



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**



COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**“Estudo e Otimização da Fluidodinâmica do Anólito de Celas
de Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma”**

Aluno: Márcio Henrique dos Santos Andrade

Orientador: Prof^o. Dr. Eudésio O. Vilar

Co-orientador: Prof^o. Dr. Josealdo Tonholo

**Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.**

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro de 2006

A553e Andrade, Márcio Henrique dos Santos.
Estudo e otimização da fluidodinâmica do Anólito de celas de cloro-soda com tecnologia de diafragma / Márcio Henrique dos Santos Andrade. - Campina Grande, 2006.
161 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2006.
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar, Prof. Dr. Josealdo Tonholo."

Referências.

1. Fluidodinâmica do Anólito. 2. Celas de Cloro-Soda. 3. Tecnologia de Diafragma. 4. Cella de Diafragma. 5. CFD. I. Vilar, Eudésio de Oliveira. II. Tonholo, Josealdo. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

“Estudo e Otimização da Fluidodinâmica do Anólito de Celas de
Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma”

Defesa apresentada no dia 19/02/2006

Nota: _____ (_____).

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar
- orientador -

Profº. Dr. Josealdo Tonholo
- orientador -

Profº. Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto
- examinador interno -

Profº.Dr. Romildo Pereira Brito
- examinador interno -

Profº.Dr. Hélio Scatena Junior
- examinador externo / UFRN -

Profº.Dr. Almir Mirapalheta
- examinador externo / UFAL -

Campina Grande – Paraíba
Fevereiro de 2006

ISBN.....

O homem é, ao mesmo tempo, um ser solitário e um ser social. Somente a existência destes esforços diversos - e frequentemente conflituosos - respondem pelo carácter especial do ser humano, e a sua combinação específica determina até que ponto um indivíduo pode atingir um equilíbrio interior e pode contribuir para o bem-estar da sociedade.

Albert Einstein

Ao Grande Arquiteto do Universo

∴

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer às seguintes pessoas, sem as quais, esta tese não existiria:

- Eudésio Vilar, orientador nos caminhos da Engenharia Eletroquímica, foi por um simples comentário seu, durante uma visita a uma planta industrial, que esta tese surgiu.
- Josealdo Tonholo, cuja capacidade técnica e gerencial tem me ensinado muito. Sua amizade marcou nossa caminhada ao longo destes últimos anos, desde o meu mestrado até doutorado.
- Romildo Brito, que esta primeira tese de doutorado da equipe Braskem possa coroar seu otimismo e liderança na criação e condução desta parceria com a UFCG.
- Mariana Lima Acioli, César Augusto Nunes e Fábio Augusto Castro, pela dedicação e excelente trabalho na preparação das celas industriais e coleta de dados na Planta Industrial.
- Fernanda Albuquerque, pelo apoio nas inúmeras análises extras realizadas durante os testes nas celas industriais.
- Toda a equipe da Área de Cloro da planta de Cloro-soda da BRASKEM, em Maceió, de operadores a coordenadores, pela presteza na montagem e acompanhamento das celas-teste.
- Edvaldo Monte, Júlio Tavares e Galileu Henrique, cujas crenças no projeto e entusiasmo inovador permitiram realizarmos as modificações na cela otimizada.
- Bruno Barbabela, pelo apoio e ajuda fundamentais no desenvolvimento dos modelos em fluidodinâmica, assim como Carlos Eduardo da Costa e Silva, pelas sugestões sobre modelagem e simulação.

Sumário

Sumário.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xiii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xiv
1 Capítulo 1 - Introdução.....	2
1.1 A Engenharia Eletroquímica.....	3
1.2 Fluidodinâmica Computacional.....	7
1.3 Estado da Indústria de Cloro Soda.....	7
1.3.1 Celas Tipo Mercúrio.....	10
1.3.2 Celas Tipo Diafragma.....	11
1.3.3 Celas Tipo Membrana.....	13
1.3.4 Produtos Gerados.....	15
1.3.5 Informações sobre a Indústria de Cloro/Soda no Brasil.....	16
1.3.6 Informações sobre a Indústria de Cloro/Soda no Mundo.....	19
2 Capítulo 2 - Objetivos.....	21
2.1 Abordagem do problema.....	21
2.2 Objetivo Geral.....	23
2.3 Objetivos Específicos.....	23
3 Capítulo 3 - Fundamentação Teórica.....	25
3.1 Eletroquímica.....	25
3.1.1 Conceitos.....	26
3.1.2 Eficiência de Corrente.....	26
3.1.3 A Diferença de Potencial (d.d.p.) da Cella.....	30
3.1.4 A Dupla Camada Elétrica.....	32
3.1.5 Energia elétrica – Conceitos básicos.....	36
3.2 Sistemas Eletroquímicos.....	39
3.3 Fundamentos de Mecânica dos Fluidos.....	40
3.3.1 Equação da Continuidade.....	40
3.3.2 Conservação de Energia.....	43
3.3.3 Equação de Navier-Stokes.....	44
3.4 Transporte de Massa em Reatores Eletroquímicos.....	45
3.4.1 Difusão.....	45
3.4.2 Convecção.....	45

3.4.3	Migração	45
3.4.4	Condutividade	46
3.5	Convecção em Celas Industriais.....	46
3.5.1	Equações que Governam a Convecção	48
3.5.2	Convecção Forçada pela Geração de Gás	50
3.6	Fluidodinâmica Computacional	53
3.6.1	Soluções Numéricas para a Fluidodinâmica	54
3.6.2	O Método dos Volumes Finitos	56
3.6.3	Considerações Gerais sobre um Programa de FDC – Caso Particular do PHOENICS®	57
3.7	Otimização de Celas Eletrolíticas.....	61
3.8	Avaliação Teórica da Cella	63
3.8.1	Densidade de Corrente	64
3.8.2	Tensão da Cella.....	64
3.8.3	Eficiência de Corrente.....	65
3.8.4	Balanço de Massa da Cella	67
3.8.5	Concentração do Licor de Cella e do Anólito.....	68
3.8.6	Reações Desconsideradas	69
3.8.7	Termo Adimensional	70
3.8.8	Avaliação das Condições de Operação da Cella.....	71
4	Capítulo 4 - Desenvolvimento Experimental	75
4.1	Estrutura do Trabalho	75
4.2	Descrição da cela.....	76
4.2.1	Detalhes Construtivos das Celas H2A e H2A-50	76
4.2.2	Homogeneização do Anólito	79
4.2.3	Metodologias para as Análises Químicas	81
4.3	Primeira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura.....	81
4.3.1	Plano de Teste CI-01 – 4 Pontos	81
4.3.2	Descrição do Plano de Teste CI-01	82
4.3.3	Detalhes da Execução do Plano de Teste CI-01	83
4.4	Segunda Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura	84
4.5	Terceira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura.....	84
4.6	Quarta Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura.....	86
4.7	Modelagem da Cella H2A no PHOENICS®	87
4.7.1	Metodologia empregada	87

4.7.2	Geometria	87
4.7.3	Malha	88
4.7.4	Dependência no tempo	89
4.7.5	Modelo de escoamento.....	89
4.7.6	Propriedades Físicas	90
4.7.7	Condições de contorno	90
4.7.8	Parâmetros numéricos.....	95
4.7.9	Crítérios de avaliação dos resultados	96
4.7.10	Análise estatística	97
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		100
5	Capítulo 5 - Resultados e discussão	101
5.1	Resultados do Teste CI-01	101
5.2	Resultados do Teste CI-02	104
5.3	Resultados do Teste CI-03	107
5.4	Resultados do Teste CI-04	108
5.1	Simulações fluidodinâmicas - configuração da alimentação.....	112
5.1.1	Estudo de Caso 1	112
5.1.2	Restrições ao estudo	112
5.1.3	Folhas de dados de simulação	113
5.1.4	Análise dos resultados.....	123
5.2	Simulações fluidodinâmicas - variação das condições operacionais	124
5.2.1	Estudo de Caso 2	124
5.2.2	Restrições ao estudo	124
5.2.3	Folhas de dados de simulação	124
5.2.4	Análise dos resultados.....	130
5.3	Resultados comparativos das celas industriais.....	131
6	CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	134
7	Capítulo 6 - Conclusões.....	135
7.1.1	Conclusões referentes ao Teste CI-01	135
7.1.2	Conclusões referentes ao Teste CI-02	135
7.1.3	Conclusões referentes ao Teste CI-03	135
7.1.4	Conclusões referentes à fluidodinâmica da alimentação	136
7.1.5	Conclusões finais.....	136
8	CAPÍTULO 7 - DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	138
9	Capítulo 7 - Desenvolvimentos Futuros	139

CAPÍTULO 8 - BIBLIOGRAFIA	140
10 Capítulo 8 - Bibliografia	141
Abstract.....	149
ANEXO I – Fotografias da Montagem das Celas Testes.....	151
Fotografias da Cella Teste CI-01	151
Fotografias da Cella Teste CI-02	153
Fotografias da Cella Teste CI-03	154
ANEXO II – Desenhos da cela H2A-50.....	155
ANEXO III - Produção Técnica.....	158
▪ CV-Resume – Gerado pelo Sistema Interlattes.....	158
• Quadro resumo (conforme Currículo Lattes)	158
• Artigos Publicados	158
• Resumos simples em anais de eventos.....	159
• Artigos completos publicados em periódicos	159
• Capítulos de livros publicados.....	160
• Processos ou técnicas com registro ou patente.....	160
• Trabalhos técnicos	160
• Participação em Bancas Examinadoras.....	160

Índice de Figuras

Figura 1-1 – Cobaia com eletrodos implantados no cérebro e um voltamograma típico do tecido cerebral [LIPKOWSKI, 2000].....	4
Figura 1-2 – Visão esquemática de uma cela com tecnologia de membrana típica (a) e da nova cela com Cátodo de Oxigênio Despolarizado (COD). Os testes mais recentes apontam para uma redução de 30% na d.d.p. da cela (adaptado de MCINTYRE et al., 1984).....	6
Figura 1-3 – Fluxograma dos três principais processos de cloro-álcali, baseado em KIRK-OTHMER [1991] e ULLMANN's [1996].....	9
Figura 1-4 – Esquema de uma cela tipo Mercúrio (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [1991]).	11
Figura 1-5 – Esquema de uma cela tipo Diafragma (adaptado de KIRK-OTHMER [1991])......	13
Figura 1-6 – Esquema de uma cela tipo Membrana (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [1991]).	14
Figura 1-7 – Distribuição percentual do consumo de energia elétrica no Brasil. Adaptado de BNDES [2002] e BRASIL [2005].	18
Figura 2-1 – Consumo relativo de energia (eletricidade e vapor) nos três processos de cloro-soda cáustica para produzir NaOH a 50 %pp [ANDRADE, 2000].	21
Figura 2-2 – Contribuição dos componentes para a d.d.p. das celas diafragma tipo Hooker H2A, em condições operacionais normais e densidade de corrente 2,48 kA.m ⁻² [ANDRADE, 2000].	22
Figura 3-1 – Perfil de concentração para a adsorção acumulativa de espécies; x=0 corresponde à interface eletrodo/solução (adaptado de GONZALEZ & TICIANELLI [1998]).	34
Figura 3-2 – Visão qualitativa da dupla camada elétrica na ausência (a) e presença (b) de adsorção específica.	35
Figura 3-3 – Esquema simplificado da geração e transmissão da energia elétrica (adaptado de ANEEL [2005]).	38
Figura 3-4 – Balanço de massa em um elemento de fluido [NAKAYAMA & BOUCHER, 2000].	41
Figura 3-5 – escoamento axialmente simétrico [NAKAYAMA & BOUCHER, 2000]. ..	42
Figura 3-6 – Representação tridimensional do um volume infinitesimal de fluido [ZIENKIEWICZ & TAYLOR, 2000].....	43
Figura 3-7 – Geometria de uma cela genérica e seu sistema de coordenadas arbitrário [adaptado de Gurniki, 2000].	47
Figura 3-8 – Representação da coalescência das bolhas [CAVALCANTI, 2003].....	51
Figura 3-9 – Balanço de massa simplificado da eletrólise de salmoura em celas tipo diafragma (pelo autor).	64
Figura 3-10 – (a) Correlação entre o F_{Adim} e a concentração de cloreto de sódio no anólito, calculada pela Equação 3-64; (b) a distribuição dos erros.	71

