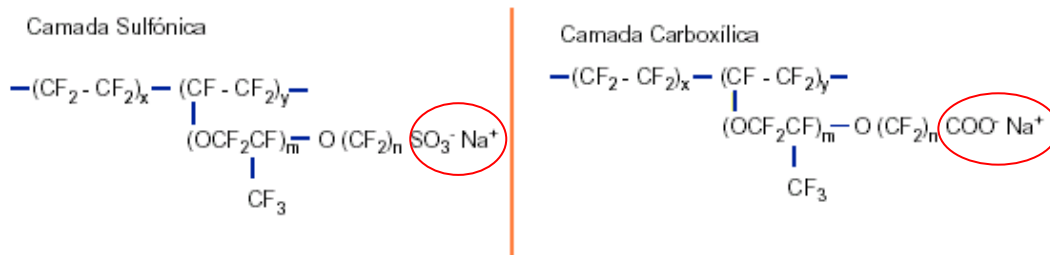


Figura 5 - Estrutura química das membranas FLEMION usadas no processo de electrólise.

Estas membranas, essencialmente, impedem a passagem dos iões cloreto (Cl^-) para o compartimento catódico e impedem, também, a passagem da maioria dos aniões hidróxido (OH^-) para o compartimento anódico. Isto é, idealmente, só permitem a passagem dos iões sódio (Na^+), que no seu movimento arrastam muita água, para o transporte da corrente do ânodo para o cátodo.

A avaliação das propriedades da membrana deve ser realizada conforme a sua aplicação. No caso da electrólise do $NaCl$, as características mais importantes requeridas para uma membrana de permuta iónica são [8]:

- Selectividade elevada - neste processo, a membrana de permuta catiónica deve ser altamente permeável aos catiões (Na^+) de forma a permitir o seu transporte e ao mesmo tempo deve ser impermeável aos iões hidróxido (OH^-). Esta rejeição acontece uma vez que a membrana possui carga fixa negativa repelindo as cargas do mesmo sinal - efeito de exclusão de Donnan [9]. A eficiência de corrente da célula relaciona-se directamente com a capacidade da membrana em rejeitar os aniões.
- Condutividade catiónica elevada - a condutividade catiónica da membrana deve ser elevada para permitir o transporte de iões sob um menor gradiente de potencial eléctrico possível, originado no transporte iónico durante o processo.
- Boa estabilidade mecânica - a membrana deve ser mecanicamente forte e possuir um grau de contracção e expansão baixo durante a transição de solução iónica diluída e concentrada à temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas.
- Estabilidade química elevada - a membrana deve ser estável na gama completa de pH (de 0 a 14) e tolerar a presença de agentes fortemente oxidantes.

1.2 Contributos do Trabalho

O desenvolvimento deste trabalho acontece numa altura em que a tecnologia de membranas foi implementada recentemente na CUF-QI e como tal, muitos problemas têm

surgido para os quais se procuram soluções. Foi feito um estudo aprofundado das condições operatórias, dos elementos constituintes de cada célula e das respectivas consequências no processo. O domínio destes parâmetros, bem como o conhecimento dos fenómenos reaccionais que podem ocorrer, permite um maior controlo da evolução do processo.

Uma vez que, na CUF-QI, a tecnologia utilizada para a produção industrial de cloro e soda cáustica é a mesma do estudo em questão, todas as melhorias no processo representam uma diminuição no consumo energético e como tal nos custos de funcionamento da instalação industrial.

Também a implementação dos métodos de caracterização de membranas irá permitir um maior conhecimento do efeito das condições operatórias nas principais características da membrana. Vai ser possível experimentar vários tipos de membranas e comparar a sua alteração, em termos de propriedades, ao longo do tempo.

1.3 Organização da Tese

A tese encontra-se dividida em cinco capítulos. A introdução faz uma breve apresentação da tecnologia de membranas e dos seus parâmetros críticos. O segundo capítulo, o estado da arte, tenta fazer um breve apanhado dos desenvolvimentos que estão a ser feitos actualmente ao nível dos constituintes das células de membranas: design da célula electroquímica, membranas de permuta iónica, eléctrodos e respectiva composição. O terceiro capítulo começa por descrever as duas unidades utilizadas no trabalho, bem como as melhorias efectuadas. Segue-se a apresentação dos resultados obtidos: o melhor pré-tratamento para a membrana, um arranque da célula electroquímica, a avaliação das altas sobretensões e por fim a implementação dos métodos de caracterização de membranas. Os pontos mais importantes a reter da elaboração deste projecto são sintetizados nas conclusões. Por fim, no capítulo 5, faz-se um balanço dos meses de projecto e apresentam-se as perspectivas de trabalho futuro.

2 Estado da Arte

O processo industrial da electrólise do cloreto de sódio, para além de apresentar uma grande complexidade, é dominado pelos grandes operadores internacionais que mantêm limitada a disponibilidade do conhecimento deste processo.

Na tecnologia de células de membranas, em termos cronológicos, podemos associar a década de 70 às células de pequena escala, a nível laboratorial; a década de 80 é conhecida pelos desenvolvimentos à escala piloto; a década de 90 ficará como a década da instalação das grandes plantas industriais; enquanto que a actual década ficará associada às grandes células bipolares e à elevada densidade de corrente [1].

A acompanhar este desenvolvimento, sentiu-se uma alteração a nível estratégico das grandes indústrias internacionais (figura 6). Quer por questões económicas, quer por problemas ambientais, a maioria da indústria *cloro-álcalis* foi forçada a evoluir na tecnologia de produção.

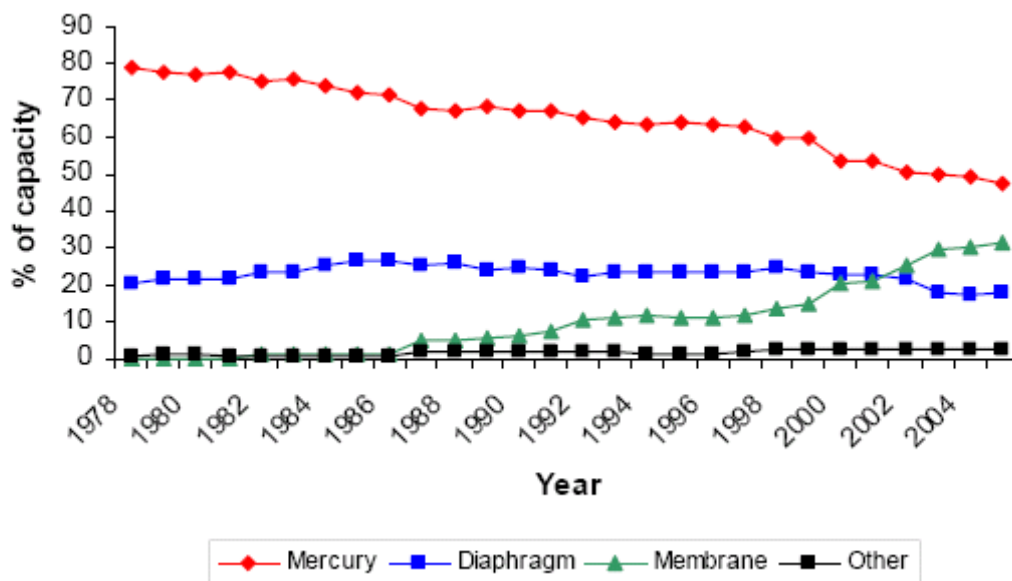


Figura 6 - Evolução das tecnologias de produção na indústria cloro-álcalis (adaptado de [1]).

Com a tecnologia de membranas a ganhar cada vez mais força neste sector industrial, é compreensível que tenha crescido um grande interesse no desenvolvimento dos principais intervenientes no processo: qualidade da salmoura [10], design da célula electroquímica, membranas de permuta iónica, eléctrodos e respectivo revestimento.

Passados quase 40 anos sobre o aparecimento desta tecnologia, o objectivo central continua intacto: a redução do consumo energético através do aperfeiçoamento dos elementos acima referidos.

Os maiores desenvolvimentos ocorrem, sem dúvida, na área das membranas, surgindo uma nova geração de membranas na procura da “membrana ideal”. Esta deve apresentar, para além de um baixo consumo energético, um tempo de vida longo e uma grande flexibilidade e estabilidade a nível operacional [11]. Para tal, assiste-se à optimização da capacidade de permuta iónica, à redução da espessura da membrana, ao melhoramento da sua resistência mecânica e a inovações ao nível do revestimento da membrana que torna possível a libertação de gás [12].

Também nos eléctrodos se assiste a um constante melhoramento das suas propriedades: novos materiais de base e de revestimento [13, 14], métodos de reactivação de eléctrodos danificados [15] e ainda a redução de consumo energético através da inibição da produção de hidrogénio com recurso aos cátodos despolarizados [16].

O estudo de células híbridas assume também um importante papel. Nestas células, a energia química gerada por uma célula de combustível é continuamente convertida em energia eléctrica utilizada como fonte para a célula de membrana [1, 17].

Com o objectivo de eliminar alguns processos dispendiosos que se seguem à electrólise, surgem ideias como um electrolisador a alta pressão que produz directamente cloro líquido, soda caustica a 50 % ou mesmo sólida [1].

Muitos destes estudos e projectos não justificam o investimento a nível industrial. No entanto, uma coisa é certa, para a indústria cloro-álcalis progredir, precisa de ser continuamente modernizada.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

O trabalho foi desenvolvido em duas unidades laboratoriais distintas: a instalação piloto de electrólise do cloreto de sódio e a unidade de caracterização de membranas. Estas funcionaram em paralelo uma vez que a caracterização de membranas acompanhou o arranque da célula electroquímica.

3.1 Descrição Técnica

3.1.1 Unidade de Electrólise

A instalação piloto de electrólise do cloreto de sódio, representada esquematicamente na figura 7, pode ser dividida em cinco secções:

- Armazenagem das matérias-primas e dos resíduos.
- Circuito de aquecimento das matérias-primas.
- Célula electroquímica.
- Colectores e quantificação dos produtos.
- Sistema de controlo e aquisição de dados.

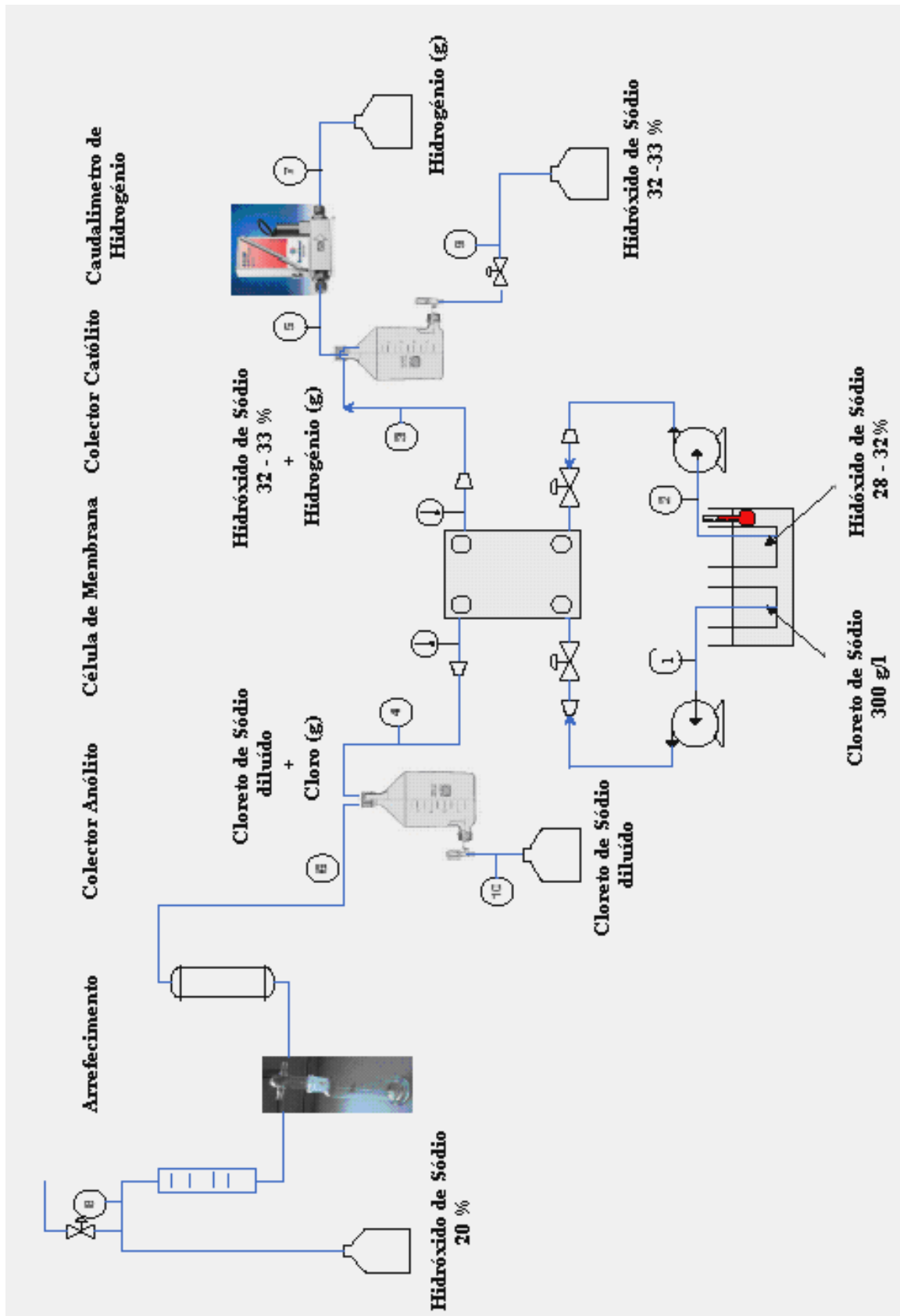


Figura 7 - Esquema representativo da unidade laboratorial de electrólise (adaptado de [18]).

Importa salientar que o processo de electrólise apresenta três fases de operação distintas: o arranque, a operação normal e a paragem. Consoante a etapa do processo, parâmetros como a temperatura, concentração do católito, concentração do anólito e densidade de corrente devem ser ajustados segundo os diagramas de evolução do processo (figura 8).

