

Influência da temperatura sobre a tensão de célula no processo eletrolítico à diafragma para produção de cloro-soda

C. T. C. Cunha^{1*}, P. A. S. de Freitas², E. O. Vilar², H. L. Lira¹, T. J. A. de Mélo¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

²Universidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande

*Aptígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 09/03/2015; revisado em 22/10/2015; aceito em 29/10/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O cloro e a soda cáustica são produzidos simultaneamente pela eletrólise da salmoura. A indústria de cloro-soda tem como elemento essencial a energia elétrica, tendo grande influência nas despesas anuais do setor. A tensão de célula possui relação direta com a quantidade de energia consumida, indicando que qualquer redução nesse valor gera uma economia substancial. Partindo de eletrólises num sistema análogo ao industrial, pode-se alcançar reduções significativas na tensão da célula em torno de 0,4V para um acréscimo de aproximadamente 17°C na temperatura de operação. O aumento da temperatura possibilitou ainda melhoria na concentração de soda, eficiência de corrente e energia. Foi possível determinar um modelo matemático que esboçasse a relação entre a temperatura e o potencial das células, a fim de determinar condições operacionais que otimizem o produto (menor teor de clorato) e consequentemente minimizar o consumo energético nesse tipo de processo..

Palavras-chave: Eletrólise à diafragma; temperatura; tensão de célula.

Abstract:

Chlorine and caustic soda are produced simultaneously by the electrolysis of brine. The chlor-alkali industry has as essential element the electrical power, having great influence on the annual expenses of this sector. The cell voltage has a direct relationship with the amount of energy consumed, indicating that any reduction in this value generates substantial saving. From the electrolysis system analogue to an industrial scale, it was possible to achieve significant reductions in cell voltage, around 0,4V to an increase of about 17°C in the operating temperature. Rising temperatures also provided improvement in the concentration of alkali, current efficiency and energy. It was possible to estimate a mathematical model that outlined the relationship between the temperature and the potential of cells to determine operating conditions to optimize the product (lower content of chlorate) and thereby minimize the energy consumption in this type of process.

Keywords: Diaphragm electrolysis; temperature; voltage cell.

1. Introdução

A indústria eletrointensiva de cloro-soda constitui uma das maiores tecnologias eletroquímicas do mundo. O cloro e a soda cáustica são produzidos simultaneamente pela eletrólise da salmoura, sendo este processo eletrolítico empregado em mais de 95% da produção mundial de cloro. O gás cloro é obtido no compartimento anódico e uma solução aquosa de hidróxido de sódio e gás hidrogênio no compartimento catódico[1].

O processo eletrolítico para produção do cloro e da soda cáustica tem a eletricidade como insumo essencial para a reação de eletrólise da salmoura. Seu papel é indispensável e não há reação se não for enviada às células uma quantidade correta de energia elétrica (3,0-3,3 MWh por tonelada produzida de cloro) [1]. Há um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias que resultem numa redução

do consumo de energia destinado ao processo de produção de cloro.

A eletricidade responde por quase 50% do custo total de produção, o que equivale a aproximadamente 28% da receita nessa classe de indústria. Conseqüentemente, o alto consumo da célula eletrolítica e o custo da energia elétrica afetam a competitividade do setor [2].

A tarifa média de energia elétrica para a indústria do Brasil é de R\$ 360,8/MWh, mais de 30% a mais que a média de R\$ 275,74 em um conjunto de 27 países do mundo que possuem dados disponíveis na Agência Internacional de Energia, ocupando assim a 8ª posição mais cara, de acordo com o FIRJAN [3].

Dentre as principais tecnologias na produção de cloro-soda, em termos de consumo específico de energia, têm-se: célula a mercúrio (3700kWh/ton de Cl₂, a diafragma (2900kWh/ton) e a de membrana (2500kWh/ton). Todavia o

*Email: carlosthiago12@yahoo.com.br. (C. T. C. Cunha)

processo à diafragma ainda corresponde a 42% da produção mundial de soda, o que significa que os esforços para otimização neste tipo de tecnologia ainda são necessários [4].