Figura 3-11 – Correlação entre a concentração do licor e a corrente de operação, para concentrações de salmoura de alimentação de 280, 300 e 320 g/L (pelo autor).....	72
Figura 3-12 – Correlação entre a concentração do licor e a vazão de salmoura, para correntes de 70, 80 e 90 kA (pelo autor).....	73
Figura 3-13 – Correlação entre a concentração do licor e a vazão de salmoura, concentrações de salmoura de alimentação de 280, 300 e 320 g/L (pelo autor).	73
Figura 4-1 – Fotos da chapa catódica externamente (esquerda) e em corte (direita), onde se vê a chapa corrugada que forma os distribuidores de corrente [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].	77
Figura 4-2 – Ânodo DSA [®] típico, com mini-rede soldada sobre a chapa anódica original (esquerda) e sua base (centro).....	77
Figura 4-3 – Alimentador das celas H2A e H2A-50, mostrando o detalhe da saída inferior (direita) [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].	78
Figura 4-4 – Modificação no cátodo, que permitiu a inserção de mais 8 ânodos na cela, convertendo-a do tipo H2A para a H2A-50 [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].....	79
Figura 4-5 – Visão esquemática simplificada de uma cela Hooker, detalhando os compartimentos catódicos (direita), a disposição alternada entre ânodos e cátodos (esquerda) e o alimentador de salmoura (haste vertical, à direita).	80
Figura 4-6 – Esquema simplificado da alimentação da cela eletroquímica H2A e H2A50.	80
Figura 4-7 – Sistema para medição da concentração e pH do anólito em 4 pontos.....	82
Figura 4-8 – Distribuição dos tubos de teflon na cela TK-054.....	83
Figura 4-9 – Estrutura proposta para o Teste CI-03. Os pontos verdes são os mesmos instalados nos testes anteriores. Os pontos amarelos são os novos propostos.	85
Figura 4-10 – Estrutura realizada no Teste CI-03. Os pontos 3, 6 e 9 foram colocados acima do fundo da cela.	85
Figura 4-11 – Distribuição dos tubos nas células CI-04a (padrão) e CI-04b (modificada).	86
Figura 4-12 – Geometria interna da célula eletrolítica (simplificada).....	88
Figura 4-13 – Método dos Volumes Finitos (FVM) [PHOENICS, 2004].....	88
Figura 4-14 – Malha do domínio de simulação.....	89
Figura 4-15 – Exemplo de distribuições de probabilidade [GUIMARÃES, 2007].....	97
Figura 4-16 – Variação da distribuição de probabilidade em função do valor de α [COTA, 2000]	98
Figura 5-1 – Perfis de concentração ao longo da cela, no Teste CI-01. Apesar dos pontos serem independentes entre si, as linhas foram mantidas para facilitar a visualização das tendências.....	103

Figura 5-2 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-01.....	103
Figura 5-3 – Curvas de concentração de soda cáustica no licor e nível da cela ao longo do Teste CI-02.....	105
Figura 5-4 – Curvas de concentração de cloreto de sódio no anólito, longo do Teste CI-02.....	106
Figura 5-5 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-02.....	106
Figura 5-6 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-03.....	110
Figura 5-6 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-04.....	111
Figura 5-1 – Restrições geométricas dos anodos e catodos.....	112
Figura 5-8 – Exemplo de perfil simulado para o tempo de residência.....	113
Figura 5-9 – Exemplo de perfil simulado para o tempo de residência.....	114
Figura 5-10 – Perfil do tempo de residência para caso atual (0 a 600s).	115
Figura 5-11 – Histograma do tempo de residência para o caso atual.	115
Figura 5-12 – Perfil do tempo de residência para caso 1 (0 a 600s).	116
Figura 5-13 – Histograma do tempo de residência para o caso 1.	116
Figura 5-14 – Perfil do tempo de residência para caso 2 (0 a 600s).	117
Figura 5-15 – Histograma do tempo de residência para o caso 2.	117
Figura 5-16 – Perfil do tempo de residência para caso 3 (0 a 600s).	118
Figura 5-17 – Histograma do tempo de residência para o caso 3.	118
Figura 5-18 – Perfil do tempo de residência para caso 4 (0 a 600s).	119
Figura 5-19 – Histograma do tempo de residência para o caso 4.	119
Figura 5-20 – Perfil do tempo de residência para caso 5 (0 a 600s).	120
Figura 5-21 – Histograma do tempo de residência para o caso 5.	120
Figura 5-22 – Perfil do tempo de residência para caso 6 (0 a 600s).	121
Figura 5-23 – Histograma do tempo de residência para o caso 6.	121
Figura 5-24 – Perfil do tempo de residência para caso 7 (0 a 600s).	122
Figura 5-25 – Histograma do tempo de residência para o caso 7.	122
Figura 5-24 – Aproximação normal das curvas de densidade.....	123
Figura 5-25 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 200 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 6000s).	125
Figura 5-26 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 200 L/h..	125
Figura 5-21 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 775 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 1200s).	126
Figura 5-22 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 775 L/h..	126

Figura 5-23 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 1350 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 600s).	127
Figura 5-24 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 1.350 L/h.	127
Figura 5-25 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 1925 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 600s).	128
Figura 5-26 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 1.925 L/h.	128
Figura 5-27 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 2500 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 6000s).	129
Figura 5-28 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 2.500 L/h.	129
Figura 5-37 – Avaliação do desvio padrão do tempo de renovação de Salmoura. .	130
Figura 5-38 – Avaliação do parâmetro de forma da distribuição de Weibull (parâmetro α).	131
Figura 5-31 – Distribuição das concentrações de cloreto de sódio para as celas padrão e modificada, sob condições operacionais nomatizadas.	132
Figura 5-32 – Comparação entre a diferença de potencial total entre a cela padrão e a modificada, conforme teste CI-04.....	133
Figura 5-33 – Comparação entre as concentrações de clorato de sódio no licor das celas padrão e modificada, conforme teste CI-04.	133

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 – Características dos produtos para os principais processos*	17
Tabela 3-1 – Equivalente Eletroquímico f , $\text{kg.kA}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [ULLMANN'S, 1986]	27
Tabela 3-2 – Distribuição de Diferença de Potencial Típica de uma Cella ELTECH ^a [ULLMANN'S, 1986].	31
Tabela 3-3 – Fatores que afetam diferença de potencial de célula [ULLMANN'S, 1986].	31
Tabela 3-4 – Quadro comparativo dos custos de geração de eletricidade [ANDRADE & LOPES, 2003].	37
Tabela 3-5 – Implementação de esquemas transientes: implícita (default) ou explícita	61
Tabela 3-6 – Dados de entrada para o cálculo da concentração de NaCl no anólito (C_{an}).	70
Tabela 4-1 – Dimensões típicas das células H2A e H2A-50	78
Tabela 5-1 – Dados gerais da Casa de Cella 3, durante o teste CI-01	102
Tabela 5-2 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-01	102
Tabela 5-3 – Dados gerais da Casa de Cella 3, durante o teste CI-02	104
Tabela 5-4 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-02	105
Tabela 5-5 – Dados gerais da Casa de Cella 3, durante o teste CI-03	107
Tabela 5-6 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-03	107
Tabela 5-7 – Dados gerais da Casa de Cella Industrial 04-A	108
Tabela 5-8 – Dados gerais da Casa de Cella Industrial 04-B	108
Tabela 5-9 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-04 A	109
Tabela 5-10 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-04 B	109
Tabela 5-1 – Quadro resumo da análise estatística dos resultados (caso atual e melhor alternativa em destaque)	123

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Capítulo - 1

d.d.p.	Diferença de pontecial, V.
Ânodo ou anodo	Eletrodo positivo de uma cela eletrolítica, onde espécies são oxidadas.
Anólito	Fluido contido no compartimento onde fica o ânodo, em uma cela dividida.
Cátodo ou catodo	Eletrodo negativo de uma cela eletrolítica, onde espécies são reduzidas.
Católito	Fluido contido no compartimento onde fica o cátodo, em uma cela dividida.
FDC ou CFD	Fluidodinâmica Computacional.
kWh-CC/t	Consumo de energia elétrica, em corrente contínua, necessária para produzir 1 tonelada de determinado produto.
Licor de células	Soda cáustica diluída produzida na cela de eletrólise tipo diafragma.

Capítulo - 3

\dot{m}	Vazão mássica que atravessa a abertura, kg/s
ρ	Densidade na célula, kg/m ³
ζ	Coeficiente de atrito
Γ	Coeficiente de difusão de ϕ
ρ	Densidade
ε	Dissipação de energia cinética turbulenta, m ² /s ³
ϕ	Eficiência de corrente, A.
Γ	Excesso superficial do componente i
β	Média da distribuição
α	Parâmetro de forma da distribuição
ψ	Resistência específica ou resistividade
η	Sobrepotencial
σ	Tensão superficial
μ	Viscosidade dinâmica do eletrólito
β'	Fator de expansão do volume total
α_A	Coeficiente de transferência anódica
α_C	Coeficiente de transferência catódica
μ_i	Potencial químico do componente i
Φ_M	Potencial no metal.
Φ_S	Potencial no meio da solução
ν_T	Viscosidade turbulenta
A	Área, cm ²
Anox	poder oxidante do anólito, gramas de NaClO ₃ por litro.
c	Concentração normal do eletrólito
C_μ^*	Parâmetro empírico do modelo de Lopez de Bertodano et al
C_0	Concentração inicial, g/m ³

C_{0i}	Concentração superficial inicial
C_i	Concentração superficial
C_μ	Parâmetro empírico do modelo k- ϵ
D	Difusividade do sal para o eletrólito
d_b	Diâmetro médio das bolhas, m.
dy/dx	Gradiente da linha de escoamento
EC	Eficiência de corrente anódica ou catódica, %.
e_y	Vetor unitário na direção vertical
F	Constante de Faraday
f	Equivalente eletroquímico, $\text{kg.kA}^{-1}.\text{h}^{-1}$
g	Aceleração gravitacional
I	Corrente, A.
i_0	Densidade de corrente de troca
j_x	Densidade de corrente local
K	Número real positivo, $\text{kg}/(\text{s.m}^2.\text{Pa})$
k	Energia cinética turbulenta, m^2/s^2
l	Comprimento, cm.
m_p	Massa de produto P, g.
M_p	Massa molar de P
n	Número de elétrons envolvidos na reação
N_i	Escoamento de massa das espécies i
P	Pressão, atm.
PEH	PEH – Plano externo de Helmholtz.
PIH	PIH – Plano interno de Helmholtz.
Q	Carga total
Q	Corrente aplicada no circuito, kA
Q_v	Vazão de salmoura, m^3/s
R	Constante universal dos gases
R	Resistência elétrica, Ω .
T	Temperatura absoluta, K.
t	Tempo, s.
u	Velocidade na direção x.
V	Velocidade na direção y.
V	Vetor velocidade
VC	Volume de controle
VF	Volumes finitos
v_{slip}	Velocidade relativa entre as fases, m/s
x_b	Fração volumétrica da fase dispersa, m^3/m^3
x_i	Concentração do componente i
x_j	Concentração do componente j (se houver mais de 1 componente)
z	Carga das espécies
κ	Condutância específica ou condutividade do eletrólito
Λ	Condutividade equivalente do eletrólito
ΔP	Diferença de pressão, Pa
Δz	Diferencial de nível entre o cátodo e o ânodo

Capítulo - 4

ν_T	Viscosidade turbulenta
C_μ	Parâmetro empírico do modelo k- ϵ
k	Energia cinética turbulenta, m ² /s ²
ϵ	Dissipação de energia cinética turbulenta, m ² /s ³
C_μ^*	Parâmetro empírico do modelo de Lopez de Bertodano et al
d_b	Diâmetro médio das bolhas, m.
x_b	Fração volumétrica da fase dispersa, m ³ /m ³
v_{slip}	Velocidade relativa entre as fases, m/s
\dot{m}	Vazão mássica que atravessa a abertura, kg/s
K	Número real positivo, kg/(s.m ² .Pa)
ΔP	Diferença entre a pressão, Pa
ρ	Densidade na célula, kg/m ³
Δz	Diferencial de nível entre o católito e o anólito
α	Parâmetro de forma da distribuição
β	Média da distribuição
ϕ	Eficiência de corrente, A.
C_0	Concentração inicial, g/m ³
g	Aceleração gravitacional
I	Corrente, A.
j_x	Densidade de corrente local
m_p	Massa de produto P, g.
M_p	Massa molar de P
Q	Carga total
Q_v	Vazão de salmoura, m ³ /s
t	Tempo, s.
x_i	Concentração do componente i
x_j	Concentração do componente j (se houver mais de 1 componente)

Resumo

ANDRADE, M. H. S. Estudo e Otimização da Fluidodinâmica do Anólito de Celas de Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma [Study and Optimization of Diaphragm-Type Chlor-alkali Cells Fluid-dynamics].

Paraíba, 2006. 130 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

A fluidodinâmica de uma cela tipo Hooker H2A modificada, denominada H2A-50, foi investigada com a utilização do programa de simulação fluidodinâmica PHOENICS[®], validada por medições efetuadas em uma cela industrial da Planta de Cloro-Soda da BRASKEM S.A., em Alagoas. O foco do trabalho foi a otimização da alimentação da salmoura, buscando modificar a posição do alimentador como forma de maximizar sua ação como promotor de convecção interna, visto que a modificação na estrutura geral dos componentes da cela é complexa e dependente de altos investimentos.

A cela de seção retangular é alimentada na parte inferior, no lado anódico, suprindo os 25 pares de anodos com salmoura ácida, solução saturada de cloreto de sódio. O fluido tem duas funções básicas: (a) transportar a matéria-prima e (b) consumir a fração de hidroxilas que retornam do católito, através do diafragma. Em regiões de menor renovação da salmoura, espera-se a ocorrência de dois fenômenos: (a) aumento da diferença de potencial local, devido ao aumento da resistividade da solução e (b) aumento na formação de subprodutos, principalmente clorato de sódio, devido à elevação do pH. Quanto melhor a homogeneização do anólito, portanto, melhor o desempenho da cela.