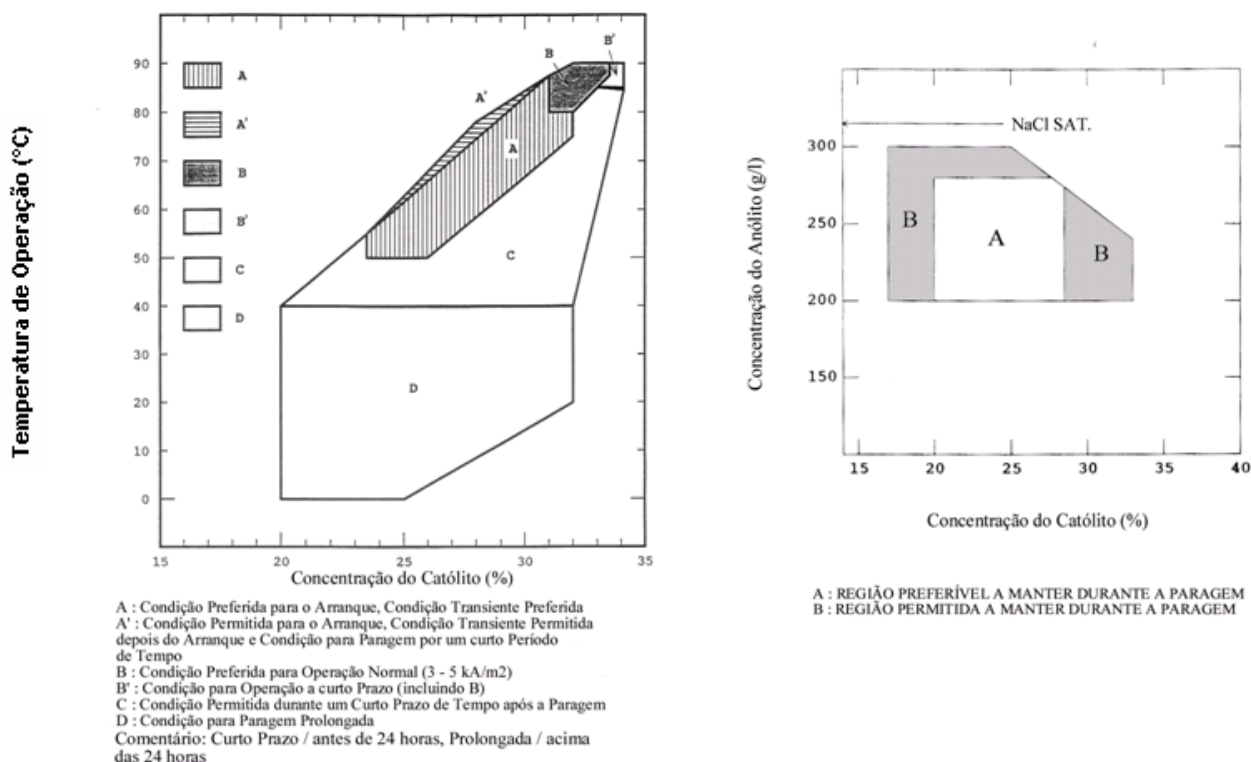


Figura 8 - Condições operacionais durante as diferentes etapas do processo (adaptado de [3]).

1. Armazenagem das matérias primas e dos resíduos

A salmoura 300 g·l⁻¹ é alimentada ao compartimento do ânodo enquanto soda cáustica de 28 % a 32 %, dependendo das restantes condições (figura 8), é alimentada ao compartimento do cátodo. Estas matérias primas são provenientes da área de produção da CUF-QI e todas as diluições necessárias são efectuadas com água desmineralizada.

2. Circuito de aquecimento das matérias-primas

A maior limitação aquando do início deste trabalho era a aquisição da temperatura desejada à entrada da célula electroquímica.

Foi então projectado um novo circuito de aquecimento das matérias primas. Assim, a temperatura desejada das matérias primas é obtida através de dois sistemas de aquecimento independentes.

Uma bomba peristáltica Watson Marlow 323 S, com duas cabeças (figura 7_1 e 7_2), bombeia as soluções ainda à temperatura ambiente. O aquecimento é feito através de duas serpentinas que se encontram submersas num banho termoestático de 2000 W, que permite o controlo da temperatura dentro de um erro de ± 1 °C, funcionando também como fornecedor de calor da célula. Verificou-se que este banho não era suficiente para caudais elevados, uma vez que a potência do banho limitava a transferência de calor para as soluções.

Recorreu-se a um pré-aquecimento das soluções. Estas passam através de duas serpentinas, que se encontram num aquário sem sistema de agitação, submersas em água glicolada com uma resistência de 3000 W. O pré-aquecimento eleva a temperatura das soluções da temperatura ambiente até, aproximadamente, 30 °C.

No dimensionamento destas serpentinas foram estudados e optimizados parâmetros como o material que a constitui, o qual deve apresentar um bom coeficiente de transferência de calor e ao mesmo tempo apresentar boa resistência química à salmoura e à soda a temperaturas elevadas (anexo 3); o comprimento, devendo ser suficiente para atingir a temperatura máxima desejada, ao caudal máximo de funcionamento; e ainda o design, que deve permitir e favorecer a formação de correntes convectivas.

Como tal, foram fabricadas duas serpentinas de aço inox 316, de 6 m de comprimento, circulares e de espaçamento entre cada volta de 5 mm (anexo 4).

Depois do aquecimento e antes da entrada na célula verificou-se a existência de muito ar nas tubagens que seria prejudicial para a membrana assim, foram acrescentadas ao circuito duas ampolas que permitem a remoção do ar antes da entrada na célula. Novamente foi estudado o melhor material para a função, sendo o teflon um material resistente às duas matérias-primas mesmo a altas temperaturas, com baixo coeficiente de transferência de calor (evitando grandes perdas) e ainda um material que não é totalmente opaco permitindo controlar a quantidade de ar presente.

3. Célula electroquímica

Uma célula de membrana comercial para múltiplas aplicações foi adquirida à Electrocell Europe A/S, Dinamarca (ElectroMP-cell, monopolar, 2-compartment) (figura 9). A célula é constituída por um ânodo Ti/DSA-Cl₂, um cátodo de níquel, caixilhos em PVDF (poli fluoreto de vinileno) e juntas de viton. A membrana utilizada é uma membrana de permuta

catiónica (CEM), Flemion 893.4 (Asahi Glass Co., Japão) com uma área efectiva de 100 cm². Todas as membranas utilizadas na célula foram previamente utilizadas na fábrica, não sendo por isso membranas novas.

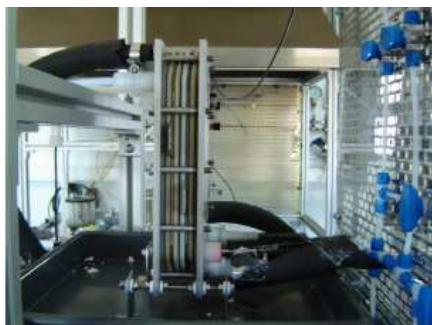


Figura 9 - Célula de membrana comercial

Com a obtenção de temperaturas mais elevadas, verificou-se que as juntas de viton não resistiam à corrente de soda alimentada à célula, assim foram feitas novas juntas num material mais resistente mas menos moldável, o teflon.

Para evitar as perdas de calor, fez-se uma camisa isolante que envolve a célula.

Como já foi explicado na secção introdutória, no lado do ânodo forma-se cloro gasoso que está saturado em vapor de água às condições em que ocorre a reacção (temperatura de 90 °C e pressão atmosférica) e salmoura diluída. Já do lado do cátodo, forma-se hidrogénio gasoso e soda cáustica concentrada.

4. Colectores e quantificação dos produtos

À saída do electrolisador existem dois colectores (figura 10), um recebe as correntes provenientes do ânodo (figura 7_4) e o segundo recebe as correntes provenientes do cátodo (figura 7_3).



Figura 10 - Colectores das correntes que saiem da célula electroquímica

As correntes de cloro gasoso e salmoura são separadas no colector. A salmoura diluída é directamente enviada para o depósito de salmoura diluída (figura 7_10). No entanto, sabe-se que nesta corrente sai algum cloro que se dissolve na salmoura. Quanto mais elevado o pH

e menor a temperatura, maior será a solubilidade do cloro na salmoura. Para evitar um aumento de pressão no recipiente dos resíduos ao longo do processo, este possui um respiro direccionado para uma solução de soda cáustica a 20 % que absorve o cloro. Já a corrente gasosa de cloro (figura 7_6) tem um circuito diferente, é arrefecida numa serpentina envolta em gelo onde a água condensada é recolhida. Após a secagem do cloro, este está pronto para ser quantificado, utilizando para o efeito um rotâmetro com corpo em teflon e flutuador de vidro. Caso o cloro ainda esteja húmido irá ocorrer condensação de água no interior do rotâmetro, impedindo o seu bom funcionamento. Cientes dos perigos do cloro para a saúde, a corrente gasosa é absorvida por uma solução de NaOH a 20 % (figura 7_8).

Também o hidrogénio gasoso e a soda cáustica são separados no colector. A soda cáustica é enviada directamente para o depósito de soda concentrada (figura 7_9). Já o hidrogénio gasoso (figura 7_5) passa por um processo de arrefecimento semelhante ao do cloro, sendo depois medido o seu caudal através de um caudalímetro. O arrefecimento deve ser eficaz para evitar a formação de condensados no caudalímetro. A saída do caudalímetro (figura 7_7) está direccionada para uma hotte que não permite a acumulação de um gás explosivo como o hidrogénio.

5. Sistema de controlo e aquisição de dados

A corrente é fornecida à célula por uma fonte de alimentação. Tanto a densidade de corrente como a diferença de potencial são lidas num mostrador com sinal de saída de 0-5 V.

Parâmetros como temperaturas de entrada e saída na célula, caudal de hidrogénio, corrente aplicada e tensão medida são adquiridos e gravados a partir de um programa criado para o efeito. Como se verá na próxima secção, os dados adquiridos são tratados para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

3.1.2 Unidade de caracterização de membranas

O módulo experimental para a caracterização de membranas de permuta iónica (caixa em acrílico 250 x 170 x 250 mm) é constituído por dois compartimentos alimentados por duas bombas peristálticas (figura 11). O interior é circular com um diâmetro interno de 150 mm e a célula de difusão onde é colocada a membrana tem um diâmetro de 50 mm. Esta unidade possui dois agitadores em Teflon alimentados por dois motores eléctricos ligados em paralelo. A temperatura das soluções deverá ser controlada a 25 °C através dum banho termoestático e a diferença de potencial eléctrico da membrana é medida entre dois eléctrodos de referência (Calomel) cujo electrólito é constituído por uma solução de KCl 3M.

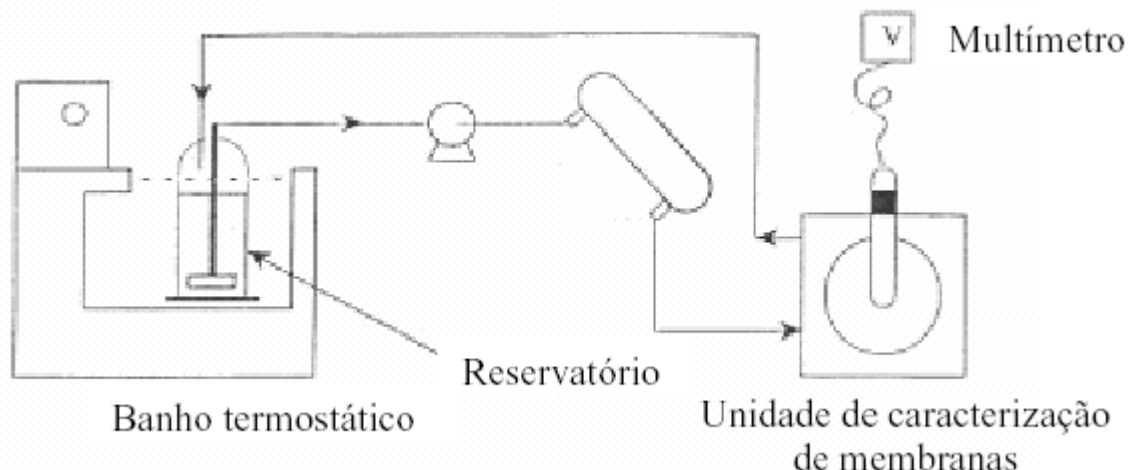


Figura 11 - Esquema representativo da unidade de caracterização de membranas.

Nesta unidade irá determinar-se a selectividade da membrana, o transporte de água através da membrana, a sua resistência eléctrica e a sua estabilidade mecânica e química. No entanto, o único método já implementado é a determinação da selectividade da membrana.

Para completar a caracterização da membrana, deverá ser determinada a capacidade de permuta iónica, o conteúdo em água e a densidade de carga.

3.2 Resultados experimentais

3.2.1 Pré-tratamento

A quantidade de água que a membrana retém, é determinante não só para as suas propriedades mecânicas e para a sua estabilidade dimensional, mas também afecta a selectividade iónica da membrana, a sua condutividade iónica e permeabilidade hidráulica.

A alteração dimensional da membrana relativa ao seu estado de hidratação, depende de parâmetros como as propriedades da membrana, composição e temperatura da solução em contacto com esta.

Assim, para evitar o enrugamento precoce da membrana, foi estudado o melhor pré-tratamento a que se deve sujeitar a membrana. Depois de vários testes, verificou-se que para compensar a expansão que ocorre devido ao aumento da temperatura, a membrana deve estar 24 horas submersa numa solução de soda cáustica 2 % a 25 °C e só depois ser instalada.

Observando a figura 12 percebem-se as variações na dimensão da membrana ao longo do processo.

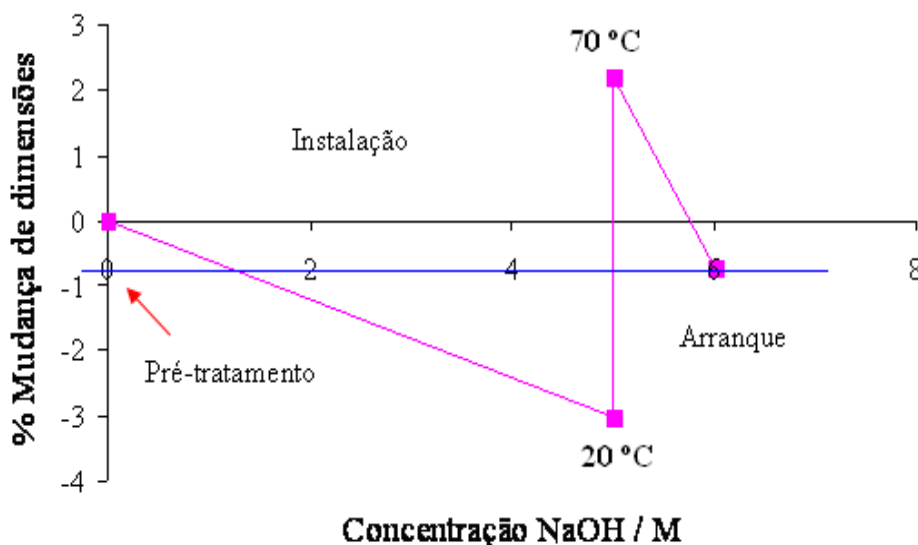


Figura 12 - Mudança de dimensões da membrana.