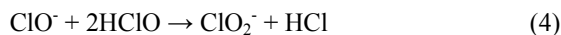
O diafragma de uma célula eletrolítica é confeccionado de amianto puro ou de amianto misturado com um material polimérico [5]. Este diafragma atua como separador entre o ânodo e cátodo e sua função principal é separar os compartimentos anódico e catódico minimizando a mistura dos gases hidrogênio e cloro, assim como o fluxo para o compartimento anódico dos íons hidroxila (OH⁻) [6].

Na eletrólise, a salmoura saturada entra pelo lado anódico das células, ao mesmo tempo em que a energia elétrica é alimentada, possibilitando o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo. Os íons de cloro se dissociam da molécula de NaCl, formando moléculas de gás na superfície do ânodo. A salmoura atravessa o diafragma na direção do lado catódico, onde ocorre a eletrólise da água, com o íon H⁺ se associando a outro na superfície do cátodo, formando gás H₂, e a hidroxila OH⁻ une-se ao íon Na⁺ formando o NaOH. Este processo está ilustrado na Figura 1 [7].

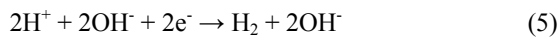
A principal reação anódica é:



O cloro formado na região anódica satura o anólito, estabelecendo-se o seguinte equilíbrio:



A principal reação catódica é:



Devido as reações secundárias, a eficiência do processo nunca alcança 100%. A maioria destas perdas de eficiência é devido à migração dos íons hidróxido do católito para o anólito, através do diafragma [4]. Essa migração acontece porque os íons hidróxido carregados negativamente são atraídos pelo ânodo e por causa do gradiente de concentração do íon hidróxido através do diafragma.

A voltagem aplicada em uma célula eletrolítica é formada pelas voltagens necessárias para vencer cada uma das resistências internas, para então possibilitar a formação do produto desejado.

A voltagem geral de uma célula de diafragma é a somatória do potencial reversível dos eletrodos, do potencial de decomposição, dos potenciais do ânodo e cátodo, e da queda de potencial dos eletrólitos, do diafragma e do metal [8].

Dentre estes potenciais a temperatura vai influenciar principalmente o sobrepotencial no eletrólito, que se caracteriza como a voltagem necessária para suprimir as resistências do eletrólito, a condutividade da solução.

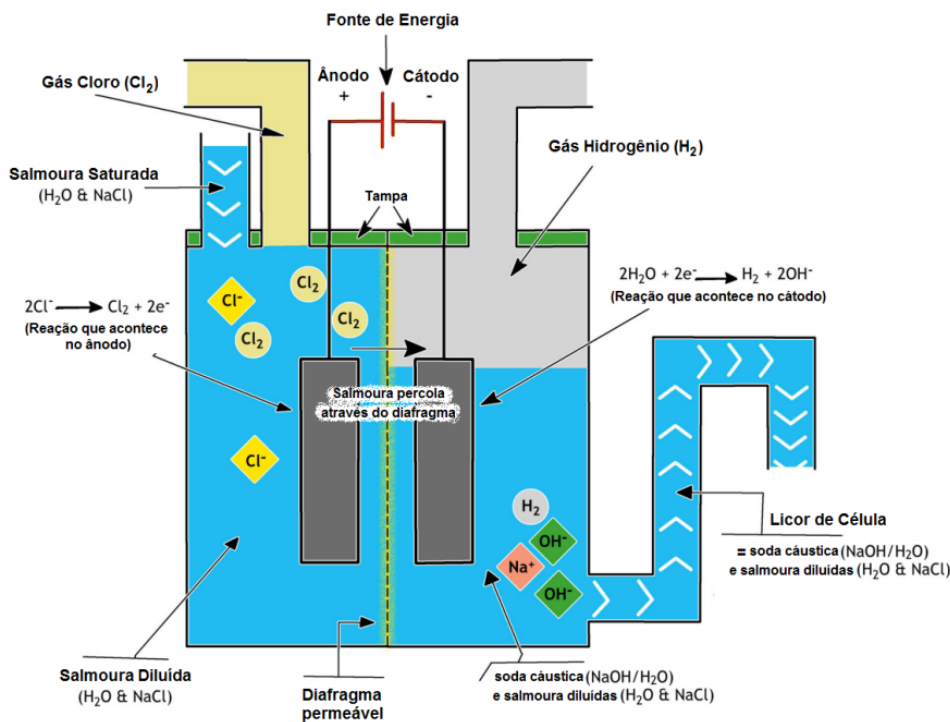


Figura 1. Esquema do processo eletrolítico a diafragma

Na indústria de cloro-soda a tensão de célula tem influência direta no consumo energético do processo como evidenciado pela equação (6), na qual mostra que o consumo energético da célula eletroquímica é proporcional à tensão da mesma. A diminuição de quaisquer parcelas de voltagem pode gerar redução de consumo de energia elétrica e consequentemente diminuição nos custos de produção [7].