Com base no modelo matemático e em medições realizadas na cela industrial a configuração otimizada foi definida e implantada, apresentando resultados significativamente melhores, tanto quanto à d.d.p. da cela, quanto à concentração de clorato no licor (soda cáustica diluída, produzida na cela).

Palavras-chave: cela de diafragma, produção de cloro-soda, diafragma, fluidodinâmica, CFD.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Capítulo 1 - Introdução

As grandes conquistas de um século de engenharia química contribuíram enormemente para moldar e caracterizar a sociedade moderna do Século 20. Porém, profissionais e empresas devem estar preparados para enfrentar as mudanças de cenário provocadas pelos novos desafios do início do novo século:

- O processo de globalização deve continuar aumentando, a passos largos;
- Novos projetos têm que considerar as teses do desenvolvimento sustentado quanto à preservação dos recursos naturais e do meio ambiente;
- As empresas continuarão a explorar o aumento da lucratividade e da produtividade;
- O fácil acesso à informação e a maior consciência geral aumentarão a expectativa dos clientes e consumidores;

Finalmente, serão exigidos novos requisitos para o engenheiro. A profissão do engenheiro químico continuará usufruindo das boas oportunidades geradas nas grandes empresas, mas poderá tornar-se também uma profissão liberal, onde o engenheiro químico poderá ter o seu próprio negócio, talvez produzindo em micro-reatores produtos altamente especializados, ou prestando serviços em tempo real para indústrias e outras empresas, avaliando processos, simulando, otimizando, supervisionando, gerenciando ou mesmo projetando novos produtos [PORTO, 2002].

Haverá espaço para inúmeras novas especializações. Tecnologias a serem exploradas incluem [OLESON & HAYNES, 1996]:

- O hidrogênio deverá ser um combustível de ampla aplicação e ainda mais importante como matéria prima. Diferente dos combustíveis tradicionais, o hidrogênio usado em células a combustível não emite dióxido de carbono. Mas sua obtenção, seja a partir do gás natural ou da eletrólise água, usando energia termoelétrica, obtida pela queima de combustíveis fósseis, ainda é uma barreira para a energia

completamente limpa [BEHAR & SOTO, 2005]. A opção, ainda técnica e economicamente inviável, é a eletrólise a partir da água e energia solar barata.

- Programas computacionais para processos e ferramentas de medição em tempo real e simulação 3-D de sistemas dinâmicos reativos.
- O desenvolvimento de materiais de mais alto desempenho poderá incluir materiais inteligentes, que encontrarão aplicação em novos produtos e novos processos, ajudando a resolver velhos problemas.
- Especial atenção deve ser dada a aspectos relacionados à segurança, à saúde, e à utilização de tecnologias limpas, valorizando matérias primas e reciclando produtos. A água limpa e muito pura tornar-se-á ainda mais preciosa.

A eletroquímica industrial ou analítica terá, portanto, um crescimento real elevado e os engenheiros eletroquímicos terão um papel importante neste desenvolvimento, desde o projeto, a caracterização, até a operação dos reatores eletroquímicos e seus processos.

1.1 A Engenharia Eletroquímica

A engenharia eletroquímica é um campo interdisciplinar que conjuga químicos e engenheiros químicos, contudo tende a ser percebida como uma disciplina malquista por estes últimos, pois profissionais e estudantes de engenharia vêem nesta área conceitos que são estranhos ao seu dia-a-dia. Um estudante típico da engenharia química vê alguns conceitos relacionados aos íons (tais como dissociação iônica ou o balanceamento de uma reação redox) em seu curso de química, porém isto acontece tipicamente nos primeiros anos do curso ou, no máximo, em cursos eletivos de engenharia eletroquímica.

É indiscutível que este ramo do conhecimento tem inter-relações fortes com a engenharia química, a eletroquímica e a físico-química, assim como com os fenômenos de transporte de calor e massa. Abrange desde os processos onde a energia elétrica é aplicada na eletrólise para formar produtos à geração eletroquímica da energia elétrica [GRITZNER & KREYSA, 1993].

A eletroquímica aplicada, mais próxima aos laboratórios, tem apresentado desenvolvimentos revolucionários nas últimas duas décadas: miniaturização de sensores, técnicas espectroscópicas modernas, desenvolvimento dos microscópios de varredura (scanning probe microscopes - SPM) - como microscópio de tunelamento (scanning tunneling microscopy - STM) e de força atômica (atomic force microscopy - AFM). O progresso na instrumentação científica permitiu reduzir o tempo de mensuração para a escala de nanossegundos e as medidas de correntes para a escala do picoampère. Os menores eletrodos usados nos estudos avançados alcançaram dimensões na escala de milímetros. Novas aplicações de métodos eletroquímicos para análise in vivo – como o efeito de drogas nos neurotransmissores - estimularam o desenvolvimento de ultramicroeletrodos, com dimensões na escala dos micrômetros. Tais eletrodos podem ser introduzidos no cérebro de um animal vivo, sem danos ao tecido cerebral, como mostrado na Figura 1, usando técnicas voltamétricas para realizar as medições [LIPKOWSKI, 2000].

Os reatores eletroquímicos são usados em uma larga escala de aplicações, variando das determinações analíticas até a síntese de produtos químicos e o tratamento ambiental. No laboratório e na indústria, o reator eletroquímico é um componente chave de um processo eletroquímico e atenção especial deve ser dada ao seu projeto para garantir uma taxa de conversão elevada do reagente, assim como uma alta eficiência de corrente para a reação desejada.

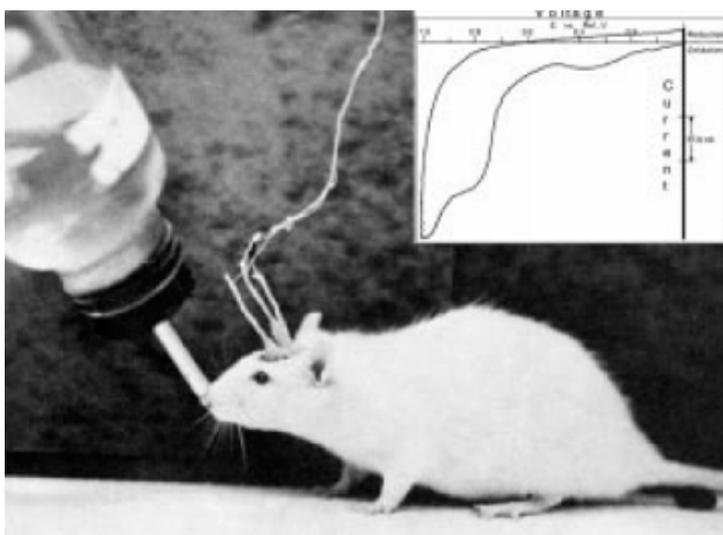


Figura 1-1 – Cobaia com eletrodos implantados no cérebro e um voltamograma típico do tecido cerebral [LIPKOWSKI, 2000].

Devido às diversas aplicações da eletroquímica, existe uma larga escala de projetos de reatores eletroquímicos, variando das configurações tradicionais tipo placas-em-tanque até os projetos mais sofisticados usando, por exemplo, as celas modernas tipo filtro-prensa, os eletrodos porosos tridimensionais ou os eletrodos rotatórios [WALSH & TRINIDAD, 1998].

Os campos de aplicação já consagrados pela engenharia eletroquímica são muitos, mas podem ser destacados:

- Eletro-síntese orgânica ou inorgânica (alumínio, cloro...);
- Produção de energia;
- Armazenamento de energia (acumuladores e pilhas);
- Tratamento de superfície (galvanização, niquelamento, corrosão...);
- Despoluição (de-salinização, oxidação anódica...);
- Processos de separação (eletrodialise, eletroforese...);
- Técnicas da análise (titulação potenciométrica, eletrodos seletivos, polarografia...).

Mas há ainda um potencial tremendo para o uso da engenharia eletroquímica em áreas em desenvolvimento, como celas a combustível, bio-sensores, sensores eletroquímicos, novos tipos de baterias e baterias com polímeros condutores [ALKIRE & BRAATZ, 2004].

É uma concordância entre os especialistas que os processos baseados na eletroquímica terão importância crescente devido à necessidade de atender aos desafios sócio-econômicos resultantes das demandas de economia de energia, utilização de matérias-primas menos nobres e na proteção ambiental [HEITZ & KREYSA, 1986]. As aplicações da tecnologia eletroquímica no tratamento ambiental, desde a reciclagem de materiais à síntese ecologicamente limpa, estão em crescimento devido às pressões econômicas, sociais, legais e ambientais pela utilização das *melhores tecnologias disponíveis* (BET- best available technology), a custos acessíveis, que visem os processos com *poluição zero* [WALSH, 2001]. A tecnologia eletroquímica tem um papel importante porque integra tecnologias limpas,

o monitoramento dos poluentes e da eficiência dos processos e de técnicas modernas de armazenamento e conversão de energia elétrica.

Muitas reações químicas eco-eficientes (*green processes*) estão sendo propostas para substituir reações orgânicas tradicionais [NEWELL et al., 2001]. Novos processos de separação estão sendo usados para a remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas em efluentes [MEUNIER et al., 2004, CHAUDHARY ET AL, 2001] ou em derramamentos no solo [MCDOWALL et al., 2004; RÖHRS et al., 2002; MULLIGAN et al., 2001; OTTOSEN et al., 2001], como resposta à necessidade das indústrias de encontrar métodos para atender aos controles rígidos que estão sendo exigidos pelas legislações ambientais atuais. A remoção de substâncias orgânicas tóxicas, em níveis de partes por milhão ou mais baixo, é requerida em muitos casos.

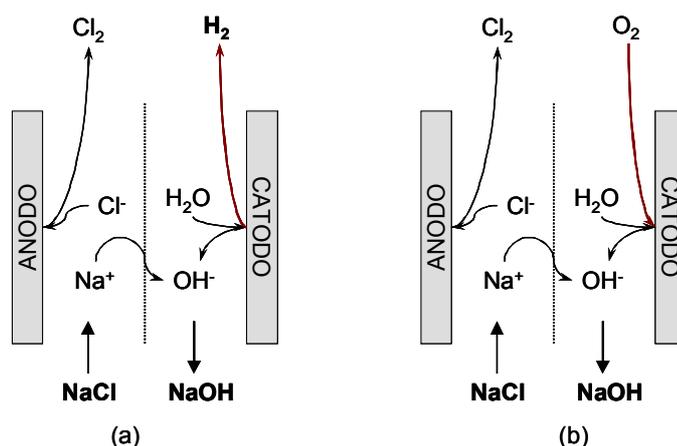


Figura 1-2 – Visão esquemática de uma célula com tecnologia de membrana típica (a) e da nova célula com Cátodo de Oxigênio Despolarizado (COD). Os testes mais recentes apontam para uma redução de 30% na d.d.p. da célula (adaptado de MCINTYRE et al., 1984).

O impacto do aumento dos custos da energia continua a ser um foco importante. A rápida escalada dos custos de energia durante os anos 70 motivou a introdução de novos materiais e de projetos de reatores eletroquímicos, tais como os ânodos dimensionalmente estáveis na indústria do cloro-soda. Hoje, áreas tradicionais de produção de produtos químicos com grande mercado necessitam que seus engenheiros, químicos e eletroquímicos, constantemente busquem melhorias com vistas à garantia da competitividade no mercado global [ANDRADE, 2000]. Uma das inovações mais recentes é o novo reator eletroquímico para cloro-soda que utiliza cátodo de oxigênio despolarizado (COD) (*oxygen-depolarized cathodes*), há vários anos teoricamente previsto, mas cujo desenvolvimento só foi alavancado pelo

conhecimento adquirido com a tecnologia de células a combustível. Uma visão esquemática deste cátodo é mostrada na Figura 1.2.

A indústria de processos eletroquímicos está experimentando hoje um período de mudança tecnológica durante o qual o projeto tradicional e as regras operacionais baseadas meramente na experiência já não se aplicam. Exemplos bem conhecidos incluem o desenvolvimento de materiais de novos eletrodos para a indústria de cloro-álcali, a melhoria do transporte de massa nas células de refino de alumínio [VOGT & KLEINSCHRODT, 2003] e novos conceitos de projeto para a eletro-síntese orgânica [MOINET et al., 2005].

1.2 Fluidodinâmica Computacional

Uma das principais ferramentas da engenharia moderna, a Fluidodinâmica Computacional (FDC ou CFD) tem mostrado um rápido crescimento na engenharia química, assim como aconteceu com a aeroespacial ou aeronáutica [MACIEL & AZEVEDO, 2001]. A FDC é amplamente utilizada em análises de risco, para simular o efeito de explosões e incêndios em instalações industriais e na dispersão de poluentes em mares, rios e na atmosfera. Em processos químicos é utilizada para o projeto e otimização de vários equipamentos (reatores, spray-dryers, ciclones, decantadores, trocadores de calor e colunas de separação) e para o estudo de escoamentos turbulentos, multi-fásicos e reativos. Na área de fornos industriais possui grande aplicação para a previsão de formação de NO_x, na determinação das condições ótimas de queima, na simulação das chamas, no estudo de combustíveis sólidos e na análise da influência do escoamento na eficiência da combustão. Também possui extensivo uso nas indústrias aeronáutica, marítima, de energia nuclear, alimentícia, de medicamentos, automobilística, metalúrgica, eletrônica, entre outras [CHEMTECH, 2004].