Assim a membrana é instalada ligeiramente retraída sendo estas as suas dimensões originais. Sofre uma retracção logo após a sua instalação devido ao aumento de concentração, seguida de uma grande expansão devido ao aumento de temperatura. O arranque obriga a um progressivo aumento de concentração o que implica uma retracção da membrana. Em termos percentuais, estas alterações nas dimensões igualam-se praticamente, o que faz com que a membrana recupere as dimensões originais.

3.2.2 Arranque da célula electroquímica

Nesta secção é apresentado um exemplo de um arranque da célula electroquímica. O arranque aqui ilustrado já conta com todas as melhorias efectuadas na instalação experimental, tendo sido uma das últimas experiências realizadas. Para observar o efeito destas melhorias e a evolução dos parâmetros críticos, apresenta-se no anexo 5 um arranque da célula electroquímica numa fase inicial do projecto de optimização.

A corrente máxima atingida neste arranque foi de $2,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ (figura 13). Por questões de segurança nunca se ultrapassa a tensão de 4,0 V. Assim, as alterações efectuadas tiveram como principal objectivo baixar o consumo energético da célula, baixando a tensão entre os dois eléctrodos para a mesma corrente aplicada (abaixamento das sobretensões).

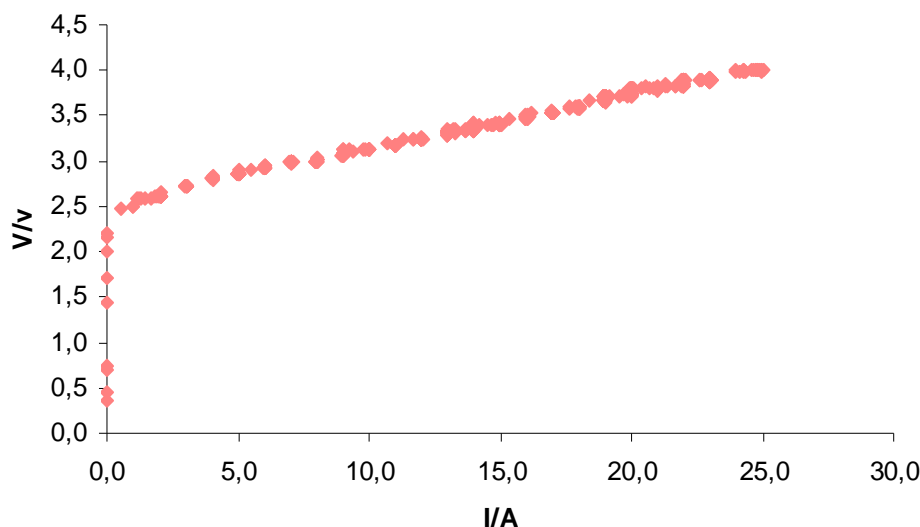


Figura 13 - Tensão obtida para a corrente aplicada   célula electroquímica durante o arranque.

O potencial teórico da reac o electroquímica é calculado fazendo a diferença entre o potencial do cátodo e o potencial do ânodo:

$$E_{célula} = E_{cátodo}^0 - E_{ânodo}^0 = -2,1876 \text{ V} \quad (10)$$

No entanto, pela figura 13, verifica-se um afastamento relativamente ao potencial de equilíbrio de circuito aberto, uma vez que o potencial lido   aproximadamente 2,5 V. A magnitude deste desvio depende de factores como a densidade de corrente e das condi es de opera o da célula electroquímica. A este fen meno d -se o nome de grau de polariza o dos eléctrodos e   quantificado pela sobretensão ou sobrepotencial:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (11)$$

A sobretensão depende do estado dos eléctrodos e da densidade de corrente segundo a equa o de Tafel [9]. A natureza do eléctrodo, o seu revestimento e as condi es operatórias da célula, tais como a concentra o do electrólito, pH e temperatura (figura 14), afectam o estado de polariza o do eléctrodo e como tal a sobretensão.

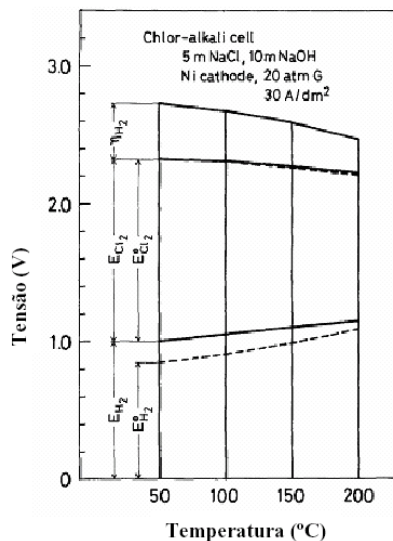


Figura 14 - Contribuição da temperatura de operação para a tensão da célula electroquímica (adaptado de [9]).

Pretende atingir-se uma intensidade de corrente de $4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ com uma tensão inferior a 4 V. Os valores experimentais obtidos estão assim aquém do objectivo em termos de eficiência energética da célula. Uma vez que uma sobretensão alta representa custos energéticos acrescidos, é da maior importância descobrir a causa do aumento de voltagem.

O desempenho da célula electroquímica depende das condições operatórias e de projecto. Recorrendo à literatura disponível e aos dados experimentais obtidos, as condições de operação foram progressivamente ajustadas.

A temperatura deve subir gradualmente para acompanhar o aumento de corrente (figura 15) e de concentração do católito (figura 17). Deve rondar os 70 °C no início do arranque e os 90 °C já em operação normal.

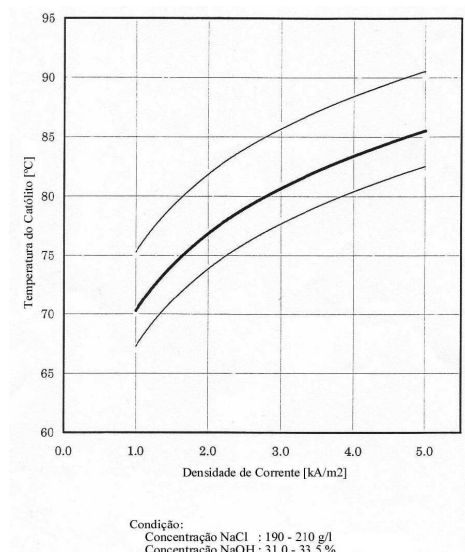


Figura 15 - Temperatura de operação do cátodo para uma dada densidade de corrente (adaptado de [3]).

A figura 16 mostra a história da temperatura à entrada e saída do cátodo:

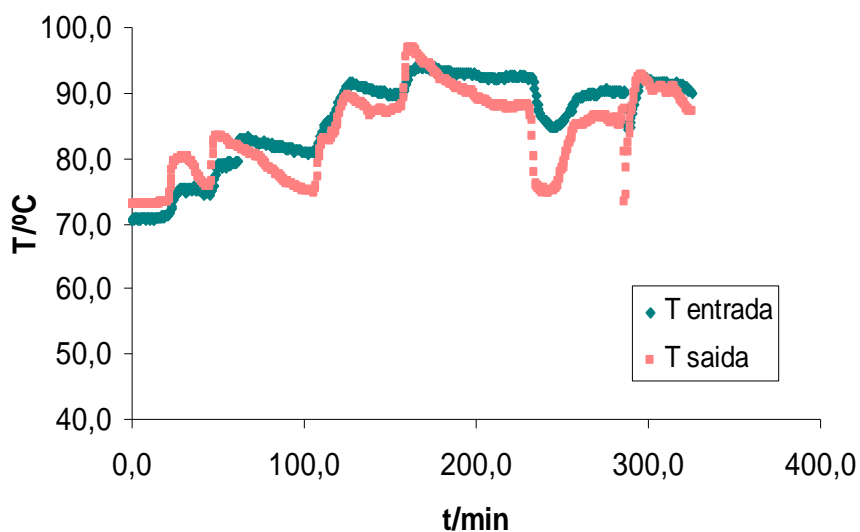


Figura 16 - História da temperatura à entrada e saída do cátodo.

Também a condutividade da membrana varia com a temperatura (figura 17) e com a quantidade de água disponível na membrana que é determinada pelas concentrações dos electrólitos (figura 18).

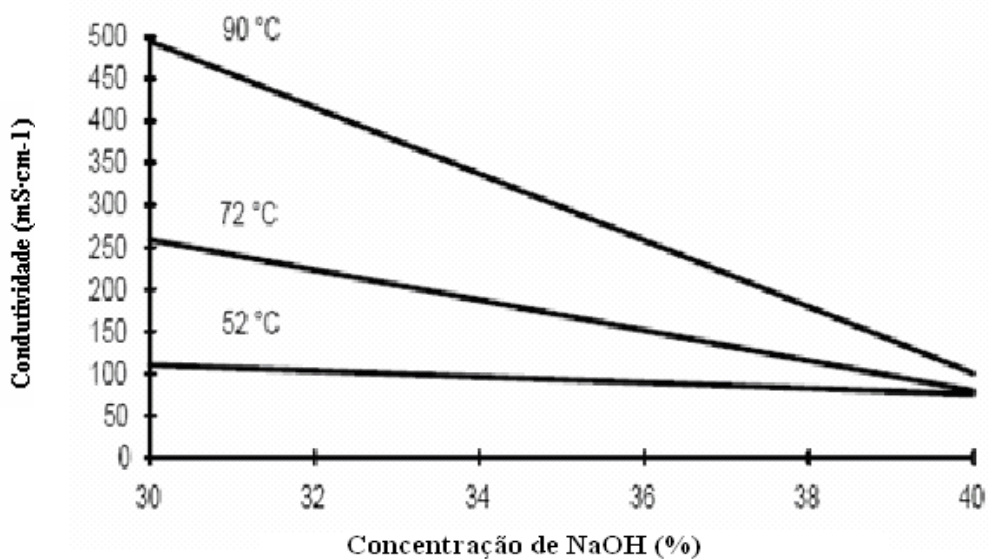


Figura 17 - Efeito da concentração de NaOH e da temperatura na condutividade da membrana (adaptado de [3]).

Os iões sódio transportam a corrente através da membrana. No entanto, há uma relação entre o transporte de iões sódio e o transporte de água que é arrastada com estes iões - número de moles de água / número de moles de ião sódio. Esta depende fortemente do estado de hidratação da membrana.

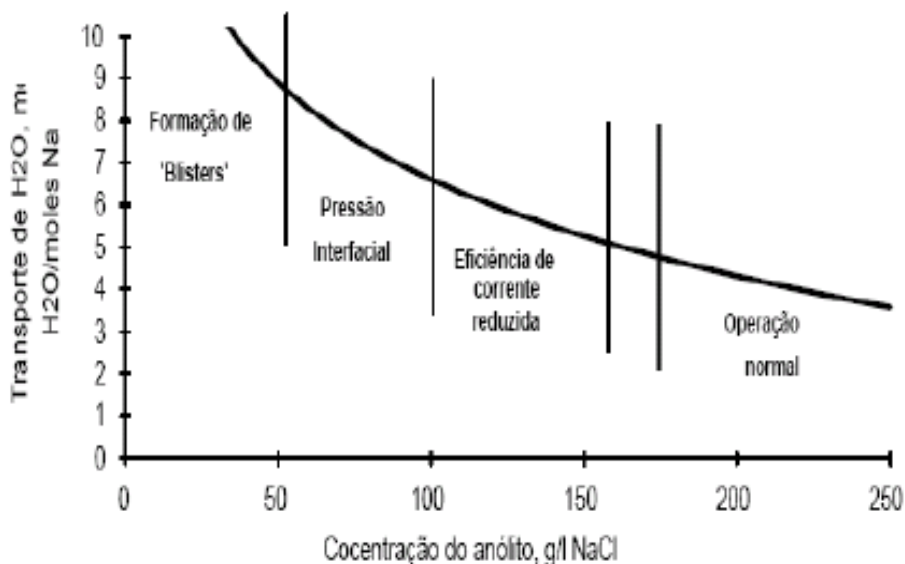


Figura 18 - Variação do transporte de água através da membrana de permuta catiónica em função da concentração de NaCl (adaptado de [3]).

Determinante no grau de hidrata o da membrana, a concentra o dos electrólitos é fundamental em termos do desempenho da membrana. Se a membrana estiver desidratada, a sua condutividade decresce consideravelmente, provocando uma diminui o da sua capacidade de permuta i nica, aumentando a sobretensão da célula. Por outro lado, se o grau de hidrata o da membrana for demasiado elevado, a sua selectividade decrescerá e, no limite, a sua capacidade de permuta i nica pode ser excedida, provocando s rios danos na integridade física da membrana.

Assim, as concentra es do anólito e do católito foram mantidas dentro dos valores previstos (figura 8). Durante o arranque, a concentra o do católito deve ser 28 % (m/m) e a temperatura da célula de aproximadamente 70  C.   medida que a corrente aplicada   aumentada estes dois parâmetros devem ser ajustados. Assim, a concentra o do católito passa de 28 % a 30 % e numa fase final a 32 % com uma temperatura de, aproximadamente, 90  C.

Outro factor muito importante no desempenho da célula electroquímica é o caudal de alimenta o. O caudal deve ser ajustado   medida que se aumenta a corrente para permitir a reposi o do anólito e do católito junto dos eléctrodos.

Foi ainda possível constatar que o sistema necessitava de um tempo para estabilizar após cada altera o. Decidiu-se que, cada subida na corrente aplicada, correspondesse a uma subida no caudal de alimenta o e na temperatura. Após cada altera o deixou-se o sistema atingir o equilíbrio em patamares de aproximadamente 10 minutos (figura 19).