O consumo energético de uma célula eletroquímica pode ser quantificado a partir da produção de soda cáustica obtida durante certo intervalo de tempo.

Conforme Hooke (1976) o consumo energético C_E em termos da produção de soda cáustica pode ser calculado pela equação (6):

$$C_E = (670,30 V) / E.C.f \quad (6)$$

onde: C_E =Consumo energético (kWh/Ton); V =Tensão média (Volts) e $E.C.f$ =Eficiência de corrente (em fração).

Portanto, o objetivo principal é avaliar a influência da temperatura da salmoura na tensão de célula durante a eletrólise e determinar um parâmetro correlacional entre estes fatores, de modo que se possa verificar a influência da temperatura na tensão de célula e, consequentemente, nas respostas quanto a eficiência de corrente e de energia, produção de soda e consumo energético.

2. Materiais e Métodos

As eletrólises foram realizadas em um sistema confeccionado com duas células em acrílico dispostas em série (mesma corrente), operando de forma simultânea e semi-automatizado (Figura 2). Cada reator eletroquímico consistiu basicamente em duas semi-células, uma anódica e outra catódica, separadas pelo diafragma o que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semi-células. Este sistema foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG e consiste num aperfeiçoamento de outros projetos [6,9,10].

Foi utilizado como reagente básico uma solução de NaCl mineral de 264g/L e o amianto foi empregado como diafragma.

Os dados de temperatura, tensão de célula e corrente foram obtidos a partir do sistema de captação de dados FieldLogger. A coleta dos dados foi realizada a cada 15 minutos, fazendo posteriormente a média desses parâmetros a cada hora, durante o período total de 8 horas de eletrólise.

Os ensaios foram realizados em duplicata, denominados aqui de ensaios a e b para cada temperatura considerada.

Para se estudar a influência da temperatura sobre a tensão de célula durante a eletrólise, os ensaios foram divididos e realizados em três etapas:

- i. Ensaio 1: temperatura ambiente ($27^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$);
- ii. Ensaio 2: intermediária ($35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$);
- iii. Ensaio 3: máxima ($42^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$);

Para cada temperatura, foi avaliado os seguintes parâmetros: Tensão de célula, eficiência de corrente e energia, concentração de soda

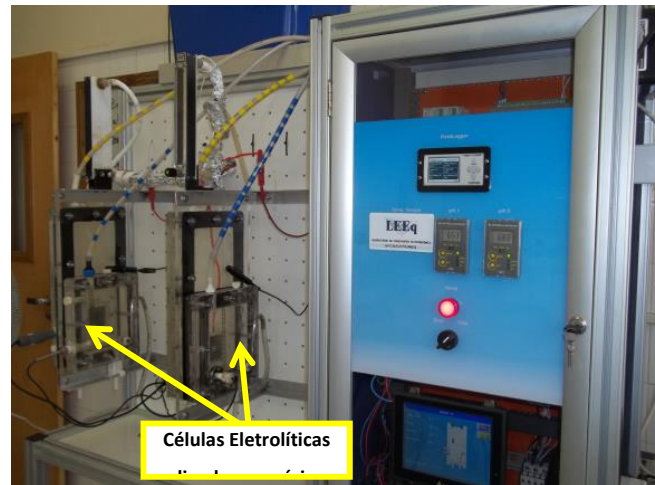


Figura 2. Sistema experimental para eletrólise da salmoura

3. Resultados e Discussão

A relação da temperatura do processo em função do tempo para cada ensaio, pode ser observado na Figura 3. É possível avaliar que a temperatura do processo nos ensaios tenderam a uma estabilização a partir de 3 horas de eletrólise. A instabilidade inicial pode estar associada a quatro fatores: 1-acomodação do diafragma; 2- tempo de estabilização da eletrólise em consequência do efeito joule da corrente (6,6A); 3-perdas térmicas (Figura 3) e 4- estabelecimento das cinéticas de reação eletroquímica.