1.3 Estado da Indústria de Cloro Soda

A indústria de cloro-álcali produz cloro e solução cáustica - hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio - simultaneamente por meio de decomposição de uma solução aquosa de sal [FRANCE, 2001]. Junto com o cloro e a solução cáustica, é produzido hidrogênio. Uma unidade de produção de cloro-álcali industrial inclui uma série de operações, estruturadas como mostrado na Figura 1-3. Neste processo de eletrólise, uma solução de cloreto de sódio ou potássio é decomposta

eletroliticamente através de corrente contínua. A indústria de cloro-soda é um dos maiores usuários de tecnologia eletroquímica no mundo. É um processo energo-intensivo (ou seja, tem consumo alto de energia, no caso elétrica e térmica), configurando-se como o segundo maior consumidor de eletricidade [BOMMARAJU & OROSZ, 2001].

Na maior parte das plantas de produção de cloro, o cloreto de sódio é usado no processo e, menos freqüentemente, o cloreto de potássio (aproximadamente 3-4% da produção de cloro). Outros processos, como a eletrólise do ácido clorídrico ou a eletrólise de cloreto de sódio fundido, são aplicados, mas só representam aproximadamente 3% de capacidade de produção total de cloro.

A eletrólise de sais de sódio fundidos é aplicada para obter sódio metálico, na qual o cloro é só um co-produto. Há três processos básicos para a produção de eletrolítica de cloro, nos quais a natureza da reação catódica depende do processo específico. Estes três processos são:

- cela de diafragma (cela de Griesheim, 1885);
- cela de mercúrio (cela de Castner-Kellner, 1892); e
- cela de membrana (1970).

Cada processo representa um método diferente de manter o cloro, produzido no ânodo, separado da solução cáustica e hidrogênio produzidos, direta ou indiretamente, no cátodo [ULLMANN's, 1996].

O princípio básico da eletrólise de uma solução de cloreto de sódio é descrito a seguir:

- No ânodo, os íons cloreto são oxidados e o cloro (Cl_2) é formado;
- No cátodo:
 - No processo de mercúrio, são formados amálgama de sódio/mercúrio e hidrogênio (H_2); já os íons hidróxido (OH^-) são formados pela reação do sódio do amálgama com água no decompositor, conforme mostrado na Figura 1-4.
 - No processo por membrana ou diafragma, a água é decomposta para formar hidrogênio (H_2) e íons hidróxido (OH^-) no cátodo.

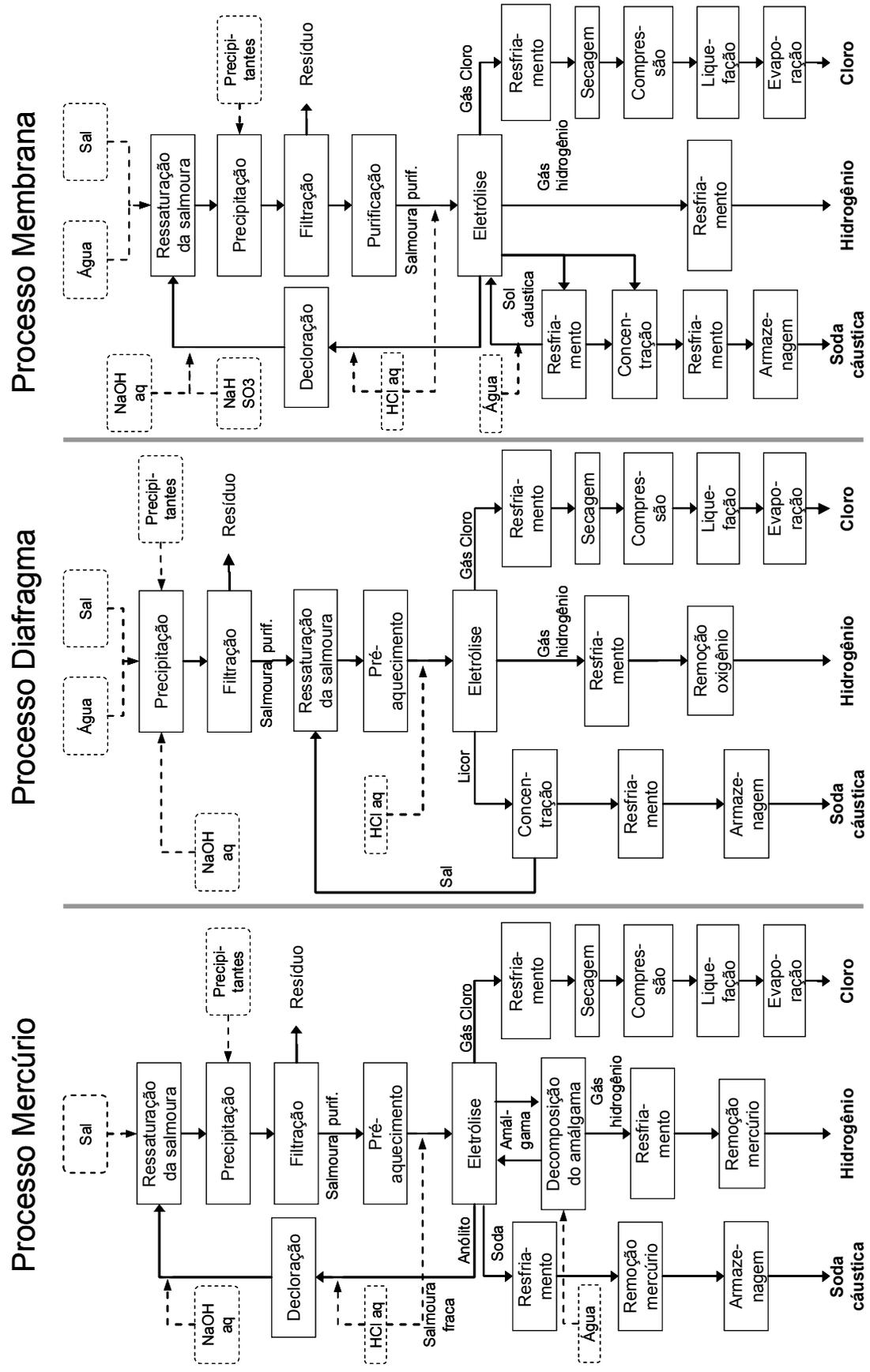
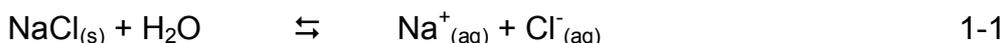


Figura 1-3 – Fluxograma dos três principais processos de cloro-álcali, baseado em KIRK-OTHMER [1991] e ULLMANN's [1996].

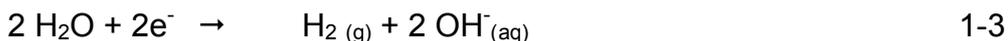
Para todos os processos, a dissolução do sal, cloreto de sódio, é dada por:



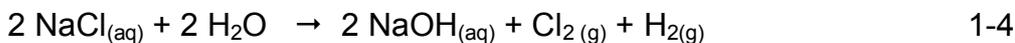
A reação anódica para todos os processos é:



A reação catódica nos processos por membrana e diafragma é dada por:



A reação global é dada por:



Para os três tipos básicos de cela, a descoberta de Henri Beer foi uma inovação radical para a tecnologia de cloro-soda: o uso de ânodos de titânio, recobertos com óxidos de rutênio, que tornaram-se conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis, ou DSA[®]. Esta invenção eliminou a necessidade de ajuste na distância ânodo-cátodo nas celas tipo mercúrio, reduziu o consumo de energia nas celas tipo diafragma e permitiu o uso das recém criadas membranas poliméricas de troca iônica [MCINTYRE, 2002].

1.3.1 Celas Tipo Mercúrio

A cela de mercúrio tem corpo em aço, com fundo inclinado e as laterais protegidas por borracha. Na cabeceira há um vaso para alimentar salmoura e mercúrio, bem como um vaso no outro extremo, para receber o amálgama a salmoura exausta. A cela é coberta por um lençol de borracha ou material polimérico ou ainda metal recoberto com borracha, para direcionar o cloro formado para os dutos de coleta. Os ânodos são posicionados na horizontal, sobre o leito de mercúrio, sendo a distância ânodo-cátodo geralmente ajustável por servo-motores [BRASKEM, 2004], conforme representado na Figura 1-4.

A corrente flui do fundo de aço para o mercúrio. O íon de sódio reage com o mercúrio para formar o amálgama de sódio (uma liga de mercúrio e sódio), que escoar para um tanque externo à cela, denominado decompositor. A amálgama de sódio produzida na cela alcança uma concentração entre 0,25% a 0,5%. A

amalgama de sódio reage com água no decompositor, dotado de um leito de partículas de grafite, produzindo soda cáustica e hidrogênio. O hidrogênio, saturado com vapor de água, sai do topo junto com os vapores de mercúrio. A soda cáustica deixa o decompositor com uma concentração de 50% em peso. A salmoura não-reagida é tratada, re-saturada e retorna à cela. Todos os efluentes são tratados para remoção do mercúrio, utilizando, principalmente, filtros de carvão ativado.

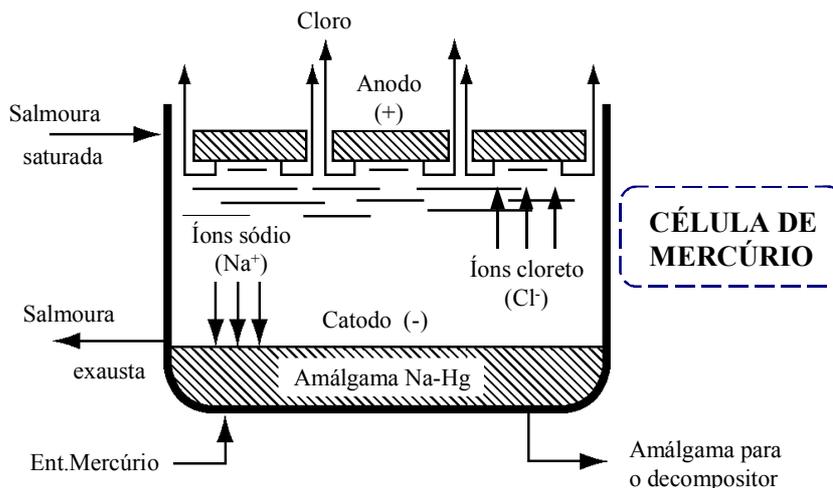


Figura 1-4 – Esquema de uma cela tipo Mercúrio (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [1991]).

Os principais avanços nesta tecnologia referem-se a:

- redução das emissões de mercúrio para o meio-ambiente: a meta europeia é de apenas dois gramas de mercúrio no ar por tonelada de cloro produzido [EUROCHLOR, 1998]. Há ainda um acordo para conversão de todas as plantas europeias para membrana até 2020 [EUROCHLOR, 2002];
- aumento da densidade de corrente de operação, permitindo maior produção sem maiores investimentos nas celas.

1.3.2 Celas Tipo Diafragma

Nas celas de diafragma, a salmoura escoada do compartimento anódico flui pelo separador para o compartimento catódico. O material do separador é o amianto - a forma fibrosa do silicato mineral pertencente ao grupo de rocha metamórfica das serpentinas, conhecidas como crisotila (amianto branco) [SCLIAR, 1998] - ou qualquer mistura que contenha este mineral. Os primeiros diafragmas de amianto

foram feitos de folhas de papel de amianto. O amianto foi escolhido por causa de sua boa estabilidade química, suas propriedades de troca iônica, seu baixo custo e relativa abundância natural, além do que já estava sendo utilizado para outros propósitos industriais, como em isolamentos.

O diafragma de amianto depositado, desenvolvido por Stuart, em 1928 [MCINTYRE, 2002], permitiu uma grande flexibilidade no projeto das celas, pois ajustava-se a vários formatos de cátodos. Foi o separador mais comum até 1971, quando foi desenvolvido o diafragma modificado, uma mistura de amianto e um polímero de fluorcarbono em fibras [SCHULZ et al., 1989]. O polímero estabiliza dimensionalmente o amianto e permite o uso do ânodo de DSA expansível. Em suas várias formulações, o diafragma modificado já é o diafragma mais comum hoje, contendo um mínimo de 75% amianto [HRUSKA & TSAI, 1984; KORACH & FOSTER, 1974]. Contudo, pressões ambientais para a redução do uso do amianto estão sendo paulatinamente atendidas pelo uso de separadores sintéticos, feitos de fibra de teflon, recoberta com óxidos inorgânicos, que lhe conferem molhabilidade [FRIEDRICH et al., 2002; DARLINGTON & DUBOIS, 1987]. Os avanços mais recentes em celas com diafragma combinam ânodos especiais equipados com mini-redes, cátodos com chapas conrugadas de cobre, diafragma poliméricos e modificações no pH do anólito [FLORKIEWICZ, 2001]. Este conjunto pode, segundo a fonte, operar com diferença de potencial até 446mV mais baixo que uma cela padrão, a uma densidade de corrente de 2,6 kA/m².