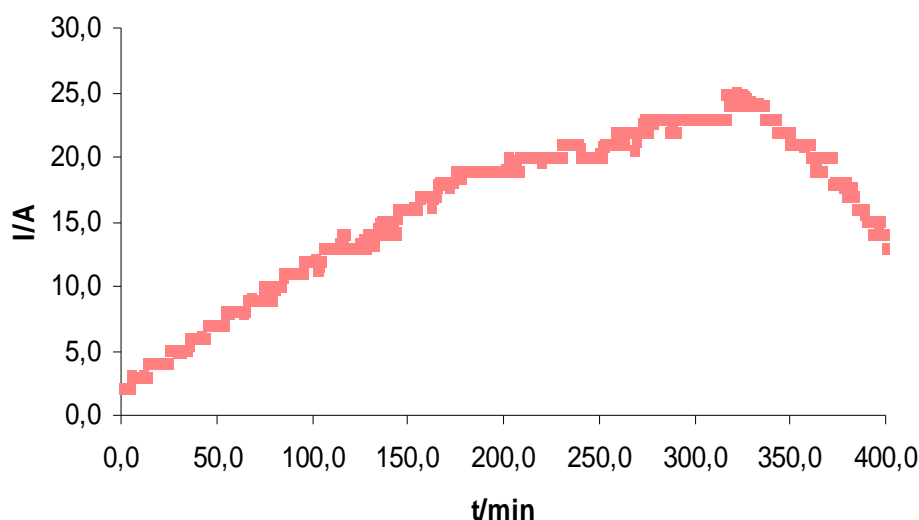


Figura 19 - Patamares de estabiliza o do sistema.

Em resultado deste arranque da célula electroquímica, as correntes gasosas de hidrog nio (figura 20) e cloro (figura 22) foram registadas   medida do aumento da corrente aplicada.

A lei de Faraday diz-nos que a quantidade de substâncias produzidas num eléctrodo é proporcional à corrente aplicada, para uma eficiência de 100 %:

$$q = \frac{I \times n}{z \times F} \quad (12)$$

Onde q é o caudal da substância produzida, I a densidade de corrente, n o número de moles, z o número de electrões envolvidos e F a constante de Faraday (96 500 coulomb).

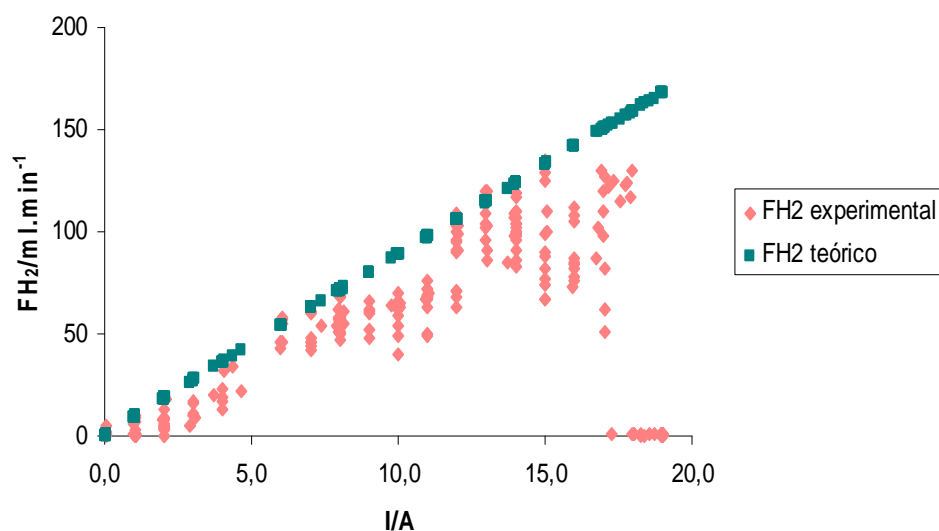


Figura 20 - Compara o entre o caudal de H₂ experimental e teórico (lei de Faraday) em função da corrente aplicada

O caudal de hidrog nio obtido ao longo da experiência encontra-se próximo do obtido pela lei de Faraday. A diferenç a entre estes pode ser justificada pela eficiência de corrente. Como foi visto, a lei de Faraday calcula o valor teórico do caudal de hidrog nio para uma eficiência de corrente de 100 %, o que não se verifica neste arranque (figura 21). Pelo contrário, para valores de densidade de corrente inferiores a 1,5 kA.m⁻² sabe-se que a eficiência de corrente é reduzida [9].

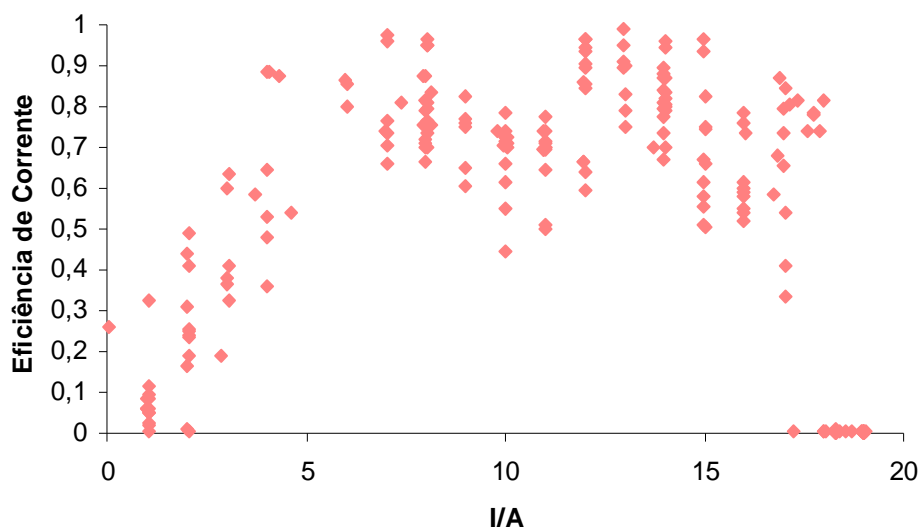


Figura 21 - Eficiência de corrente em função da densidade de corrente

No entanto, verifica-se que as oscilações de caudal vão aumentando com a corrente aplicada. Estas oscilações de caudal são apenas o resultado das oscilações de pressão no sistema. Espera-se em breve alterar a tubagem de saída da célula para facilitar a passagem dos gases formados até ao colector e assim diminuir as oscilações de pressão. Para o mesmo efeito, também as perdas de carga existentes após os colectores vão ser reduzidas ao máximo.

Neste arranque ocorreu condensação no caudalímetro, que deixou de registar os valores a partir dos $1,8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Já relativamente ao caudal de cloro (figura 22), a sua medição apresenta pouco rigor uma vez que a leitura do rotâmetro é pouco precisa. Da mesma forma, a leitura do caudal de cloro é afectada pelas oscilações de pressão, agravada do erro de leitura.

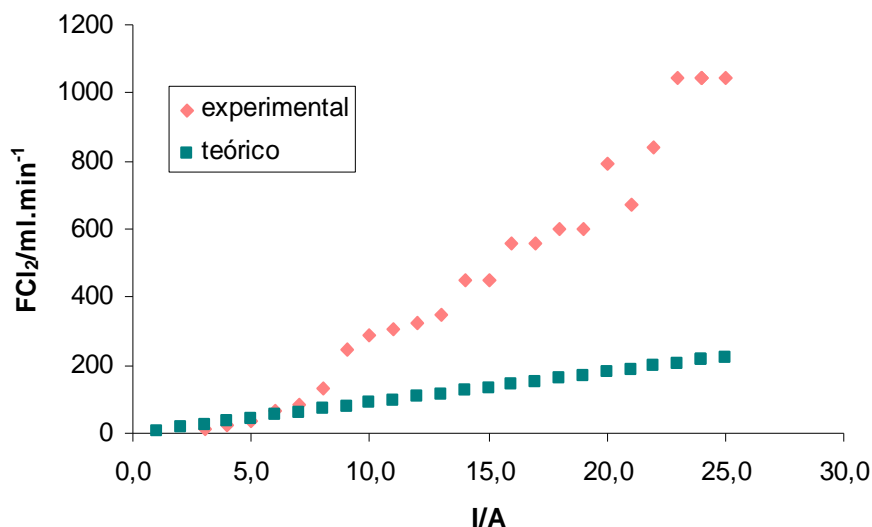


Figura 22 - Caudal de cloro medido pelo rotâmetro e teórico obtido pela lei de Faraday

Sabe-se que no ânodo, para além de cloro, há produção de oxig nio através da reacção secundária eq. (7). O rotâmetro contabiliza a produção de gás e não a produção de cloro. Assim, a produção experimental ultrapassa a produção teórica. No entanto, os valores obtidos são excessivamente altos, devendo ser estudada uma outra forma de medição do caudal de cloro. Espera-se em breve substituir o rotâmetro existente por um caudalímetro com maior precisão preparado para a medição de cloro.

3.2.3 Avaliação da sobretensão elevada

Apesar dos problemas de pressão, que estão a ser resolvidos, considera-se que as condições operatórias estão controladas e ajustadas a cada etapa do processo. Assim, provavelmente, a única causa possível para a obtenção de uma sobretensão mais elevada será a degradação física dos componentes da célula: eléctrodos ou membrana.

Foi utilizado como meio de diagnóstico um método que identifica as mudanç as nos componentes da célula. Este método, apresentado por Hardee (1995) envolve um ajuste dos pontos experimentais da tensão vs densidade de corrente   equa o [19]:

$$V_T = S \times \log(I) + R \times I + Q \quad (13)$$

Onde,

S = Declive de Tafel

R = Resistência

Q = Constantes (log da densidade de corrente, potencial de equilíbrio)

Nesta equação, podemos associar os termos S e Q ao desempenho dos eléctrodos e o termo R à resistência óhmica da célula (electrólito, membrana e estrutura). Para poder haver uma avaliação ao longo do tempo foram seleccionadas quatro experiências que decorreram nos últimos seis meses: 29 de Agosto, 26 de Outubro, 26 de Dezembro e 30 de Janeiro, sendo esta última a do arranque até aqui apresentado. Para todas foi utilizado o mesmo método e ajustada a equação (13) (anexo 6). A partir dos parâmetros do ajuste (tabela 1) é possível distinguir os problemas dos eléctrodos dos das membranas.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos pelo ajuste.

Arranque	S	R	Q
29-Ago*	0,09	0,70	2,20
26-Out	0,22	0,65	2,35
26-Dez	0,31	0,50	2,70
30-Jan	0,38	0,45	2,70

* Obtido por Eng. Catarina Dias

Como é possível observar, a principal causa de sobretensão elevada é a degradação dos eléctrodos. Os parâmetros S e Q vão crescendo com o tempo de utilização. Para acompanhar estas análises, foram realizadas imagens de microscopia electrónica no CEMUP. Surgem então várias possíveis contribuições para este aumento de tensão [20]. Em relação ao ânodo, sabemos que apresenta um substrato de titânio com um revestimento de $\text{RuO}_2\text{-Ti-Ir-O}_2$ (figura 23).

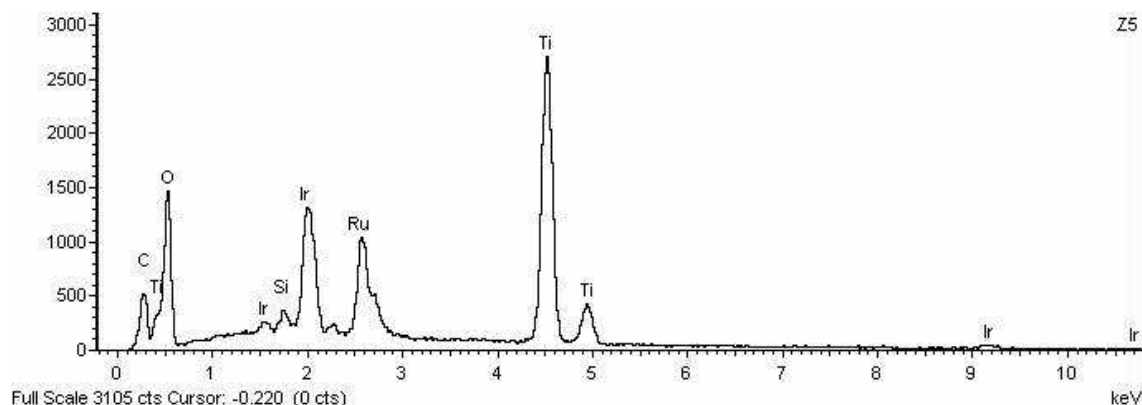


Figura 23 - Espectro da estrutura base do ânodo: substrato e revestimento.

No entanto, verificou-se que muitas zonas da superfície não apresentavam esta estrutura, parecendo haver muitos depósitos (figuras 24 e 25). O envenenamento dos centros activos com substâncias orgânicas ou metais (Ba, Fe) é uma das causas prováveis.

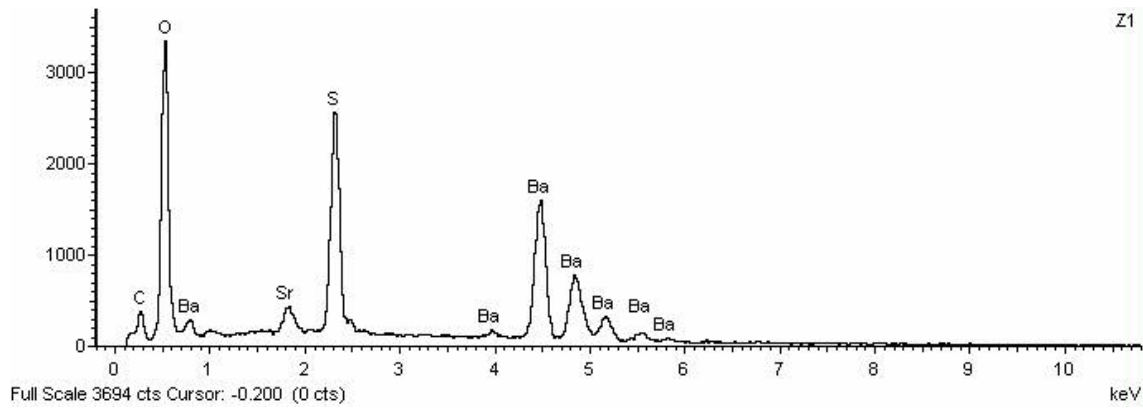


Figura 24 - Espectro do ânodo com deposição de bário

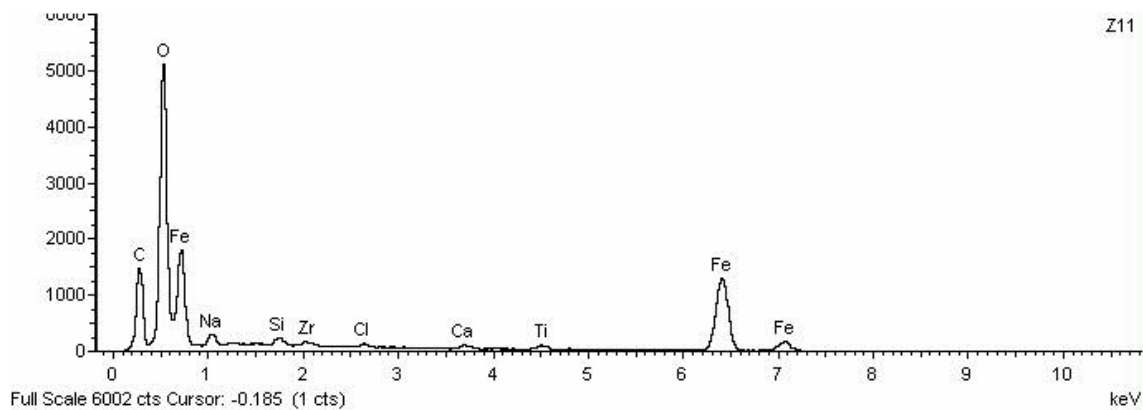


Figura 25 - Espectro do ânodo com deposição de ferro

Também se verificou a deposição de impurezas inerentes à salmoura: cálcio, magnésio e alumínio silicatos são dos mais frequentes (figura 26).