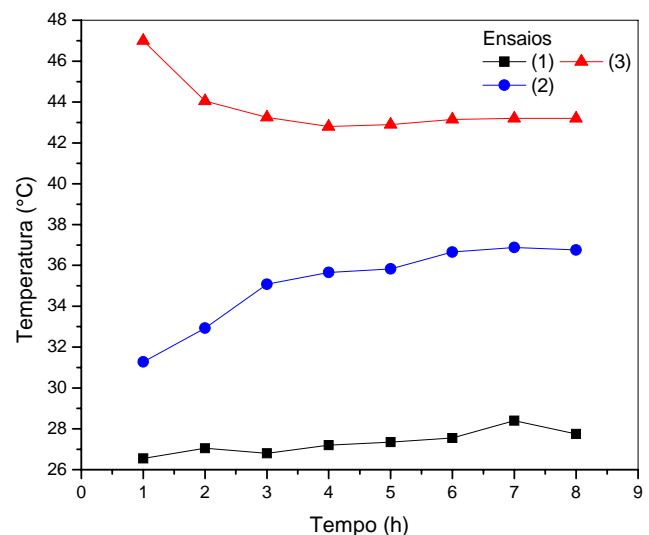


Figura 3. Perfil da temperatura em função do tempo

A média geral da temperatura e os valores da tensão de célula durante os ensaios estão dispostos na Figura 4. Pode-se observar que, em todos os casos, houve uma queda de tensão durante o transcorrer da eletrólise. Esse fato pode ser justificado devido ao aumento da condutividade do eletrólito,

diminuindo assim sua queda ôhmica. Neste caso, temperaturas mais elevadas, para uma mesma concentração, apresentam maiores condutividades [7].

Tanto a elevação da temperatura como um aumento na concentração de NaCl da salmoura vão conferir ao processo uma baixa resistência a eletrólise e conseqüente economia de energia.

Em cada caso pode-se verificar que ocorreu diferentes perfis de queda de tensão. Isto se refere tanto às diferentes condições iniciais de distribuição das fibras do diafragma, ocasionando variações do fluxo de salmoura (com sua respectiva carga térmica) para o compartimento catódico até a estabilização do processo, como quanto a sua entrada em regime permanente.

A média ponderal dos parâmetros estudados durante os oito horas de ensaio estão organizados na Tabela 1. De posse de tais dados foi construído o gráfico da Figura 5, no qual mostra a variação da tensão de célula em função da temperatura de alimentação da salmoura

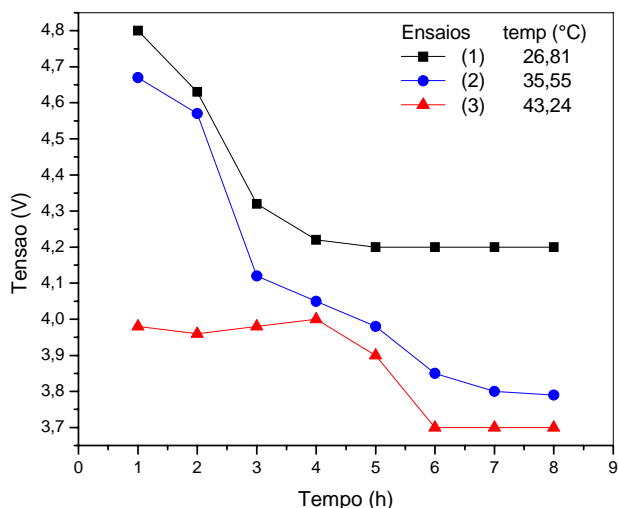


Figura 4. Perfil da tensão em função do tempo

Tabela 1. Média dos dados coletados durante os seis ensaios

Ensaio	Temperatura Média (°C)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)
1	26,81	4,32	6,47
2	35,55	4,06	6,60
3	43,24	3,89	6,58

Pode-se observar que existe uma influência considerável da temperatura sobre a redução da tensão de célula. Como discutido anteriormente, esse decaimento pode ser explicado pela influência de alguns fatores relacionados com a condutividade da solução de alimentação de salmoura, bem como a de licor de célula (solução de soda), fazendo com que umas das parcelas de queda de potencial que compõem a voltagem da célula, sobrepotencial, diminua.