A Figura 1-5 representa a cela com separador tipo diafragma, seja composto de amianto, amianto modificado ou de fibras poliméricas. Os íons sódio, transportados do compartimento anódico para o compartimento catódico pelo escoamento da solução através do diafragma e por eletromigração, combinam-se com os íons hidroxila formados no cátodo, durante a hidrólise da água, com conseqüente geração de hidrogênio.

O diafragma minimiza o retorno dos íons hidroxila para o compartimento anódico (efeito denominado retro-migração / *back-migration*), os quais reagem com o cloro formado, gerando subprodutos como hipoclorito de sódio e clorato de sódio. No compartimento catódico, a concentração do hidróxido de sódio formado alcança 12% em peso, em média, mas ainda transporta o cloreto de sódio não reagido, em

média 15% em peso, e quantidades menores de hipoclorito e clorato de sódio, dependendo do pH do anólito.

De todos os componentes de cela, o diafragma tem normalmente a vida mais curta, de 180 a 300 dias [ULLMANN's, 1996]. Com o tempo, o diafragma sofre mudanças na sua porosidade, devido às seguintes causas:

- ataque pelos produtos da eletrólise;
- impurezas de salmoura;
- mudanças nas condições operacionais;

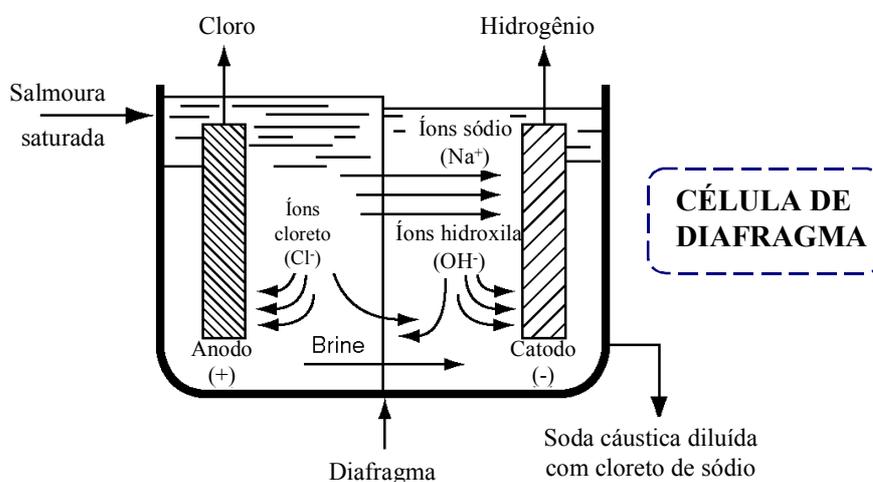


Figura 1-5 – Esquema de uma cela tipo Diafragma (adaptado de KIRK-OTHMER [1991]).

A tecnologia de diafragma ocupa a segunda posição em antigüidade, eficiência energética e restrição ambiental; é a mais utilizada nos EUA (78% da capacidade) e no Brasil (73,5% da capacidade), não é empregada no Japão e ocupa posição minoritária na Europa (20%); é especialmente apropriada para plantas abastecidas com sal de minas de sal-gema, uma vez que pode ser abastecida diretamente com a salmoura extraída das minas, o que já não ocorre com as tecnologias de mercúrio e de membrana. As celas a membrana predominam no sudoeste asiático, correspondendo a 73% da produção, liderado principalmente pelo Japão.

1.3.3 Celas Tipo Membrana

No processo de membrana, o anólito e católito estão separados por uma membrana de troca catiônica a qual, seletivamente, dá passagem aos íons sódio, mas suprime a migração de íons de hidroxila do católito para o anólito. O

compartimento catódico recebe água de alta pureza, conforme representado na Figura 1-6, gerando uma solução de soda cáustica bastante concentrada (até 35% em peso) e com um baixo conteúdo de cloreto de sódio. O processo era uma possibilidade teórica muito antes do advento de uma membrana satisfatória. Seu desenvolvimento foi iniciado nos anos 70 com a obtenção de uma membrana de perfluorossulfonato, Nafion, pela Du Pont [DOTSON, 1977]. Atualmente, o separador geralmente é uma membrana com dupla-camada, recoberta com filmes de ácidos perfluorocarboxílico e perfluorossulfônico, montada entre o ânodo e cátodo.

O ânodo, em todas as tecnologias, é feito de titânio metálico, recoberto com uma camada de óxidos eletrocatalíticos, principalmente óxido de rutênio. Todas as celas modernas (desde 1970) usam os ânodos dimensionalmente estáveis (ADS ou DSA[®]). O cátodo é tipicamente de aço em celas de diafragma, níquel em celas de membrana e mercúrio em celas de mercúrio.

Dos três processos citados, a tecnologia de membrana é a que exige maior pureza da salmoura de alimentação, significando contaminantes com concentração a nível de partes por bilhão.

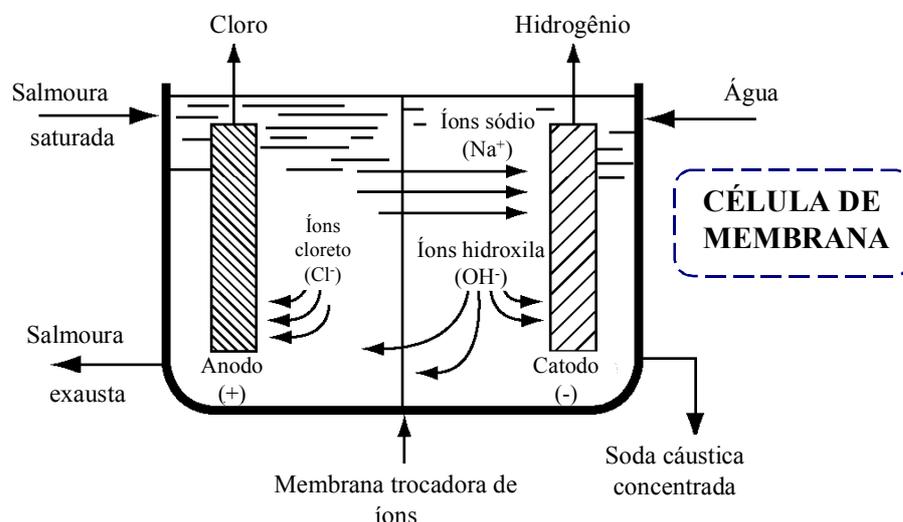


Figura 1-6 – Esquema de uma cela tipo Membrana (adaptado de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [1991]).

As melhorias na tecnologia da membrana nos últimos 30 anos são do tipo moderado, mas continuado. Somente algumas inovações podem ser consideradas como marcos nesta evolução [NAVIN, 2002]:

- A redução do consumo específico das celas tipo membrana, dos 4.200 kWh-CC/t soda cáustica para pouco menos de 2.200 em 2005, assumindo um perfil quase assintótico (para densidade de corrente de 6 kA/m²);
- O desenvolvimento da membrana bi-laminar com elevada eficiência (1980);
- A aplicação de revestimentos no cátodo, em meados da década de 80;
- O restante das melhorias trata de refinamentos na estrutura da cela.

A inovação radical fica por conta das celas com cátodo de oxigênio ou cátodo depolarizado [MORIMOTO et al., 2000], como por exemplo, eletrodos de difusão gasosa, feitos de folhas porosas eletrocondutivas de PTFE (poli-tetra-fluor-etileno), que suportam catalisadores de Pt, podem ser usados como os cátodos da redução do oxigênio durante a eletrólise da salmoura.

1.3.4 Produtos Gerados

A soda cáustica é comercializada em soluções a 50%, 73% ou sólida, em escamas ou flocos. A cela de mercúrio pode produzir soda cáustica a 50% e 73% diretamente. O decompositor é resfriado e dotado de um filtro de carbono ativado para reduzir os níveis de mercúrio na soda cáustica. Depois da filtração, a concentração de mercúrio é baixada a níveis de partes-por-milhão (ppm). Mesmo estes baixos níveis de mercúrio podem ser inaceitáveis para alguns clientes. A cela de mercúrio produz a soda cáustica de mais alta pureza entre as três tecnologias (se os traços de mercúrio forem aceitos pelo cliente).

A soda cáustica produzida por membrana é concentrada em um evaporador de múltiplo efeito, que eleva a concentração da soda cáustica a 50%, com alta economia de vapor. Esta soda cáustica geralmente tem 30 ppm de cloreto de sódio e 5-10 ppm de clorato de sódio.

O católito das celas de diafragma, denominado licor de celas, contém aproximadamente 12% de hidróxido de sódio, aproximadamente 15% cloreto de sódio, 0,25%-0,3% sulfato de sódio, e 100-3.500 ppm clorato de sódio. O licor de celas é evaporado em um evaporador de múltiplo-efeito. A maioria do sal do licor de celas precipitará durante a concentração a 50%, de forma que o produto conterà 1%

de cloreto de sódio, aproximadamente. A soda cáustica produzida com diafragma (usualmente denominada Soda DF) também tem uma concentração de clorato alta (~0,1%), comparada com o de membrana ou celas de mercúrio (~10 ppm). O sal, separado do cáustico durante evaporação, é usado para re-saturar a salmoura alimentada à cela. Um evaporador de único-efeito adicional é necessário para produzir soda cáustica a 73%. Como alguns usos exigem soda cáustica sólida, uma opção de produção é a a soda cáustica em escama, produzida em um evaporador de filme ascendente, operando a 385°C e a vácuo de algumas polegadas de água. Na Tabela 1-1 são apresentadas as características principais dos produtos dos três processos de eletrólise.

Em termos de consumo específico de energia, o processo tecnologia de mercúrio é o mais eletro-intensivo, pois consome cerca de 3.700 kWh de eletricidade por tonelada de cloro produzido. A tecnologia de diafragma consome em média 2.900 kWh/t, enquanto que a de membrana apenas 2.500 kWh/t. A eletrólise para produção de cloro e soda cáustica consome, globalmente, aproximadamente de 42 GW de energia elétrica (equivalentes a 1.250 trilhões de BTU/ano or 365.000 GWh/ano) [adaptado de CHLISTUNOFF, 2004].

A produção de cloro a partir das tecnologias de uso generalizado na indústria mundial utiliza principalmente o processo eletroquímico, o qual associa, necessariamente, a produção de cloro à produção de soda cáustica, na proporção de 1 cloro/1,12 soda cáustica. A unidade de produção em plantas de cloro-soda é referida usualmente como ECU – unidade eletroquímica ou *Eletrochemical Unit* – e é obtida pela soma de 1t de cloro e 1,12 t de soda cáustica. O preço de uma ECU é igual à soma dos preços destas quantidades de cloro e soda cáustica.

1.3.5 Informações sobre a Indústria de Cloro/Soda no Brasil

A indústria do cloro/soda está entre o grupo da indústria química nacional denominado Grandes Consumidores de energia elétrica. As indústrias de cloro/soda instaladas no país consumiram 4.398 GWh de energia em 2000 [BNDES, 2002], o que correspondeu a 1,4% do consumo industrial de energia elétrica no período, conforme mostrado na Figura 1-7.

Tabela 1-1 – Características dos produtos para os principais processos*

	Mercúrio	Diafragma	Membrana
Qualidade	Alta, <30 ppm de NaCl, 5-150 µg Hg/L (antes de tratamento o nível de Hg está entre 2,5-25 mg/L)	Entre 1,0-1,5% peso de NaCl (antes da evaporação/filtragem o conteúdo de NaCl é aproximadamente 18%); 0,1% NaClO ₃	Alto, < 50 ppm de NaCl
Concentração cáustica	50%	12%, requer concentração até 50% para a maioria das aplicações	33%, requer concentração até 50% para a maioria das aplicações
Qualidade do Cloro	Contém baixos níveis de oxigênio (< 0,1%) e hidrogênio	Concentração de oxigênio entre 1,5-2,5%	Concentração de oxigênio entre 0,5% e 2%, dependendo se o eletrólito usado é acidificado
Qualidade da Salmoura	Alguma purificação requerida, mas depende de pureza de sal ou salmoura usada.	Alguma purificação requerida, mas depende de pureza de sal ou salmoura usada; alta se for para diafragma sintético.	Pureza muito alta é requerida, pois impurezas afetam o desempenho da membrana.
Desempenho com carga elétrica variável**	Bom desempenho sob modulação de carga; admite até 30% da carga total no horário de ponta.	Tolera apenas leve variação na carga elétrica ou vazão da salmoura, caso contrário afeta desempenho do diafragma	Desempenho sob modulação de carga menor do que para mercúrio (40-60% dependendo da carga de projeto); em baixas cargas, a qualidade do produto e a eficiência são afetadas.
% do Mercado Mundial de Soda cáustica***	22%	46%	32%
Consumo médio de energia, kWh/ton Cl ₂ , (na densidade de corrente, kA/m ²)	3.360 (10)	2.720 (1,7)	2.500 (5)
Consumo de vapor para concentrar soda cáustica a 50%p, kWh/ton Cl ₂ .	0	610	180
Característica da cela	Problemas ambientais com mercúrio	Problemas ambientais com amianto	Investimento alto para implantação.