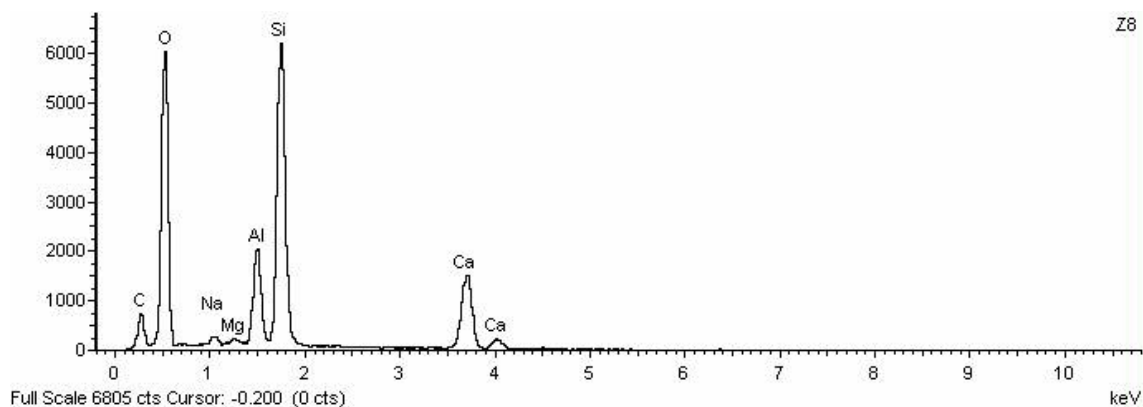


Figura 26 - Espectro do ânodo com impurezas da salmoura

Pode ainda ocorrer passivação do substrato de titânio se os iões OH^- conseguirem migrar até ao ânodo, formando um revestimento de TiO_2 não-condutor. Para pH elevado, a dissolução do revestimento é favorecida:



Após a dissolução do revestimento pode ainda ocorrer corrosão do titânio do substrato.

O cátodo pode também ser o causador das altas voltagens. Na sua constituição base apresenta apenas níquel (figura 27) mas foram encontradas muitas contaminações.

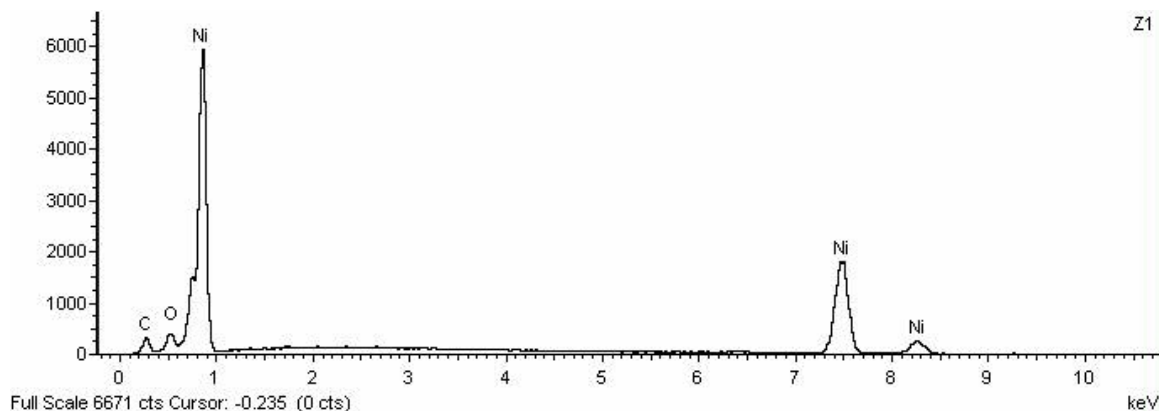


Figura 27 - Estrutura base do cátodo

Sabe-se que os cátodos sofrem um aumento da sobretensão do hidrogénio com o tempo. Um dos principais factores para que isso aconteça é a deposição de ferro que neste caso é quase nula. Verificou-se a deposição de impurezas provenientes da salmoura, sendo o alumínio e a sílica as que estão em maior quantidade (figura 28).

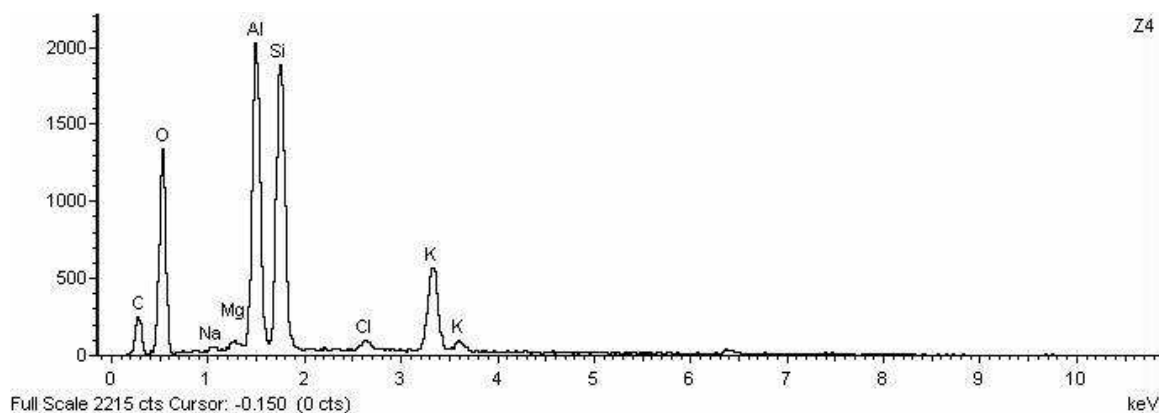


Figura 28 - Espectro do cátodo com impurezas provenientes da salmoura

Os eléctrodos existentes apresentam um grande desgaste, devendo ser substituídos brevemente, assim que toda a instalação esteja completamente optimizada.

Já o parâmetro R , é um indicador da resistência da célula. A descida da resistência pode ser vista como um acompanhamento natural das alterações efectuadas na instalação durante os últimos seis meses. Com este parâmetro, é possível observar o efeito das condições operatórias, do pré-tratamento da membrana e do estado físico da membrana. Não pode ser ignorado que as membranas utilizadas na célula são provenientes da fábrica tendo já sido utilizadas.

Assim, uma vez que no último arranque as condições operatórias já estavam ajustadas às condições aconselhadas pelos fornecedores e pela literatura (figura 8), a resistência ainda presente é associada ao grande distanciamento que existe entre os eléctrodos e a membrana provocando uma resistência significativa inerente ao electrólito. Também a própria estrutura da membrana, impurezas que se tenham depositado na sua superfície ou danos físicos da membrana podem contribuir para este valor.

Em termos de *design* da membrana, factores como o tipo de polímero constituinte, a sua espessura (quanto mais finas menor a resistência), o tipo de reforço e o revestimento que permite a libertação de gás são factores que têm influência na tensão da célula. No entanto, estes estão fora do nosso controle uma vez que nos devemos, para já, cingir às membranas utilizadas na fábrica.

Para verificar a presença de depósitos na superfície da membrana, foi utilizada novamente a microscopia electrónica. Uma membrana com três semanas de operação na instalação foi analisada. No entanto, nada mais do que a própria estrutura do polímero foi encontrado, tanto na camada sulfónica (figura 29) como na camada carboxílica (figura 30).

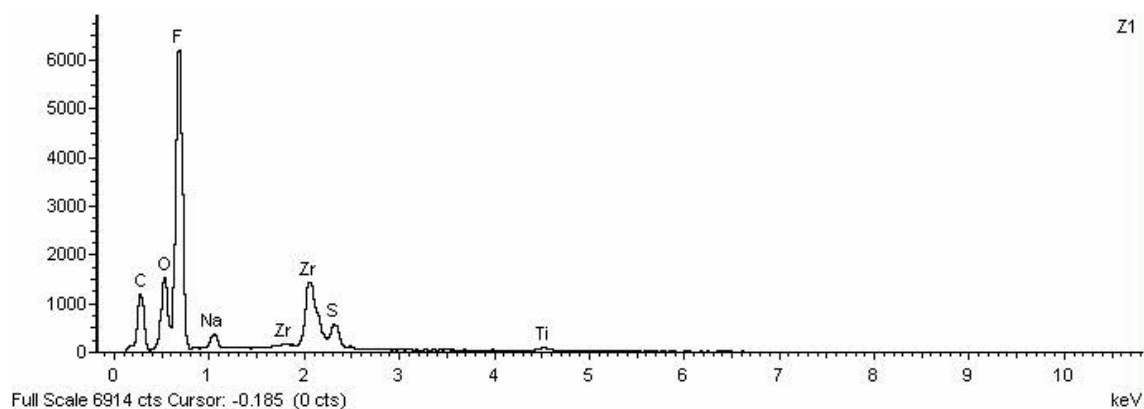


Figura 29 - Espectro geral da camada sulfónica

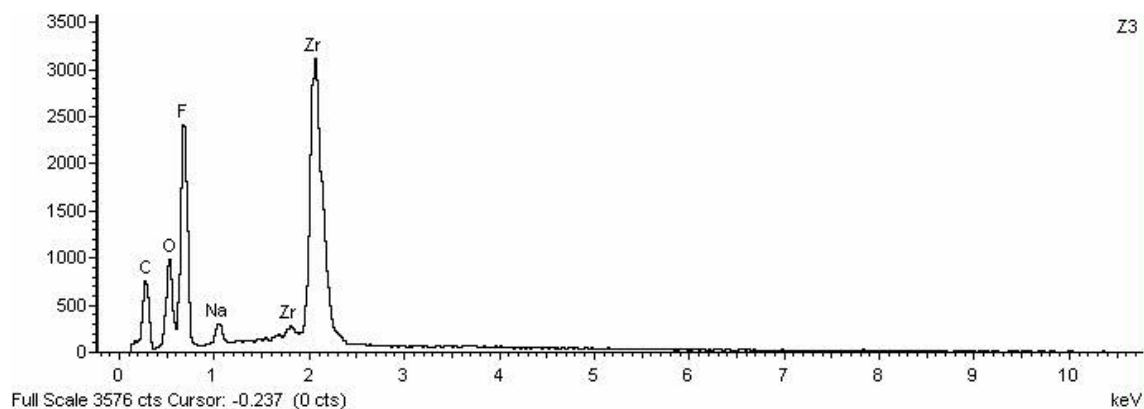


Figura 30 - Espectro geral da camada carboxílica

Como é possível observar, para além da estrutura base do polímero (C, O, F) encontra-se o zircónio, elemento que facilita a libertação de gás. Foi possível verificar, que em algumas zonas da membrana esta camada já não existia.

Quanto aos iões sódio, era de esperar a sua presença uma vez que eles são transportados do ânodo para o cátodo, por permuta catiónica, através da membrana. O titânio presente na camada sulfónica é indicador da degradação física do ânodo utilizado. Os espectros obtidos apenas dão informação da superfície da membrana. Assim, a deposição de impurezas provenientes da salmoura como Ca, Mg e Ni e de impurezas provenientes da soda como Fe, Ni e Si não se faz sentir na superfície da membrana durante a operação. No entanto, mais adiante, é possível verificar que tais impurezas apresentam zonas preferenciais de deposição, ao longo da espessura da membrana, consoante o perfil de pH da membrana. Por isso, não deve ser ignorada a possibilidade destas ocorrerem no interior da membrana.

3.2.4 Caracterização de Membranas

O trabalho desenvolvido nesta secção, é apenas demonstrativo da implementação dos métodos de caracterização de membranas. Foram realizados vários testes de caracterização de membranas até serem obtidos valores próximos dos valores apresentados em literatura [8].

Para este estudo, foram utilizadas três membranas de permuta catiónica Flemion 893.4, em diferentes condições físicas. A primeira, designada “nova”, vem directamente da produção e aparentemente não apresenta nenhuma degradação física. A segunda membrana, dita de “operação”, para além do tempo de operação a que foi sujeita na fábrica, foi utilizada durante três semanas na célula de membrana. Por fim, a membrana denominada de “blisters” vem também directamente da produção apresentando uma visível degradação física, inclusive com formação de bolhas (Anexo 7).

Apresentam-se de seguida os métodos implementados e os respectivos resultados da caracterização de membranas que, num trabalho futuro, irão ser conclusivos em termos do desgaste provocado na membrana a partir de condições operatórias diferentes.

3.2.4.1 Selectividade

Na determinação da selectividade das membranas foi utilizada a instalação descrita em 3.1.2. A selectividade de uma membrana é determinada pela razão entre o fluxo de um componente específico, neste caso Na^+ , e o fluxo mássico total que passa através da membrana, sujeito a uma dada força motriz.

Idealmente, uma membrana de permuta catiónica deve ser permeável apenas a catiões. A selectividade calculada neste trabalho não contabiliza o transporte de água através da membrana, é um método estático que nos indica o valor da selectividade aparente.

Foi implementado o método para determinação da selectividade:

- Deixar a membrana em solução de NaCl 0,1 M durante uma noite.
- Colocar a membrana na instalação descrita em 3.1.2.
- Recircular as soluções de 0,1 M e 0,5 M de NaCl através das células (900 ml·min⁻¹).
- Ligar a agitação.
- Deixar 20 minutos a estabilizar.
- Medir o valor do potencial da membrana.

A selectividade aparente calcula-se pela seguinte fórmula:

$$\alpha^{AP} (\%) = \frac{\Delta V_{medido}}{\Delta V_{teórico}} \times 100 \quad (15)$$

Onde,

α^{AP} = selectividade aparente;

ΔV_{medido} = diferença de potencial medida após os 20 minutos de estabilização (mV);

$\Delta V_{teórico}$ = diferença de potencial a 25 °C (mV).

Na tabela 2 apresentam-se os valores determinados.