Na condução de uma solução eletrolítica, o aumento da temperatura geralmente aumenta a condutividade da solução. Isto ocorre porque nessas soluções, não apenas a energia

cinética média dos íons aumenta com o aumento da temperatura, mas também a viscosidade do dissolvente diminui e, portanto os íons podem mover-se com maior velocidade, promovendo assim melhoria da condutividade.

A evaporação provocada pelo aumento da temperatura nos compartimentos catódico e anódico também pode ser considerada como sendo um parâmetro responsável pela diminuição da tensão, pois em maiores temperaturas a evaporação se torna mais intensa, concentrando o licor em NaOH, provocando assim uma menor queda ôhmica no eletrólito.

Na Figura 5 foi possível obter através de uma correlação a equação da curva que se ajusta aos dados dos ensaios, para a faixa de operação observada. Neste caso foi determinada uma linearidade entre a queda de tensão com a temperatura, cujos parâmetros estão descritos na equação (7):

$$y = 5,014 - 0,0262x \tag{7}$$

onde as variáveis dependente (y) e independente (x) são a tensão de célula e temperatura, respectivamente.

Um dado importante é que foi obtida uma redução de aproximadamente 0,40V na tensão de célula, para uma variação de cerca de 17°C na temperatura de operação do processo em estudo.

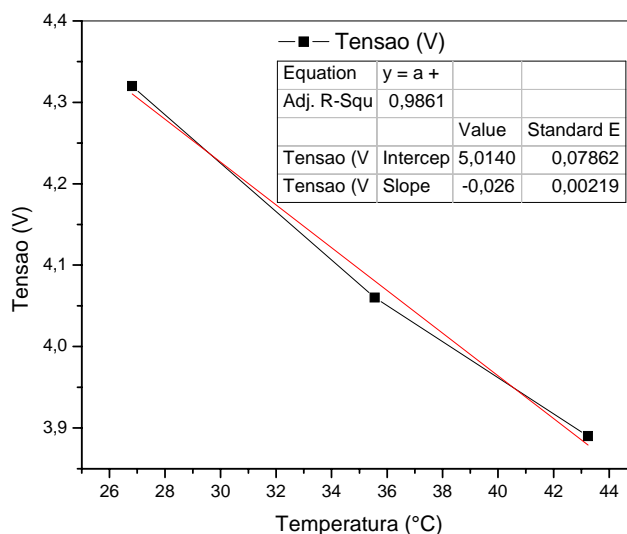


Figura 5. Variação da tensão em função da temperatura para os seis ensaios de eletrólise

A partir dos dados de tensão e da quantidade de soda produzida em cada ensaio, foi possível obter parâmetros importantes relacionados ao processo eletroquímico, tais como eficiência de corrente e energia.

Na Tabela 2 pode-se visualizar os dados destes parâmetros para os três níveis de temperatura obtidos no processo. Na Figura 6 observa-se a relação entre as eficiências de corrente e energia com a temperatura.

Nota-se que as eficiências de corrente e energia são fortemente influenciadas pela temperatura do processo. A medida que a temperatura aumenta de modo linear, tanto as

eficiências de energia como de corrente aumentam exponencialmente.

Isso ocorre pelo fato de que em temperaturas mais elevadas ocorre uma maior evaporação no interior da célula, aumentando a concentração de NaOH no licor, diminuindo portanto a resistividade do eletrólito. Esse decréscimo na resistividade faz com que o fluxo de carga elétrica transferida no processo seja otimizado favorecendo a formação dos produtos (cloro, hidrogênio e soda) e uma consequente diminuição do desperdício energético.