* Adaptado de KIRK-OTHMER [1991], LINDLEY [1997], ULLMANN's [1996], BOMMARAJU & OROSZ [2001] e ampliado pelo autor.

**A modulação de carga é utilizada nos horários de pico de consumo de energia, quando o seu custo é maior.

*** Exclui processos não eletrolíticos (cerca de 5%).

No Brasil, o cloro foi industrializado a partir de 1933. Hoje, o setor tem 12 unidades fabris, com uma capacidade de produção de 1,3 milhões de t/ano de soda cáustica e faturamento superior a R\$ 500 milhões.

A produção brasileira representa 60% do mercado latino-americano, tendo um parque industrial moderno e competitivo, detendo cerca de 3% da capacidade mundial instalada, ocupando a sexta posição no mundo [ABICLOR, 2005].

Sessenta e seis por cento da capacidade instalada para produção de cloro encontra-se na Região Nordeste, 32% no Sudeste, 1,3% no Sul e 0,7% no Norte. As maiores indústrias são a BRASKEM, com capacidade instalada de 522 mil toneladas, a Dow Química/BA, com 360 mil toneladas e a Carbocloro/SP, com 235 mil toneladas. Juntas as três empresas respondem por 83% da capacidade instalada nacional [LAFIS, 2004].

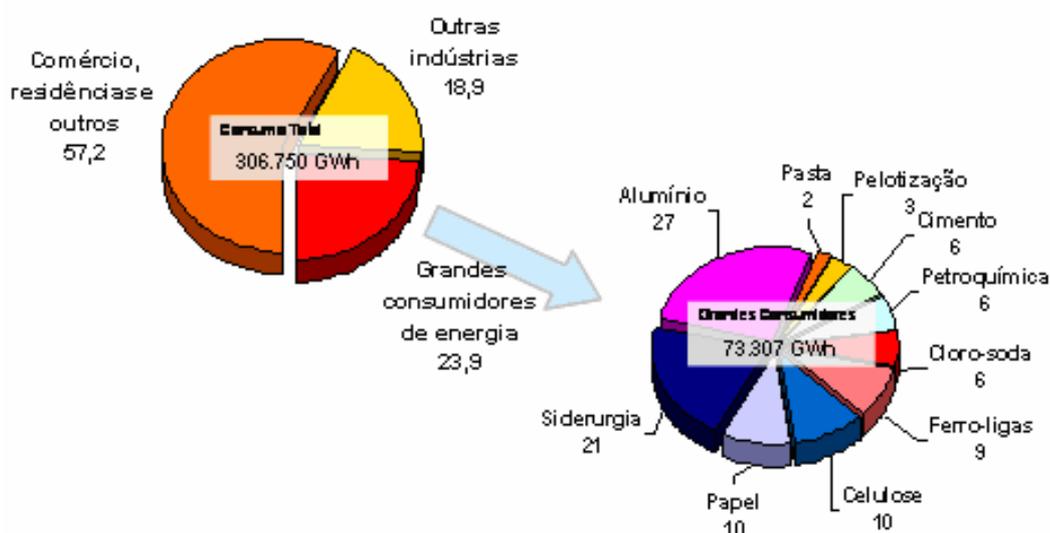


Figura 1-7 – Distribuição percentual do consumo de energia elétrica no Brasil. Adaptado de BNDES [2002] e BRASIL [2005].

Cerca de 80% da produção de cloro é para uso cativo, principalmente para a fabricação de PVC, óxido de propeno e para uso das indústrias de celulose. O número de empregos diretos é de 1.288. Considerando toda a cadeia produtiva do cloro, o faturamento ultrapassa US\$3,0 bilhões e o número de empregos pode ser multiplicado por 10 [BNDES, 1998].

1.3.6 Informações sobre a Indústria de Cloro/Soda no Mundo

A capacidade instalada mundial para produção de cloro é de cerca de 45 milhões de toneladas. Na América do Norte, a tecnologia de diafragma responde por 70% da produção, enquanto, na Europa Ocidental, 55% por cento da produção utiliza a tecnologia de celas de mercúrio. Se forem consideradas as tecnologias de celas a mercúrio e de diafragma de asbestos, a contribuição mundial destas tecnologias alcança o percentual de 60% da produção [ANDRADE, 2000]. As tentativas de reduzir custos de produção do cloro têm conduzido recentemente às modificações dos eletrolisadores convencionais de membrana, que permitem a operação em uma densidade de corrente 50% ($0,6 \text{ A/cm}^2$) mais elevada do que os eletrolisadores padrão. Quando estas modificações baixarem os custos de capital e de manutenção, resultarão em tensões mais altas e conseqüentemente no consumo de energia mais elevado. Como o consumo de energia por unidade de peso dos produtos é diretamente proporcional à tensão eletroquímica da cela, abaixar a tensão da cela é a única rota para a economia de energia.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Abordagem do problema

Como visto, o processo de produção de cloro e soda cáustica é um dos maiores consumidores de energia entre as indústrias químicas. Tanto pelo enfoque de produtividade das empresas, quanto pela busca de soluções para a matriz energética mundial, é necessário reduzir o consumo específico de energia elétrica e, conseqüentemente o custo operacional da eletrólise.

O desenvolvimento de processos mais eficientes, historicamente passando pelos processos de mercúrio, diafragma, membrana e, mais recentemente, pelas celas de membrana com cátodo de difusão gasosa (cátodo de oxigênio), tem atendido a esta demanda contínua [CORTI & BORGHESI, 2002]. A Figura 2-1 apresenta os consumos energéticos relativos para os principais tipos de celas.

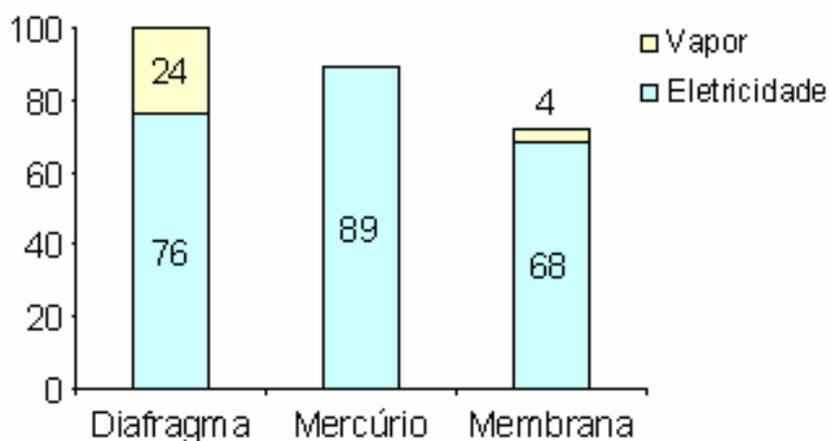


Figura 2-1 – Consumo relativo de energia (eletricidade e vapor) nos três processos de cloro-soda cáustica para produzir NaOH a 50 %pp [ANDRADE, 2000].

Todavia, o processo de diafragma ainda corresponde a 42% da produção mundial de soda cáustica, significando que os esforços para otimização deste tipo de celas ainda serão necessários na próxima década. O desenvolvimento dos ânodos tipo DSA[®] representou um ganho energético excepcional para este componente, incluindo a otimização da sua geometria [GILBERT et al., 1998].

Atualmente, em células diafragma típicas, cerca de 1/3 do consumo da energia elétrica é devido ao ânodo (conforme mostrado na Figura 2-2), com poucas possibilidades de redução sem um salto radical na tecnologia.

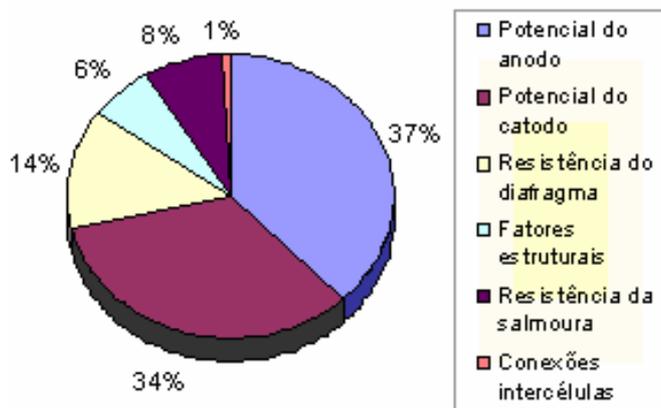


Figura 2-2 – Contribuição dos componentes para a d.d.p. das células diafragma tipo Hooker H2A, em condições operacionais normais e densidade de corrente 2,48 kA.m⁻² [ANDRADE, 2000].

O segundo maior contribuinte para o consumo da célula, o cátodo, representa a maior oportunidade de ganhos em produtividade, pois seu sobrepotencial representa cerca de 20% da sua diferença de potencial [Andrade, 2000].

O separador, tipicamente de amianto, tem sido alvo de desenvolvimentos, tanto relacionados ao desempenho do diafragma – pelo uso de polímeros que o reforçam e conferem-lhe maior resistência mecânica, possibilitando a redução da sua espessura – quanto à eliminação do uso do amianto, substituindo-o por fibras sintéticas [AHMED & FOLLER, 2003], cujo ganho ambiental é maior que o ganho energético.

Finalmente, a soma dos fatores estruturais e resistência do meio alcança 14% do potencial da célula. Os estudos que visam a modificação da geometria dos componentes da célula, seja em nível micro (estrutura dos orifícios na chapa catódica, com foco na minimização da cortina de hidrogênio [CAVALCANTI, 2003]) ou, em nível macro (modificação da disposição interna dos componentes e da alimentação de salmoura, com foco na sua fluidodinâmica), são promissores.

2.2 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a fluidodinâmica do anólito de uma cela típica de diafragma para propor uma nova configuração estrutural, com ganhos em energia e na qualidade dos produtos finais - principalmente a soda cáustica - com baixo investimento.

2.3 Objetivos Específicos

O desenvolvimento da tese de doutorado envolverá o estudo da fluidodinâmica de uma cela tipo Hooker H2A modificada, denominada H2A-50, utilizando o programa de simulação fluidodinâmica PHOENICS[®], validado por medições efetuadas em celas da Planta de Cloro-Soda da BRASKEM S.A., em Alagoas. Sendo a modificação na estrutura geral dos componentes da cela complexa e dependente de altos investimentos, o foco será a:

- otimização da alimentação da salmoura, buscando maximizar a possibilidade de utilização da direção e posição do alimentado como promotor de convecção interna;
- implementação da nova alimentação em uma cela industrial, com geometria definida pelos resultados da simulação;
- análise comparativa do rendimento da cela utilizando a nova alimentação com a célula padrão;
- análise econômica.

CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Capítulo 3 - Fundamentação Teórica

3.1 Eletroquímica

De acordo com o ponto de vista moderno, a eletroquímica é definida como sendo o estudo de interfaces carregadas eletricamente e dos processos que ocorrem nestas interfaces. Neste caso, as interfaces são as superfícies de separação entre um condutor eletrônico e um condutor iônico. De um modo geral, o condutor eletrônico é um metal e o condutor iônico é uma solução eletrolítica ou um sal fundido. O sistema formado por um condutor eletrônico e um condutor iônico postos em contato é denominado eletrodo.

O desenvolvimento da eletroquímica e seus processos é relativamente recente, devido, principalmente ao fato de que a eletricidade só foi controlada há pouco mais de dois séculos. Um dos pioneiros foi Benjamin Franklin (1706-1790), que provou, no final do século XVIII, que a eletricidade tinha carga positiva e negativa e inventou uma avançada máquina elétrica, que gerava eletricidade pelo atrito de uma peça de couro com uma esfera de vidro.

Alessandro Volta (1745-1827), um professor de filosofia em Pavia, introduziu o conceito da corrente elétrica e conseguiu separar a água em seus componentes hidrogênio e oxigênio, utilizando eletricidade. Em 1800, Volta construiu a “pilha Voltaica”, utilizando discos de zinco e cobre, alternados e separados por tecidos embebidos em ácido fraco. Com isto, a eletricidade passou a ser eletroquimicamente gerada e controlada para ser utilizada em circuitos fechados [MCINTYRE, 2002]. Como consequência, Michael Faraday (1791-1867) pôde desenvolver seus conceitos, sistematizar os termos utilizados ainda hoje em eletroquímica e estabelecer as primeira e segunda leis da:

- A massa de substâncias gerada em uma reação eletrolítica é proporcional à quantidade de corrente que passa pela cela.
- Um equivalente em peso de uma substância é gerado em cada eletrodo durante a passagem de 96.487 Coulomb de carga através da cela.