Tabela 2 - Selectividade (%) das três membranas apresentadas

		Camada	
		Sulfónica	Carboxílica
Membrana	Nova	83,9	92,6
	Operação	76,8	87,3
	Blisters	67,3	78,3

A selectividade de uma membrana deve ser avaliada sempre a par da sua permeabilidade. No entanto, o método da determinação da permeabilidade ainda não foi implementado, contando com a sua implementação para breve. É possível para já, uma análise muito superficial e pouco precisa dos resultados obtidos.

Como é possível observar, a selectividade de uma membrana diminui com as más condições operatórias. A diminuição acentuada da membrana nova para a membrana de operação é exagerada, uma vez que nas imagens de microscopia electrónica a membrana não

apresenta depósitos que justifiquem tal descida de selectividade. Pode, no entanto, suspeitar-se de uma deposição no interior da matriz da membrana. Sabe-se que a deposição de impurezas ocorre segundo um perfil de pH verificado na membrana (figura 31) mas por outro lado, a microscopia electrónica apenas fornece imagens superficiais.

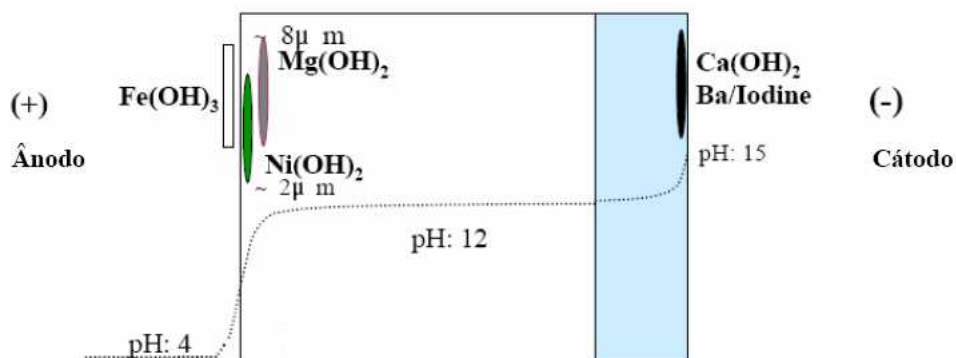


Figura 31 - Perfil de pH através da membrana e deposição de impurezas (adaptado de [7]).

Assim, a causa mais provável da diminuição de selectividade é a deposição de impurezas como o Ni e o Mg.

A membrana que apresenta *blisters* tem uma baixa selectividade justificada pelo mau estado da sua matriz. É possível distinguir zonas em que a matriz da membrana cedeu (figura 32) devido a uma elevada pressão e verifica-se uma grande deposição de ferro (figura 33).

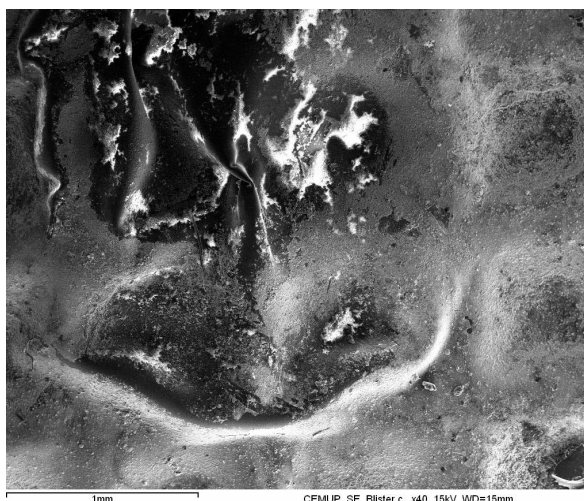


Figura 32 - Bolha rebentada na camada carboxilica da membrana blisters (ampliação: 40 X).

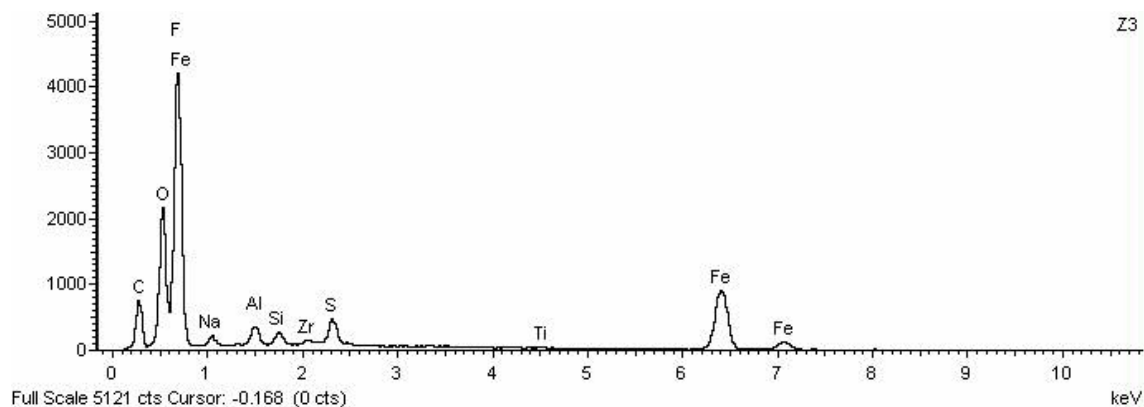


Figura 33 - Deposição de ferro na camada sulf nica da membrana blisters

A camada carboxílica apresenta sempre maior selectividade do que a camada sulf nica. Destes resultados, podemos confirmar que a camada limitante para o transporte mássico é a camada carboxílica.

3.2.4.2 Capacidade de Permuta Cat nica

A capacidade de permuta i nica é um parâmetro crucial que afecta quase todas as outras propriedades da membrana. A capacidade de permuta i nica   uma medida do número de cargas fixas pelo peso da membrana seca. Usualmente é expresso em mili-moles por grama de membrana seca que, em quase todas as membranas,   idêntico a mili-equivalentes por grama de membrana seca uma vez que as cargas fixas são monovalentes.

O método utilizado para o seu cáculo foi:

- Imersão da membrana em 50 ml de uma solução de HCl 1 M durante 24 horas (membrana na forma H⁺).
- Com  gua remover o ácido da superfície.
- Imersão da membrana em 50 ml de uma solução de NaCl 2 M durante 30 min (membrana na forma Na⁺).
- Repetir o passo anterior três vezes.
- Juntar as soluções de NaCl da imersão e titular com NaOH 1 M.

A capacidade de permuta i nica é dada por:

$$CPI = \frac{a \times b}{W_{seco}} \quad (16)$$

Onde,

CPI = capacidade de permuta iónica;

a = valor de NaOH lido na bureta;

b = concentração de NaOH;

W_{seco} = peso da membrana seca.

A partir deste método, os valores de capacidade de permuta catiónica foram calculados e apresentam-se na tabela 3.

Tabela 3 - Valores de capacidade de permuta iónica.

CPI (mmol/g)	Membrana	
	Nova	Operação Blisters
	0,303	0,383
		0,323

Este método ainda se encontra a ser testado, uma vez que os resultados obtidos não fazem sentido.

3.2.4.3 Conteúdo em água (inchamento)

Este parâmetro determina não só as propriedades mecânicas da membrana e a sua estabilidade dimensional, como a selectividade, a resistência eléctrica e a permeabilidade da membrana. O “swelling” (inchamento) da membrana depende de vários parâmetros, tais como: a natureza do polímero base da membrana, a natureza e concentração dos grupos de permuta iónica na membrana, dos contra-íões e da homogeneidade da membrana.

O conteúdo em água de uma membrana, depende não só das propriedades da membrana como também da sua condição física e da composição da solução com que a membrana está em contacto. Em especial, a concentração da solução tem um efeito significativo pelo fenómeno de osmose que ocorre e que está directamente relacionado com a diferença de potencial químico entre a água da membrana e a solução.

O método para a obtenção do conteúdo em água de cada membrana foi:

- Pesar a membrana depois de 24 horas imersa em água desionizada.
- Secar a membrana a temperaturas elevadas.
- Pesar a membrana completamente seca.

A partir da seguinte fórmula é possível determinar o conteúdo em água:

$$\text{Conteúdo em água} = \frac{W_{molhado} - W_{seco}}{W_{molhado}} \times 100 \quad (17)$$

Onde,

$W_{molhado}$ = peso da membrana molhada;

W_{seco} = peso da membrana seca.

Na tabela 4 apresentam-se os valores obtidos para as três membranas:

Tabela 4 - Conteúdo em água para as três membranas

	Membrana		
	Nova	Operação	Blisters
$W_{molhado}$ (g)	0,31	0,26	0,34
W_{seco} (g)	0,20	0,16	0,19
Conteúdo (%)	36,42	37,77	44,81

Estes resultados estão de acordo com os valores de selectividade obtidos uma vez que quanto maior é o conteúdo em água de uma membrana, menor será a sua capacidade de ser selectiva a algumas espécies.

3.2.4.4 Densidade de carga

O valor da densidade de carga dá-nos a concentração de cargas na membrana que estão disponíveis para permutar. É calculada a partir de duas propriedades já determinadas: capacidade de permuta iónica e conteúdo em água:

$$Densidade\ de\ carga = \frac{CPI}{Conteúdo\ em\ água} \quad (18)$$

Os valores obtidos são apresentados na tabela 5:

Tabela 5 - Densidade de carga apresentada pelas três membranas

	Membrana		
	Nova	Operação	Blisters
Densidade de carga	0,83	1,01	0,72

Uma vez que depende da capacidade de permuta iónica e esta ainda necessita de ajustes, os valores obtidos não podem ser discutidos.

4 Conclusões

Um pré-tratamento adequado, que promova a estabilidade dimensional da membrana, é fundamental para evitar o seu enrugamento. A membrana, sujeita às alterações de concentração dos electrólitos e temperatura, inerentes a cada etapa do processo, deve sempre recuperar as suas dimensões originais. No presente caso, a membrana deve ser mergulhada durante 24 horas numa solução de NaOH 2 % a 25 °C, antes de ser instalada.

A sobretensão é uma forma de quantificar o desvio ao potencial de equilíbrio. É fortemente dependente das condições operatórias e do estado dos eléctrodos.

O ajuste das condições operatórias às várias etapas do processo, recomendadas pela literatura, é essencial para o bom desempenho da célula electroquímica.

A temperatura deve aumentar progressivamente, acompanhando o aumento da densidade de corrente. Este aumento é necessário uma vez que a condutividade da membrana depende da temperatura e da quantidade de água disponível na membrana. A condutividade aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da concentração dos electrólitos.

O caudal de alimentação deve ser progressivamente aumentado para permitir a reposição da solução junto dos eléctrodos. Após cada alteração de temperatura, caudal e densidade de corrente foram estabelecidos patamares de estabilização.

O problema das oscilações de pressão no sistema ainda se verifica na medição dos caudais de hidrogénio e cloro. Também se verifica que, para valores baixos de densidade de corrente a eficiência de corrente é baixa.

Os meios de diagnóstico das sobretensões elevadas são muito importantes na distinção dos problemas que têm origem no mau estado dos eléctrodos ou da membrana.

A operação em condições não adequadas às etapas do processo, acelerou a degradação física dos eléctrodos. Problemas como envenenamento dos centros activos do ânodo, deposição de impurezas provenientes da salmoura, deposição de ferro no cátodo, passivação e corrosão do substrato de titânio contribuíram para esta degradação.

A resistência da célula – electrólito, membrana e estrutura – diminui muito com o ajuste das condições operatórias e com o pré-tratamento realizado na membrana.

Foram implementados os métodos de caracterização de membranas quanto à sua selectividade, capacidade de permuta iónica, conteúdo em água e densidade de carga. Espera-se ainda, através da espectroscopia de impedância, efectuar uma caracterização mais completa - permeabilidade iónica.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

A instalação da electrólise foi otimizada para permitir a operação nas condições recomendadas pela literatura. Durante o processo de optimização, foi avaliado o efeito da realização do pré-tratamento da membrana e da obtenção das condições ideais de operação através de meios diagnósticos das sobrevoltagens elevadas.

Os métodos de caracterização de membranas também foram implementados.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Com a instalação otimizada, o desafio torna-se o estudo da influência de todas as variáveis do processo. Foi realizada uma formação de utilização do software “Design of experiments”, este irá permitir um melhor planeamento das experiências a realizar em função das variáveis do processo.

O estudo da desactivação dos eléctrodos e da deterioração das membranas deverá ser mais aprofundado. Estes conhecimentos irão permitir o aumento de vida útil das membranas e eléctrodos. Nesta etapa vários tipos de membranas devem ser experimentadas.

Através da espectroscopia de impedância, para a qual já houve uma formação, deverá ser realizada uma caracterização de membranas mais completa.

5.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido vai de encontro às necessidades actuais da CUF-QI. Para além do estudo de uma tecnologia moderna, o projecto apresenta um carácter muito prático, visando solucionar os problemas que ocorrem na fábrica.

O projecto decorreu com normalidade e com os imprevistos inerentes a qualquer trabalho de investigação. As limitações e problemas que apareceram foram solucionados com mais ou menos dificuldades.

Os objectivos que foram propostos no início do trabalho foram atingidos.

Referências

- [1] - Navin, T.J. Membrane Cell Technology, State of the Industry. The Chlorine Institute, Plant Operations and Safety Seminar, Texas, March 2002.
- [2] - Euro Chlor, Chlorine Industry Review 2006-2007.
- [3] - Sotto-Mayor, F. “A salmoura e as células de membrana”, Uniteca, S.A., 1997.
- [4] - Balster, J., Stamatialis, D.F., Wessling, M. Electro-catalytic Membrane Reactors and the Development of Bipolar Membrane Technology. Chemical Engineering and Processing 43 1115-1127 (2004).
- [5] - Sotto-Mayor, F. “Manual Operatório para Electrólise Bipolar”, Uniteca, S.A., 1997.
- [6] - Nafion Membrane Bulletin 97-01, “General Information on Nafion® Membrane for Electrolysis”.
- [7] - Flemion Seminar, Asahi Glass Co., Ltd., October, 2002.
- [8] - Toshikatsu, S. Ion Exchange Membranes - Preparation, characterization, modification and application, RS.C, 2004.
- [9] - Bagotsky, V.S. *Fundamentals of Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Moscow, Russia, 2006.
- [10] - Becerel, F.B. Production of Ultra Pure Salt. United State Patent US7,037,481 B2, May, 2006.
- [11] - Nagrale, R.K., Gohil, G.S, Shahi, V.K. Recent Developments on Ion-exchange Membranes and Electro-membrane Processes. Advances in Colloid and Interface Science, 119, 97-130 (2006).
- [12] - Formato, R.M., Kovar, R.F., Osenar, P., Landreu, N., Rubin, L.S. Composite Solid Polymer Electrolyte Membranes. United State Patent US7,052,793 B2, May, 2006.
- [13] - Modern Chlor-Alkali Technology, Chapter 5. Deactivation of Thermally Formed RuO₂+TiO₂ Coatings During Chlorine Evolution: Mechanisms and Reactivation Measures.
- [14] - Kawashima, A., Sakaki, T., Habazaki, H., Hashimoto, K. Ni-Mo-O Alloy Cathodes for Hydrogen Evolution in Hot Concentrated NaOH Solution. Materials Science and Engineering, A267, 246-253 (1999).
- [15] - Abouatallah, R.M., Kirk, D.W., Graydon, J.W. Impedance Study of Nickel Cathode Reactivation by Vanadium during Hydrogen Evolution in Alkaline Water. Electrochemical and Solid-State Letters, 5(3), E9-E12 (2002).