Tabela 2. Eficiências de corrente e energia obtidas em cada ensaio

	Ensaio		
	1	2	3
E.C. (%)	37,70%	39,25%	52,74%
E.E. (%)	19,51%	21,65%	30,45%

A quantidade de soda produzida foi quantificada a cada hora durante toda eletrólise da salmoura. Esta análise é fundamental a fim de avaliar se ocorre a concentração de soda no licor de célula e se o processo está ocorrendo de forma eficiente ou não. Tais dados se encontram na Tabela 3, bem

Tabela 3. Concentração de soda no licor de célula

Temperatura do Ensaio (°C)	Concentração de soda (g/L)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
26,81	18,4	38,4	51,2	64,8	79,2	85,6	91,2	96,0
35,55	17,3	35,6	52,4	68,4	81,3	88,8	100,5	112,4
43,24	20,6	39,6	57,6	74,1	85,6	107,2	114,2	121,6

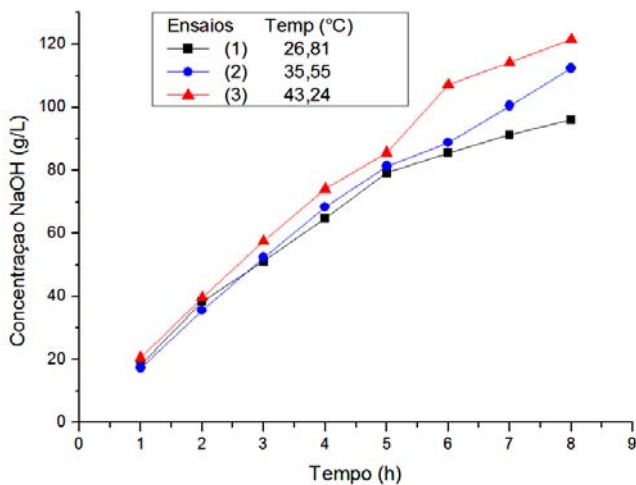


Figura 7. Variação da concentração de soda no licor de célula em função do tempo, para as temperaturas de 26,81; 35,55 e 43,24 °C

Conforme esperado, percebe-se que a concentração de soda aumenta no decorrer da eletrólise, alcançado valores mais elevados para maiores temperaturas. A concentração final de soda, entre os pontos extremos de temperatura

como a Figura 7 ilustra o perfil desta concentração de soda ao longo de cada ensaio.

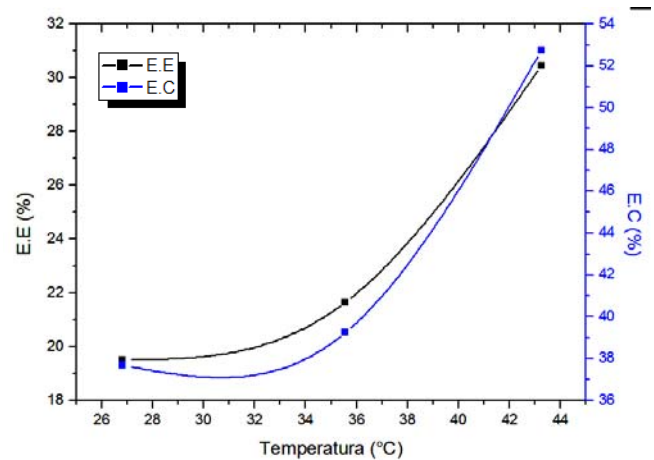


Figura 6. Eficiências de corrente e energia em função da temperatura

(26,81°C e 43,24°C), apresenta uma diferença percentual de massa de soda produzida de 27% (96g/l e 121,6g/l, respectivamente) para um aumento de cerca de 17°C (16,43°C).

Considerando a quantidade de energia gasta (kWh/Ton) para produzir uma tonelada de soda cáustica, utilizou-se a equação (6) para avaliar a influência da temperatura no processo. Os dados de tensão média, E.C e consumo energético de cada ensaio estão dispostos na Tabela 4. A partir destes resultados pode-se notar que foi alcançada uma redução média de 2727,95 kWh por tonelada de soda cáustica

Tabela 4. Consumo energético da célula para cada experimento

Ensaio	Tensão média \bar{V} (V)	Eficiência de corrente CE_f	Consumo Energético (kWh/Ton)
1a	4,35	0,367	7945,0
1b	4,31	0,387	7465,1
2a	4,11	0,385	7155,7
2b	4,01	0,400	6719,8
3a	3,87	0,574	4519,3
3b	3,90	0,481	5434,9