Nas décadas de 80 e 90 do século XIX, Hermann Nernst conduziu vários estudos em eletroquímica, inspirados na teoria de dissociação de Arrhenius e elucidou a teoria das celas galvânicas, assumindo uma “pressão eletrolítica de

dissolução”, a qual forçaria os átomos do eletrodo à solubilização. Nernst aplicou os princípios da termodinâmica às reações químicas que acontecem em uma pilha, estruturando a equação que recebeu seu nome.

Nas primeiras décadas do século XX, Max Volmer e seu estudante Erdey-Gruz concluíram importantes estudos em cinética eletroquímica, que complementaram resultados anteriores obtidos por Butler, formando a base da cinética eletroquímica fenomenológica e deduzindo a famosa equação de Butler-Volmer.

3.1.1 Conceitos

Neste item, serão discutidos alguns conceitos da eletrólise, com foco nas celas tipo diafragma.

A oxidação de íons cloreto para gás cloro tem um potencial padrão de 1,358 V. Em solução cloreto de sódio a 300 g/L a 70°C, o potencial da reação é reduzido a 1,248 V. Algumas reações paralelas acontecem, como a oxidação de íons OH^- e SO_4^{2-} e a formação eletroquímica de íons clorato. Reações não-eletroquímicas também acontecem na região do ânodo, como formação de hipoclorito e de clorato. Todas estas reações representam perda de eficiência. O potencial padrão da reação de desprendimento de hidrogênio é 0,0V [ELTECH, 1988].

Ocorrem reações paralelas, como a redução de moléculas de cloro ou ácido hipocloroso e a liberação de gás hidrogênio. Além disso, os íons clorato podem ser reduzidos a cloreto no cátodo. Todas estas reações representam perda de eficiência, normalmente entre 2-4%.

3.1.2 Eficiência de Corrente

Os equivalentes eletroquímicos teóricos, que representa a massa de substâncias produzidas ou consumidas na eletrólise de cloreto de sódio ou cloreto de potássio, são apresentados na Tabela 3-1. Na prática, o rendimento é cerca de 94-97% do valor teórico, devido às reações paralelas nos eletrodo e no eletrólito. Com ânodos de titânio ativados, o rendimento é praticamente independente da distância entre os eletrodos.

A eficiência de corrente é calculada tomando-se a quantidade de produto obtida dividindo-a pela quantidade de produto que teoricamente deveria ter sido produzida, com base na quantidade de corrente elétrica utilizada. A eficiência de corrente nunca

é 100% por causa de reações laterais. A eficiência de uma cela de diafragma normalmente é fornecida com base na produção de cloro.

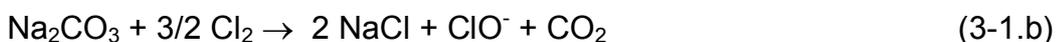
Tabela 3-1 – Equivalente Eletroquímico f , $\text{kg.kA}^{-1} \text{h}^{-1}$ [ULLMANN'S, 1986]

Elemento	Elemento Produzido	Sal requerido	Produtos
Na	0,8580	2,1810 (NaCl)	1,4923 (NaOH)
K	1,4586		2,0931 (KOH)
Cl ₂	1,3228	2,7816 (KCl)	0,4115 m ³ (CNTP)
H ₂	0,0376		0,4115 m ³ (CNTP)

As reações laterais que baixam a eficiência são resultantes do cloro que penetra no compartimento catódico ou de íons hidróxido que entram no compartimento anódico (retro-migração). A quantidade de cloro que entra no compartimento catódico é pequena. A maioria das perdas de eficiência em uma cela de diafragma é devida à migração de íons hidróxido do cátodo para o ânodo, pelo diafragma. Esta migração acontece porque os íons hidróxido negativamente carregados são atraídos pelos ânodos carregados positivamente e por causa do gradiente de concentração do íon hidróxido através do diafragma. Esta migração de íons hidróxido pelo diafragma está em equilíbrio com o escoamento de salmoura pelo diafragma.

As principais reações secundárias são:

- Formação de hipoclorito.



- Clorato, via química.



- Clorato, via eletroquímica.



- Formação de O₂ anódico.



A formação de clorato é dependente da quantidade de íons OH⁻ (hidróxido) que migram para o compartimento anódico, decorrente da seguinte reação:



De fato, a formação do clorato de sódio se procede em duas etapas. No primeiro passo, o ácido hipocloroso é formado por uma reação de equilíbrio:



No segundo passo, o ácido hipocloroso desproporciona-se em clorato e cloreto de sódio, conforme a equação seguinte:



A reação 3-4 é irreversível e determina a velocidade de conversão.

Três fatores controlam o transporte dos íons hidróxido no anólito:

- **concentração de íons hidroxila e cloreto no cátólito:** quanto mais alta a concentração de íons hidroxila no cátólito, maior o gradiente de concentração pelo diafragma, e mais alta a probabilidade de íons hidróxido cruzarem o diafragma. Como resultado, a força do licor de cela afeta a eficiência da cela fortemente. A concentração de íons cloreto no cátólito também afeta a eficiência da cela porque uma parte dos íons cloreto migra em lugar dos íons hidróxido.
- **o escoamento de salmoura pelo diafragma:** a vazão decrescente de salmoura em uma cela aumenta a conversão de cloreto de sódio a hidróxido de sódio e causa aumento na concentração hidróxido. A vazão diminuída de salmoura pelo diafragma também permite maior migração de íons hidróxido para o anólito.
- **a condição geral do diafragma:** a deposição do diafragma é extremamente importante. A não-uniformidade no diafragma gera vazões pontuais altas de salmoura nas regiões mais finas ou menos compactadas; e vazões baixas nas áreas mais espessas ou mais compactadas. Nas áreas onde há uma baixa vazão de salmoura, a migração de hidróxido é aumentada.

Estes três fatores, em equilíbrio dinâmico, determinam a eficiência da cela.

O grau de ineficiência em uma cela é indicado por dois produtos das reações paralelas: oxigênio no cloro e clorato de sódio no licor de cela. O oxigênio no gás

cloro é o resultado de íons hidróxido que migram pelo diafragma para o anólito, onde são oxidados, conforme Equação 3-1 'e'. O clorato de sódio no licor de cela é resultado de íons hidróxido que migram pelo diafragma no anólito e reagem com cloro antes de alcançar o ânodo (Equações 3-1 'c' e 'd'). Embora impacte nos custos, uma das formas operacionais de controle da concentração de íons hidróxido no anólito é a acidificação da salmoura com ácido clorídrico. Mantida entre pH 3 e 5, a salmoura acidificada reduz a formação de subprodutos, contudo, sob uma ótica global, acidifica-se também parte da soda cáustica produzida, gerando uma perda de eficiência não contabilizável.

As equações mais simples para calcular eficiência de cela são baseadas nas massas de produtos obtidas por unidade de contribuição elétrica. Teoricamente, são produzidos 1,492 kg hidróxido de sódio e 1,323kg de cloro por quilo-ampére-hora. Segue-se então:

$$\text{Eficiência catódica, \%} = \frac{\text{massa}_{\text{NaOH}} \times 100}{Q \times 1,492 \times \text{número_celas}} \quad 3-5$$

$$\text{Eficiência anódica, \%} = \frac{\text{massa}_{\text{Cl}_2} \times 100}{Q \times 1,324 \times \text{número_celas}} \quad 3-6$$

Onde Q é a corrente aplicada no circuito, em kA.

Infelizmente, a produção de uma única cela não pode ser medida com precisão suficiente para dar resultados significantes. Para sobrepor esta dificuldade, a indústria de cloro-soda utiliza uma equação baseada em análises do gás cloro, do licor de cela e do anólito:

$$\text{EC} = \frac{[\% \text{Cl}_2 \times 100]}{[\% \text{Cl}_2 + 2 (\% \text{O}_2) + (\% \text{Cl}_2 \cdot \text{anox} \cdot F / C_{\text{NaOH}})]} \quad 3-7$$

Na qual, EC = eficiência de corrente anódica, %.
 $\% \text{Cl}_2$ = percentagem de cloro no gás de cela (isento de ar)
 $\% \text{O}_2$ = percentagem de oxigênio no gás de cela (isento de ar)
 anox = poder oxidante do anólito, expresso como gramas de NaClO_3 por litro.
 C_{NaOH} = concentração de NaOH no licor de cela, g/L.
 F = fator de conversão

O denominador é a quantidade de cloro produzida mais a quantidade de cloro consumida nas reações laterais. Isto é equivalente à quantidade de cloro que poderia ter sido produzida teoricamente pela corrente que circulou pela cela. O fator de conversão F é o produto de três fatores: um de volume, um de campo elétrico e um estequiométrico. Na prática, é uma função da força do licor de cela.

A Equação 3-8, denominada SIX, é uma alternativa prática à equação prévia e é freqüentemente usada em computadores acoplados a um cromatógrafo de gás e um analisador de licor de cela automatizado. A Equação SIX é descrita como:

$$EC = \frac{[\%Cl_2 \times 100]}{[\%Cl_2 + 2 (\% O_2) + (\% Cl_2 \times 6 \times C_{NaClO_3})/C_{NaOH}]} \quad 3-8$$

Esta equação também responde pelo cloro perdido no anólito. Porém, aproxima o potencial oxidante do anólito com a concentração de clorato no licor de cela e assume um fator de conversão fixo de concentração de anólito para católito, igual a SEIS (*six*). A Equação SIX tem um erro médio de 0,5% em relação à equação padrão.

3.1.3 A Diferença de Potencial (d.d.p.) da Cela

A d.d.p. de uma cela é a soma de cinco componentes:

- potencial anódico,
- potencial catódico,
- queda ôhmica devida à estrutura da cela,
- queda ôhmica devida ao diafragma e
- queda ôhmica anólito-católito.

Os potenciais anódico e catódico são somas das quantidades termodinâmicas reversíveis mínimas de trabalho necessário para permitir que as reações aconteçam. O sobrepotencial é a energia adicional necessária para permitir uma cinética não-reversível. A queda ôhmica da estrutura da cela inclui as perdas no cátodo, ânodos, conexões intercelulares e todos os outros conectores na cela. A soma da queda ôhmica do diafragma e do anólito-católito é o potencial entre os eletrodos. Todas estas diferenças de potencial são funções da densidade corrente. A Tabela 3-2 mostra o impacto que a densidade corrente causa em cada um dos componentes da cela tipo diafragma, em relação à d.d.p..

Tabela 3-2 – Distribuição de Diferença de Potencial Típica de uma Cella ELTECH^a [ULLMANN'S, 1986].

Componentes de uma cela	Densidade de corrente, j , kA/m ²				
	1,24	1,55	1,86	2,14	2,48
Potencial do ânodo ^b	1,30	1,30	1,30	1,30	1,31
Potencial do cátodo ^b	1,12	1,13	1,15	1,16	1,17
Perda na estrutura ^c	0,11	0,14	0,17	0,20	0,22
Perda na salmoura	0,11	0,15	0,19	0,23	0,27
Perda no diafragma	0,24	0,31	0,36	0,41	0,47
Perda nos barramentos	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
d.d.p. total, V	2,90	3,05	3,20	3,33	3,47

^a Celas ELTECH MDC-55, com diafragma modificado e ânodos expansíveis. Anólito a 93°C, salmoura a 250g/L, católito com NaOH a 130 g/L;

^b Potencial vs NHE;

^c Inclui base anódica, ânodos, cátodo, telas catódicas e conectores de cobre.

A Tabela 3-3 mostra como d.d.p. de uma cela é fortemente afetada pela corrente da cela, assim como, em menor escala, pela temperatura da cela, concentração de NaCl na salmoura e concentração de NaOH no licor de cela (este últimos devido à mudança na condutividade das soluções entre os eletrodos).

Tabela 3-3 – Fatores que afetam diferença de potencial de cela [ULLMANN'S, 1986].

Fator	Cela Modificada	Cela Padrão*
d.d.p. / variação na densidade de corrente J , mV.m ² .kA ⁻¹	450	450
Ecel / variação na temperatura da cela, mV.°C ⁻¹	-7,7	-10,1
Ecel / variação na concentração de salmoura, mV.L.g ⁻¹	-0,7	-1,8
Ecel / variação na concentração do licor de cela, mV.L.g ⁻¹	0,26	0,6

- Cella ELTECH MDC-55. A cela modificada é equipada com o diafragma modificado e ânodos expansíveis, considerando que a cela padrão é equipada com o diafragma de amianto e o ânodo DSA tipo box.
- Condições: temperatura do anólito 93 °C, concentração NaCl 250 g/L, e concentração de NaOH no anólito 130 g/L.

Salmoura excessivamente impura ou outros problemas operacionais severos podem afetar adversamente a diferença de potencial da cela.

As relações descritas nos parágrafos anteriores podem ser usadas para determinar as condições operacionais ótimas.

Os fatores que devem ser considerados são:

- licor de cela mais concentrado em soda cáustica, com menor uso de vapor na evaporação, *versus* eficiência de cela mais baixa e consumo de energia mais alto;
- densidade de corrente mais baixa, com d.d.p. mais baixo, e consumo de energia elétrica mais baixo *versus* celas adicionais e investimentos mais altos;
- temperatura da salmoura de alimentação mais baixa, uso reduzido de vapor para aquecer a salmoura *versus* d.d.p. de cela mais alta, eficiência mais baixa e consumo de energia elétrica mais alto;
- pH da salmoura alto, com custo de acidificação reduzido, *versus* eficiência para o cloro mais baixa, consumo de energia elétrica mais alto e pureza de produto mais baixa.