[16] - Lipp, W., Gottesfeld, S., Chlistunoff, J. Peroxide Formation in a Zero-Gap Chlor-Alkali Cell with an Oxygen-Depolarized Cathod. Journal of Applied Electrochemistry, Volume 35, Number 10 (2005).

[17] - Chlistunoff, J. Chlor-Alkali Electrochemical Reactors (ECRs) may reduce energy consumption by up 40 percent. Industrial Materials for the Future, Advanced Chlor-Alkali Technology, Los Alamos National Laboratory.

[18] - Dias, C. Projecto Electrocloro. Estudo e Modelização da Produção de Cloro e Hidróxido de Sódio por Electrodiálise usando uma Membrana de Permuta Catiónica. Janeiro 2008.

[19] - Hardee, K.L. A Simple Procedure for Evaluating Membrane Electrolyzer Performance. Modern Chlor-Alkali Technology, Vol. 6 (1995).

[20] - Nafion Perfluorinated Membranes Technical Information. Dupont, U.S.A.,2003.

Anexo 1 Fichas de Segurança

1.1 Cloro

1. Composição/Informação sobre os componentes

Designação formal da substância: Cloro

Sinónimos comuns: Nenhum

Fórmula Química: Cl₂

Composição: Cloro gasoso

2. Propriedades físicas e químicas

Estado físico a 20°C: Gasoso

Cor: Amarelo esverdeado

Cheiro: Piscina

Temperatura de Ebulição: -34°C

Temperatura de Congelação: -101°C

Tensão de Vapor a 20°C: 5,8 bar

Solubilidade: Moderada

3. Identificação dos perigos

É tóxico a concentrações moderadas - a concentração de 0,1% pode ser fatal (é possível uma exposição de longa duração desde que sejam concentrações muito baixas)

4. Primeiros Socorros

Contacto com os olhos

- Lavar abundantemente com água (mínimo 15 minutos), levantando as pálpebras;
- Observação Médica.

Contacto com a pele

- Lavar com água;
- Se a exposição foi extensa e a pele apresenta estragos é necessária observação médica.

Ingestão

- Assistência médica

5. Manuseamento e Armazenagem

- Uso do equipamento de protecção individual e conhecimento das medidas a tomar em caso de emergência;
- Boa ventilação.

6. Controlo da exposição/ Protecção individual

Meios de Protecção

- Máscara de protecção;
- Óculos ou viseira de protecção.

7. Contactos de Emergência

- CUF - Químicos Industriais, SA: 234 810 300
- Número Nacional de Emergência: 112

- SOS - Venenos (INEM): 808 250 143

1.2 Hidróxido de Sódio

1. Composição/Informação sobre os componentes

Designação formal da substância: Hidróxido de Sódio (solução)

Sinónimos comuns: Soda Cáustica

Fórmula Química: NaOH

Composição: Solução aquosa de hidróxido de sódio entre 28 e 32%

2. Propriedades físicas e químicas

Estado físico a 20°C: Líquido

Cor: Incolor

Cheiro: Inodoro

Temperatura de Ebulição: 119°C

Temperatura de Congelação: 0°C

Tensão de Vapor a 20°C: 1 kPa

Densidade a 20°C: $\geq 1,33$

Viscosidade a 20°C: 12,7 cp

Solubilidade: Em água e álcoois. Não solúvel em solventes orgânicos

3. Identificação dos perigos

- Corrosivo - provoca queimaduras na pele e mucosas
- Liberta hidrogénio em contacto com alguns metais (alúminio, estanho e zinco) podendo formar misturas explosivas com o ar
- Risco de rebentamento de recipientes em caso de aquecimento

4. Primeiros Socorros

Contacto com os olhos

- Lavar abundantemente com água (mínimo 15 minutos), levantando as pálpebras;
- Observação Médica.

Contacto com a pele

- Remover a roupa contaminada debaixo de um chuveiro de emergência;
- Lavar abundantemente a pele exposta com água corrente e secar com toalha sem esfregar;
- Consultar o médico;
- Não utilizar neutralizantes ou medicamentos sem orientação médica.

Ingestão

- Providenciar urgentemente o seu transporte para o hospital;
- Lavar a boca com água abundante;
- Não provocar o vómito;
- Beber alguns copos (3 ou 4) de água acidulada por uma colher de chá de sumo de limão ou vinagre, mas sempre em quantidade que não provoque o vómito;
- Beber ainda um copo de leite ou claras de ovos crus.

5. Manuseamento e Armazenagem

Manuseamento

- Uso do equipamento de protecção individual e conhecimento das medidas a tomar em caso de emergência;

- Manter os pavimentos em perfeito estado de limpeza, pois a soda é muito escorregadia;
- Evitar o contacto com alguns metais (alúminio, zinco e estanho) e compostos orgânicos.

Armazenagem

- Manter a soda cáustica em locais secos e devidamente isolados de ácidos, metais, explosivos ou materiais facilmente inflamáveis;
- Os depósitos, tubagens e bombas devem ser calorifugados e equipados com dispositivos de aquecimento;
- A área envolvente à armazenagem deve dispor de bacia de retenção;
- Os locais de descarga, armazenagem ou utilização devem estar equipados com chuveiro e lava-olhos de emergência, sinalização de segurança e meios de extinção de incêndios.
- Materiais recomendados: Aço (Temperatura até 50 ou 60°C), Aço revestido a ebonite ou neoprene, Aço inoxidável (Temperatura até 120°C), Níquel (Temperaturas elevadas), Borracha natural, PVC, Polietileno;
- Materiais não adequados: Alumínio, Zinco, Estanho, Chumbo, Cobre e suas ligas.

6. Controlo da exposição/ Protecção individual

Limite de exposição

- VLE-CM (NP 1796 de 1988): 2 mg/m³
- IDLH (NIOSH): 250 mg/m³

Meios de Protecção

- Máscara de protecção (no caso de dissolução do produto);

- Luvas de PVC ou borracha impermeável;
- Óculos ou viseira de protecção;
- Botas de PVC ou borracha impermeável;
- Fato de PVC impermeável.

7. Contactos de Emergência

- CUF - Químicos Industriais, SA: 234 810 300
- Número Nacional de Emergência: 112
- SOS - Venenos (INEM): 808 250 143

Anexo 2 A indústria *cloro-álcalis* na CUF-QI

A CUF - QI encontra-se integrada no complexo químico de Estarreja (PACOPAR) juntamente com indústrias como: AQP, Air Liquide, CIRES e Dow Portugal.

Há já 50 anos de experiência que ligam a CUF-QI à indústria cloro-álcalis. Depois de diversas reorganizações, incluindo fusões, nos anos mais recentes, procedeu-se a vultuosos investimentos na reconversão e modernização das suas instalações, nomeadamente, substituindo integralmente a electrólise de mercúrio por tecnologia de membrana considerada uma tecnologia limpa e de vanguarda; automatizando a maior parte das operações, recorrendo a matérias-primas de elevada pureza, utilizando tratamentos de efluentes biológicos inovadores e procedendo à remediação ambiental do seu passivo histórico.

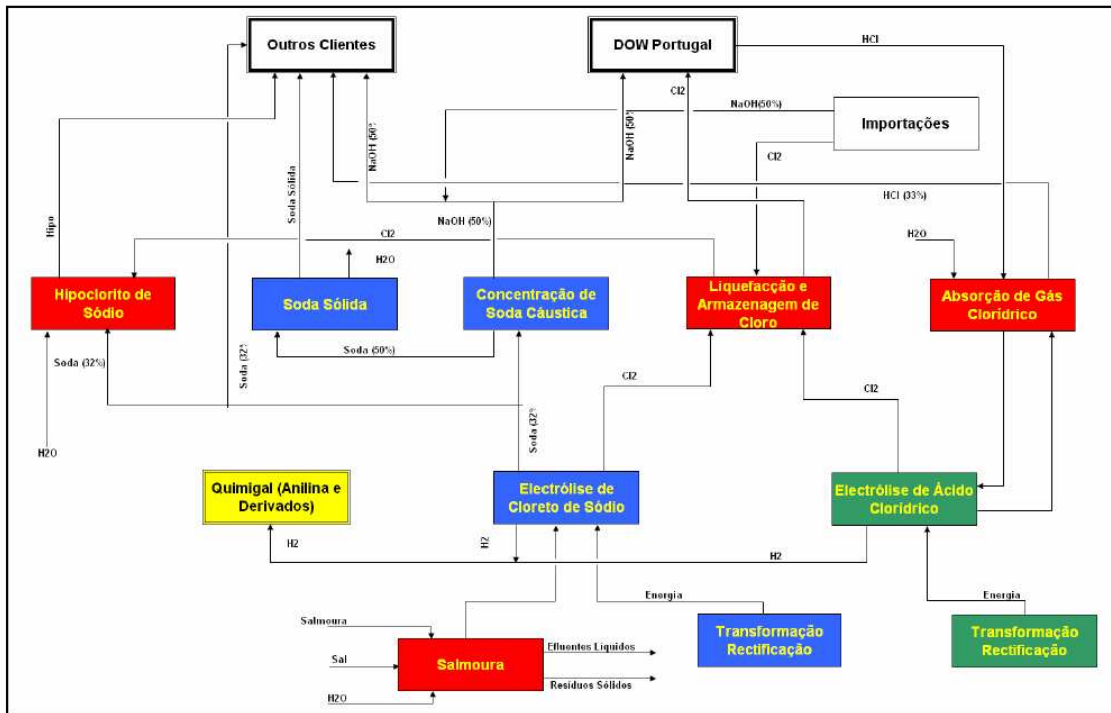
A produção de Cloro-Álcalis da CUF-QI destina-se à produção de cloro, soda cáustica a 50%, hidrogénio e produtos derivados. O cloro, a soda cáustica e o hidrogénio são produzidos na CUF-QI através da electrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl). Os produtos derivados do cloro e soda cáustica são: Hipoclorito de sódio (NaOCl), Ácido clorídrico (HCl) a 33% e Soda cáustica (NaOH) sólida em palhetas.

Actualmente, o sector de produção de cloro-alcális (PCA) compreende as seguintes unidades produtivas:

- Unidade de Electrólise de NaCl;
- Fábrica de HCl;
- Unidade de Liquefacção de Cloro;
- Fábrica de Hipoclorito de Sódio;
- Unidade Soda Sólida.

No entanto, um novo projecto de ampliação e modernização, a terminar em 2009, visa algumas alterações:

- Aumento da capacidade da fábrica de HCl;
- Instalação de uma unidade de electrólise de ácido clorídrico;
- Aumento da capacidade na unidade de liquefacção do cloro;
- Aumento da capacidade da fábrica de hipoclorito de sódio.



■ Instalações novas
 ■ Instalações a Alterar / Ampliar
 ■ Instalações a Manter

Figura 34 - Produção de cloro-alcális depois da ampliação

Anexo 3 Resistência dos Materiais

Os diferentes materiais reagem de maneira diferente segundo o composto com o qual estão em contacto. A seleção de materiais compatíveis é essencial, para evitar a corrosão do sistema. Na tabela são relacionados diferentes materiais e a sua resistência aos vários produtos químicos.

1 - Óptima Resistência;

2 - Resistência limitada;

3- Não resistente;

4- Incompatível;

- Nenhuma experiência.

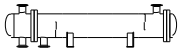
Tabela 6 - Resistência química de alguns materiais

	Silicone	Viton	Etileno		PVC	PTFE	Aço inox
			Propileno	Polipropileno			316
Cloreto de sódio	1	1	1	1	1	1	1
Hidróxido de Sódio	2	2	1	1	1	1	1
Cloro	1	3	3	3	3	1	3
Hipoclorito de Sódio	2	1	2	1	1	1	2

Anexo 4 Dimensionamento da Serpentina

Tabela 7 - Dimensionamento do sistema de aquecimento utilizando o programa Aspen

Heat Exchanger Specification Sheet

1	Company:			
2	Location:			
3	Service of Unit:	Our Reference:		
4	Item No.:	Your Reference:		
5	Date:	Rev No.:	Job No.:	
6	Size	77 / 250 mm	Type BEM	hor Connected in 1 parallel 1 series
7	Surf/unit(eff.)	0,1 m2	Shells/unit 1	Surf/shell (eff.) 0,1 m2
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT			
9	Fluid allocation	Shell Side		Tube Side
10	Fluid name			
11	Fluid quantity, Total	kg/s	0,1667	
12	Vapor (In/Out)	kg/s		
13	Liquid	kg/s	0,1667	0,1667 0,0087 0,0087
14	Noncondensable	kg/s		
15				
16	Temperature (In/Out)	C	120	115,99 15 90
17	Dew / Bubble point	C		
18	Density	kg/m3	988,79	991,97 1335,08 1282
19	Viscosity	mPa*s	0,366	0,38 19,875 1,551
20	Molecular wt, Vap			
21	Molecular wt, NC			
22	Specific heat	kJ/(kg*K)	3,514	3,504 3,501 3,641
23	Thermal conductivity	W/(m*K)	0,45	0,45 0,639 0,718
24	Latent heat	kJ/kg		
25	Pressure	bar	1,013	1,013
26	Velocity	m/s	0,04 0,07	
27	Pressure drop, allow./calc.	bar	0,405	0,001 0,405 0,005
28	Fouling resist. (min)	m2*K/W		
29	Heat exchanged	2348 W	MTD corrected 57,55 C	
30	Transfer rate, Service	319,2	Dirty 696,6	Clean 696,6 W/(m2*K)
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL			Sketch
32		Shell Side	Tube Side	
33	Design/Test pressure	bar 5,171 / Code	5,171 / Code	
34	Design temperature	C 154,44	126,67	
35	Number passes per shell	1	4	
36	Corrosion allowance	mm 1,59	1,59	
37	Connections	In 25,4 / 150 ANSI	25,4 / 150 ANSI	
38	Size/rating	Out 25,4 / 150 ANSI	25,4 / 150 ANSI	
39	mm	Intermediate / 150 ANSI	/ 150 ANSI	
40	Tube No. 32	OD 6	Tks-avg 1 mm	Length 250 mm Pitch 7,5 Mm
41	Tube type	Material CS		Tube pattern 30
42	Shell CS	ID OD 88,9 mm	Shell cover	
43	Channel or bonnet	CS	Channel cover	
44	Tubesheet-stationary	CS	Tubesheet-floating	
45	Floating head cover			Impingement protection None
46	Baffle-crossing CS	Type single seg	Cut(%d) 38 hor	SpacingCC Mm
47	Baffle-long	Seal type		Inlet 279.4 Mm
48	Supports-tube	U-bend Type		
49	Bypass seal	Tube-tubesheet joint		groove/expand
50	Expansion joint	Type		
51	RhoV2-Inlet nozzle	110	Bundle entrance 5	Bundle exit 5 kg/(m*s2)

52	Gaskets - Shell side			Tube Side				
53	Floating head							
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1		TEMA class	B			
55	Weight/Shell	66,5	Filled with water	67,9	Bundle	3,1		Kg
56	Remarks							
57								
58								

Anexo 5 Arranque 28 de Novembro

Como curiosidade, apresentam-se os resultados de uma experiência realizada no início do processo de optimização.