Se essa pequena redução ocorresse em escala industrial, considerando, por exemplo, uma empresa que possua 400 células de operação, a quantidade teórica de energia que seria poupada (C_{EP}) é da ordem de $1,09 \times 10^6$ kWh/Ton de acordo o cálculo da equação (8), abaixo.

$$C_{EP} = 2727,95 \text{ (kWh/Ton)} \times 400 = 1,091 \times 10^6 \text{ kWh/Ton} \quad (8)$$

$$E_T = (1,091 \times 10^6 \text{ kWh/Ton}) \times \left(\frac{R\$ 0,36}{\text{kWh}} \right) = R\$ 392760/\text{Ton} \quad (9)$$

Contudo, se poderia obter uma economia de energia satisfatória caso esse resultados fossem conseguidos na indústria, visto que a célula de bancada não reproduz as dimensões, nem tampouco a dinâmica do processo em escala industrial que é diferente, sofrendo ainda a influência de outros fatores como qualidade da salmoura, temperatura de alimentação da salmoura (bem mais alta), fuga de corrente, entre outros.

No entanto, pode-se constatar que a tensão de célula possui influência direta no consumo energético do processo, e que reduções mínimas de tensão ocasionam uma economia de energia considerável.

4. Conclusões

Cada análise permitiu avaliar o nível de influência da temperatura na tensão de células eletroquímicas, comprovando que o aumento da temperatura provoca a diminuição do potencial de operação da célula.

Constatou-se uma relação linear entre a temperatura e tensão, para uma célula eletroquímica à diafragma de bancada.

Obteve-se uma redução de aproximadamente 0,40V na tensão de célula para uma variação de cerca de 17°C na temperatura de operação do processo em estudo, evidenciando a relação direta entre esses dois parâmetros.

Observou-se ainda que o aumento da temperatura acarreta um acréscimo na eficiência do processo.

Foi obtido um aumento na massa percentual de soda produzida na faixa de 26%, para um aumento de 17°C na temperatura do processo.

Ao se reduzir o potencial da célula, alcançou-se menores custos operacionais, mais especificamente eletricidade. De fato a redução de quaisquer percentuais de tensão acarretam em uma economia considerável. No presente trabalho foi alcançada uma economia de aproximadamente 2700 kWh por tonelada de soda produzida.

Sendo assim, considerando que o custo do kWh para o setor industrial seja de aproximadamente R\$ 0,36/kWh (FIRJAN, 2014), a economia total obtida (E_T) seria dada pela equação (9), abaixo.

Referências

- [1] Guimarães B. A., Glória, A. M. S., Fernandes, E. O. setor de soda-cloro no brasil e no mundo. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 29, 279-320, 2009.
- [2] ABICLOR. Associação Brasileira da Indústria de Alcalis, Cloro e Derivados, 2011. Disponível em <<http://www.abiclor.com.br>> Acesso em 09 dez. 2014.
- [3] FIRJAN, Quanto custa a energia elétrica para a indústria no Brasil? Disponível em: <<http://www.quantocustaenergia.com.br>> Acesso em 09 dez. 2014.
- [4] Andrade, M. H. S. Estudo e otimização da fluidodinâmica do anólito de células de cloro-soda com tecnologia de diafragma [tese de doutorado] Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; 2006.
- [5] Ahmed, S., Foller, P. A new diaphragm for the chlor-alkali industry. The Electrochemical Society Interface, 34-39, 2003.
- [6] Almeida Filho, E. M.; Vilar E. O.; Feitosa, A. C. O. Physical-Chemical characterization and statistical modeling applied in a chlor-alkali diaphragm-cell process. Chemical Engineering Research and Design, 89, 491-498, 2011.
- [7] Jardim Junior, R. N. Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização [dissertação de mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2006.
- [8] O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V., Hine F. Handbook of chlor-alkali technology. Springer Science+Business Media, Inc. New York, 2005.
- [9] Viana, K. M. S., Vilar, E. O., Lira, H. L., Mélo, T. J. A., Almeida Filho, E. M., Avaliação do desempenho do compósito amianto/polietileno durante a eletrólise da salmoura. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 3 (3), 2-5, 2008.
- [10] Viana, K. M. S.; Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura [dissertação de mestrado] Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande –UFCG; 2005.