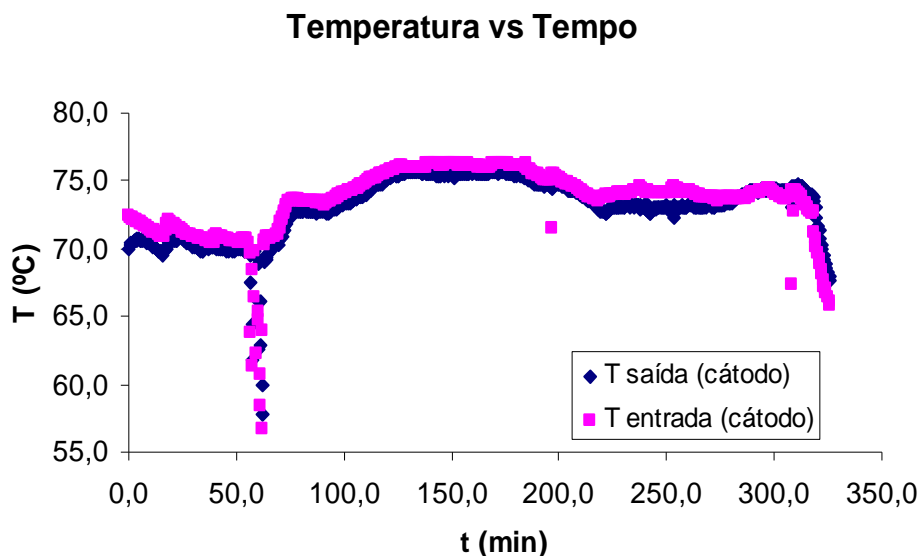


Figura 35 - História da temperatura do cátodo

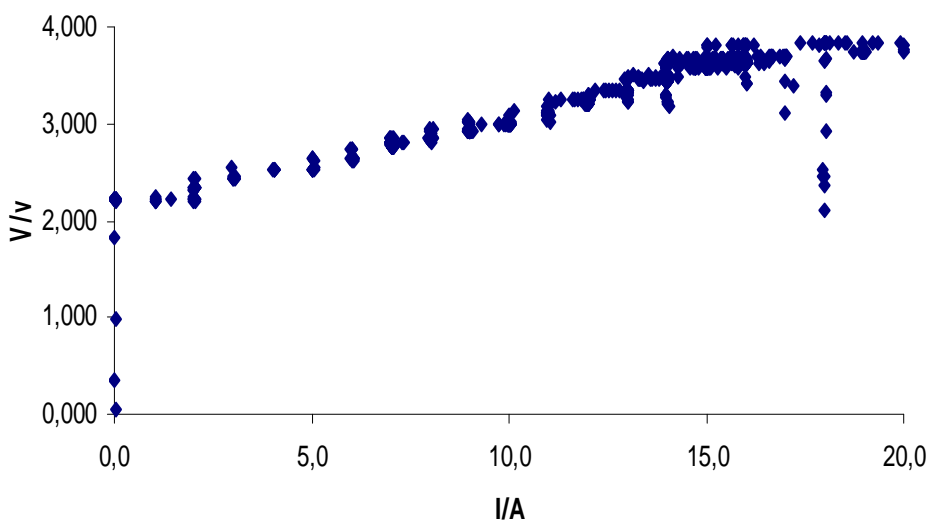


Figura 36 - Evolução da tensão com a densidade de corrente

Nesta experiência, o caudal de hidrogénio produzido não pode ser avaliado uma vez que se verificou que o caudalímetro não estava a funcionar correctamente. Começou por não

registar qualquer valor de produção de hidrogénio a que se seguiu uma fase de produção exagerada. Do mesmo modo, a eficiência não pode ser avaliada.

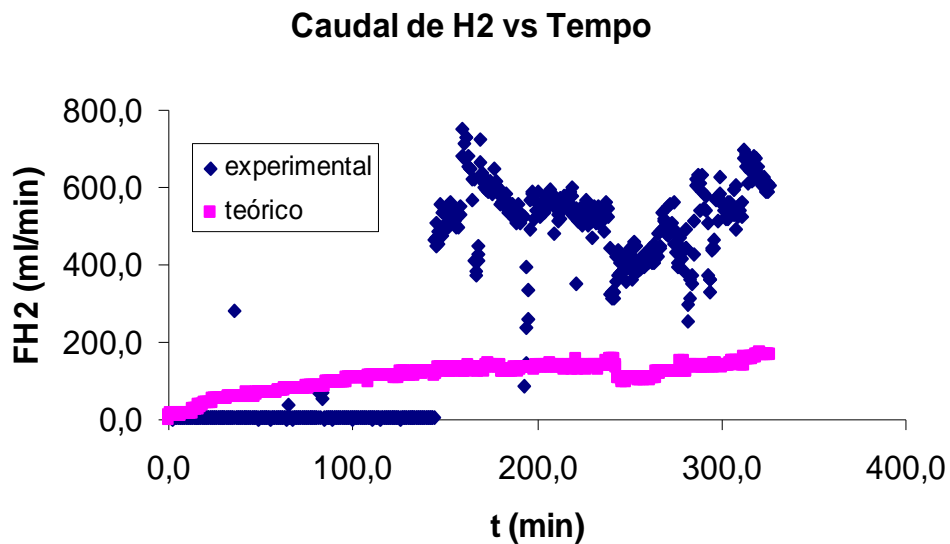


Figura 37 - História do caudal de hidrogénio

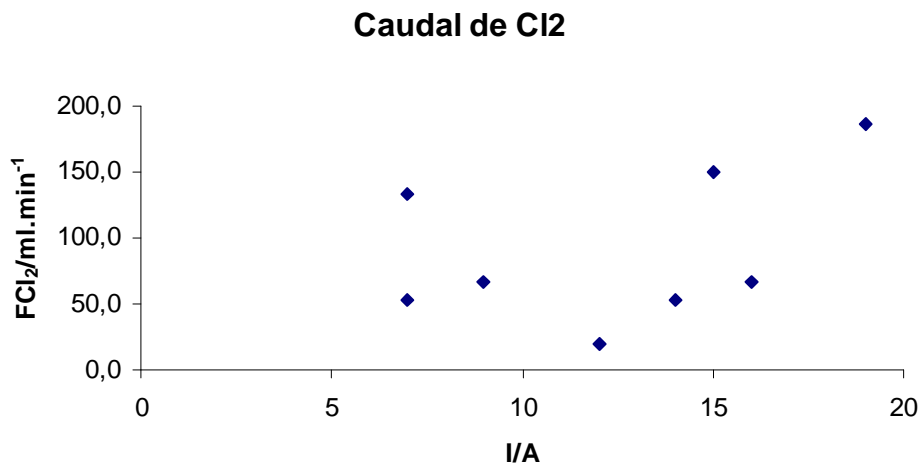


Figura 38 - Produção de Cloro

Anexo 6 Ajustes

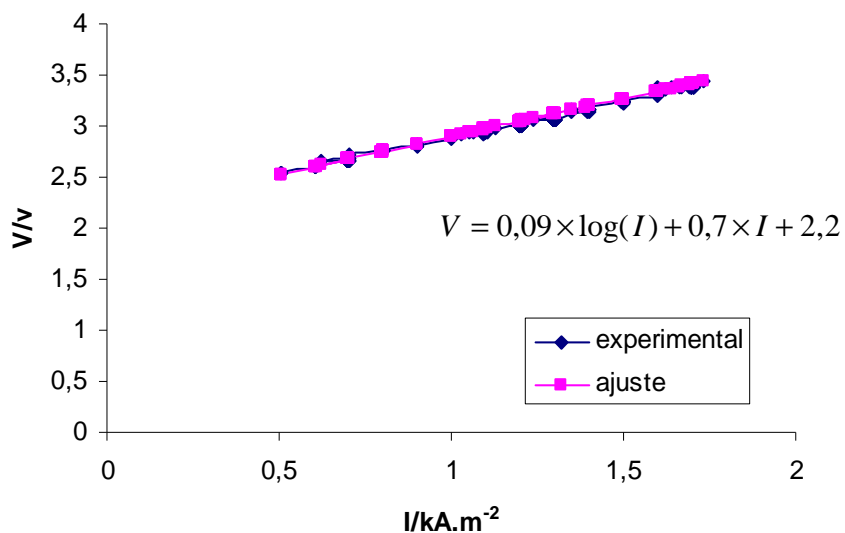


Figura 39 - Ajuste da equação 14 na experiência de 29 de Agosto

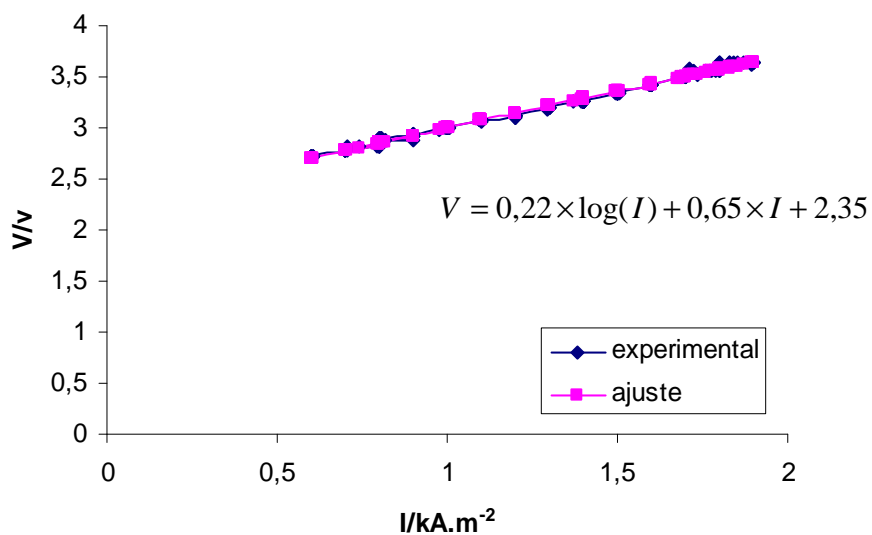


Figura 40 - Ajuste da equação 14 na experiência de 26 de Outubro

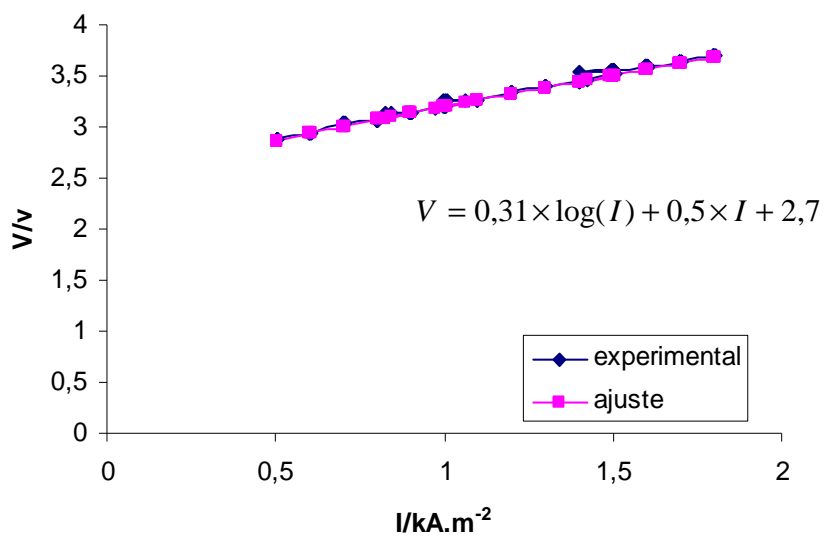


Figura 41 - Ajuste da equação 14 na experiência de 26 de Dezembro

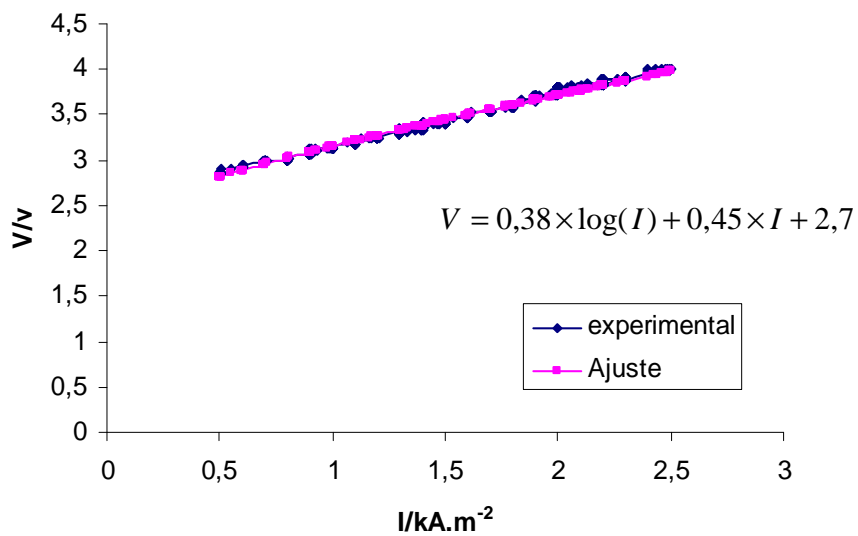


Figura 42 - Ajuste da equação 14 na experiência de 30 de Janeiro

Anexo 7 **Membrana com *blisters***



Figura 43 - Membrana danificada por formação de blisters