Cada planta com cela de diafragma tem que determinar suas próprias condições ótimas para a operação mais econômica.

3.1.4 A Dupla Camada Elétrica

A região fronteira entre duas fases com composições distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Um exemplo comum onde isto acontece é na interface água/ar, resultando no aparecimento do fenômeno de tensão superficial da água. Uma molécula de água no interior de um béquer contendo o líquido interage com as moléculas vizinhas de forma homogênea, dentro de uma região esférica centrada nesta molécula, sendo que as forças de interação não dependem da direção (forças isotrópicas). Entretanto, a situação de uma molécula situada na superfície do líquido e em contato com o ar é diferente. Na semi-esfera situada abaixo da superfície, a molécula interage com outras moléculas de água e na outra o contato se estabelece com as moléculas das espécies que formam o ar. É desta anisotropia de forças que surge o fenômeno da tensão superficial e as demais propriedades características da interface.

Considerando agora um soluto iônico dissolvido em água, observa-se que o comportamento de um íon presente no interior da solução é governado por forças isotrópicas, enquanto que o comportamento do íon perto da superfície é governado por forças anisotrópicas. Assim, se a concentração deste íon for mapeada em

função de sua posição, verificar-se-á que no interior da solução ela é sempre constante. Por outro lado, dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, nas regiões próximas à interface haverá um aumento ou uma diminuição da concentração do íon. Neste caso, como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será uma distribuição desigual de cargas elétricas da qual se segue o aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução. No caso das moléculas de água do exemplo anterior, e sendo elas dipolos elétricos, também se observará que a distribuição de potenciais não será uniforme devido às forças anisotrópicas, promovendo uma orientação preferencial desses dipolos [GONZALEZ & TICIANELLI, 1998].

Em uma interface eletrodo/solução eletrolítica, os fenômenos ocorrem de forma semelhante ao que foi descrito acima, diferindo apenas no fato de que a queda de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo. A região fronteira, neste caso, é denominada de dupla camada elétrica. Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes nesta interface, resulta em acúmulo ou carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial em relação ao meio da solução (adsorção). Adicionalmente, deve levar-se em consideração que, nas interfaces eletrodo/solução, é possível impor uma diferença de potencial variável através de uma fonte externa. Isto permite controlar externamente a adsorção de cargas e dipolos. O perfil aproximado da variação da concentração de uma espécie para o caso da adsorção acumulativa é apresentado na Figura 3-1, na qual se observa que, a partir de x_0 as propriedades do eletrólito são constantes e correspondem àquelas do interior da solução.

Para interfaces não submetidas a perturbações externas, a descrição quantitativa da adsorção na superfície de separação interfacial pode ser feita termodinamicamente através da equação de Gibbs, ou seja,

$$d\sigma = \sum \Gamma_i \mu_i \quad (P, T = \text{constantes}). \quad 3-9$$

Na qual σ é a tensão superficial, ou seja, o trabalho superficial reversível necessário para aumentar a superfície de separação interfacial em uma unidade de área; μ_i é o potencial químico do componente i e Γ é uma grandeza interfacial denominada de excesso superficial, neste caso, também do componente i . Esta

magnitude nada mais é do que a quantidade de espécies i que deve ser introduzida no sistema para que a composição da fase volumétrica fique constante ao se aumentar em uma unidade interfacial.

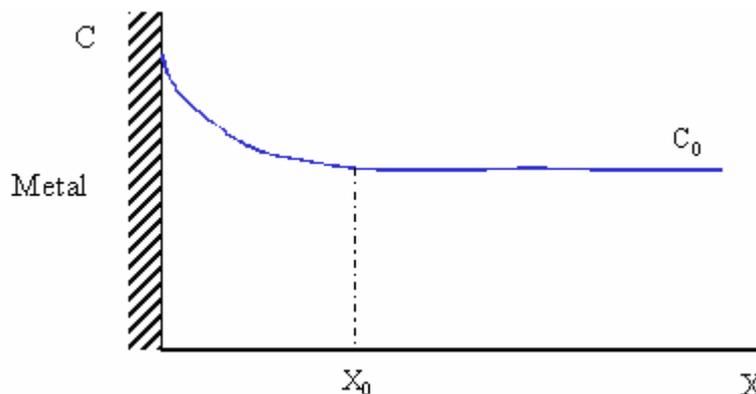


Figura 3-1 – Perfil de concentração para a adsorção acumulativa de espécies; $x=0$ corresponde à interface eletrodo/solução (adaptado de GONZALEZ & TICIANELLI [1998]).

A relação entre excesso superficial e a concentração superficial (C_i), ou seja, a quantidade do componente i adsorvido por unidade de área do eletrodo, ou mesmo com a concentração C_i , que é quantidade de componente i por unidade de volume de solução, é dada por:

$$\Gamma_i = C_i - C_i^0 \quad 3-10$$

Considerando um soluto iônico dissolvido em água, observa-se que o comportamento de um íon presente no interior da interface metal-solução pode ser descrito através do modelo da dupla camada elétrica, constituída de uma camada compacta (próxima ao eletrodo) e uma camada difusa (em direção ao meio da solução) conforme esquematizada na Figura 3-2. Na ausência de adsorção específica, o plano correspondente à espessura x_1 passa pelo centro das moléculas do solvente e recebe o nome de plano interno de Helmholtz (PIH), enquanto o plano correspondente a x_2 passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos, de carga contrária à da superfície metálica e recebe o nome de plano externo de Helmholtz (PEH) (Figura 3-2a). No caso de adsorção específica, o PIH passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos, conforme se vê na Figura 3-2b. Além do PEH, isto é, para $x \geq x_2$ estende-se a camada difusa, onde o potencial $\phi(x)$ varia até atingir o valor de ϕ_s , isto é, o potencial no meio da solução.

Na camada difusa, a distribuição de concentrações C das espécies carregadas, bem como o potencial ϕ , pode ser descrita pela equação de Poisson-Boltzmann e depende da coordenada posição x , em relação ao eletrodo.

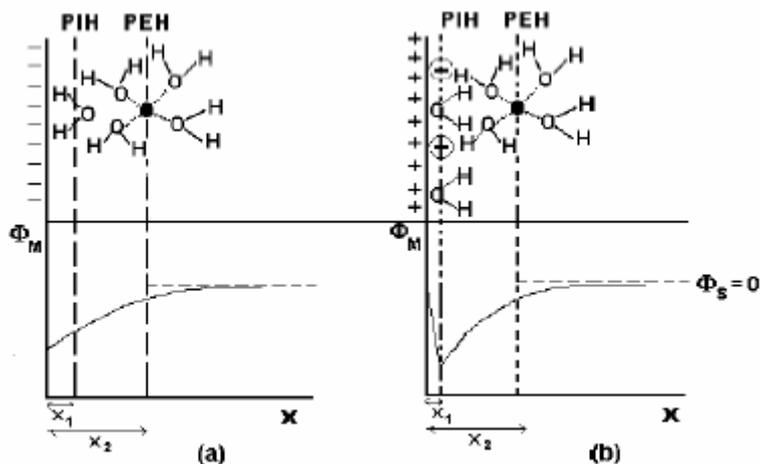


Figura 3-2 – Visão qualitativa da dupla camada elétrica na ausência (a) e presença (b) de adsorção específica.

PIH – Plano interno de Helmholtz; PEH – Plano externo de Helmholtz; x_1 – espessura da camada interna; x_2 – espessura da camada externa; ● - cátion; Φ_M – potencial no metal; ⊖ - ânion especificamente adsorvido; Φ_S – potencial no meio da solução [AGOSTINHO & VILLAMIL, 2004].

A adição de um eletrólito suporte em concentrações elevadas pode levar à adoção de modelos mais simplificados para descrever a interface. Por exemplo, o modelo de Helmholtz, que consiste em descrever a interface como um capacitor de placas paralelas, é utilizado na ausência de adsorção específica. Em outras palavras, admite-se apenas a camada compacta. Esta aproximação é feita, na dedução da equação de Butler-Volmer (equação 3-11), descrevendo a dependência entre a densidade de corrente e o potencial, quando a reação de transferência de carga é a etapa limitante na velocidade do processo de eletrodo.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta\right) \right] \quad 3-11$$

Um caso particular, para elevados sobrepotenciais, seria a equação de Tafel (3-12).

$$\ln i = \ln i_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad 3-12$$

3.1.5 Energia elétrica – Conceitos básicos

Neste item será apresentado um conjunto de informações básicas sobre o conceito de eletricidade que será utilizando ao longo deste trabalho.

É possível definir energia elétrica como a energia resultante do movimento de cargas elétricas em um condutor. Entretanto, como qualquer forma de energia, ela deve obedecer ao primeiro princípio da termodinâmica. Assim, geração de energia elétrica pode ser entendida como uma transformação de uma outra forma de energia em energia elétrica. Existem várias formas de se gerar energia elétrica. Mas as opções diminuem quando se trata de quantidades para consumo de uma sociedade, como por exemplo:

- **Térmica** - a energia que se transforma é o calor resultante da queima de algum combustível (derivado de petróleo como óleo combustível, gás natural, carvão, madeira, resíduos como bagaços, etc). Em nível mundial representa provavelmente a maior parcela. As instalações usam basicamente caldeiras que geram vapor que aciona turbinas que acionam geradores ou máquinas térmicas como motores diesel ou turbinas a gás. No aspecto ecológico apresenta restrições, pois a queima de combustíveis joga na atmosfera poluentes variados, como o enxofre e o dióxido de carbono, responsável pelo já preocupante efeito estufa (aquecimento global). Se madeira ou carvão vegetal são usados, a consequência é o desmatamento.
- **Nuclear** - pode ser entendida como uma térmica que usa como fonte de calor um reator nuclear em vez da queima de combustível. Por algum tempo foi considerada a solução do futuro para a geração de energia elétrica. Mas os vários acidentes ocorridos ao longo do tempo revelaram um enorme potencial de risco. Os resíduos (lixo atômico) são outro grave problema. Em vários países, não é mais permitida a construção de novas usinas nucleares.
- **Hídrica** - a energia potencial de uma queda d'água é usada para acionar turbinas que, por sua vez, acionam geradores elétricos. Em geral as quedas d'água são artificialmente construídas (barragens), formando extensos reservatórios, necessários para garantir o suprimento em

períodos de pouca chuva. Não é um método totalmente inofensivo para o ambiente, afinal, os reservatórios submergem áreas enormes, com impactos na fauna, flora e comunidades. Evidentemente, a disponibilidade é totalmente dependente dos recursos hídricos de cada região. No Brasil representa a maior parcela da energia gerada.

Vários fatores influem na hora de se optar por uma forma de gerar energia. Os principais são o custo de construção da usina e os gastos para mantê-la operando. O impacto ambiental também tem que ser considerado. Outro dado é o tempo real de operação, que mede a porcentagem do tempo que a central efetivamente produz energia, descontadas interrupções causadas, por exemplo, pela falta de gás, chuva ou sol. A Tabela 3-4 apresenta uma comparação entre os vários tipos de geração de energia elétrica.

Tabela 3-4 – Quadro comparativo dos custos de geração de eletricidade [ANDRADE & LOPES, 2003].

Tipo de energia	Custo de construção (US\$/kwh)	Custo de operação (US\$/kwh)	Impacto ambiental	Tempo real de produção*
Hidrelétrica	de 1.000 a 1.500	de 25 a 40	destruição de ecossistemas, bloqueio nos rios	de 50% a 65%
Solar	de 2.500 a 5.000	de 45 a 65	Insignificante	de 50% a 65%
Eólica	de 1.100 a 2.300	de 45 a 65	praticamente nenhum	25%
Termoelétrica a carvão	de 800 a 1.000	de 50 a 65	poluição do ar, aquecimento global	acima de 80%
Biomassa	de 1.400 a 2.000	de 65 a 80	poluição do ar, aquecimento do planeta	de 18% a 26%
Termoelétrica a gás	de 400 a 600	de 50 a 80	poluição do ar, aquecimento do planeta	15%
Cela a combustível	de 1.500 a 4.000	de 150 a 200	praticamente nenhum	60%

* tempo total de operação por ano.

Outros meios, considerados ecologicamente limpos, vêm sendo usados cada vez mais, embora a participação global seja ainda pequena: solar e eólico. No primeiro, em geral, a energia da radiação solar é convertida diretamente em elétrica

com o uso de células fotovoltaicas. Há necessidade de acumuladores (baterias) para suprir picos de demanda e fornecer energia durante a noite. É usado principalmente para pequenas unidades residenciais em zonas rurais. No método eólico, o arraste dos ventos aciona pás acopladas a geradores. É claro que a viabilidade depende das características climáticas da região. Em alguns países sua participação vem aumentando, devido à possibilidade de se obter quantidades razoáveis de energia com quase nenhum prejuízo ecológico. Entretanto, é sempre um sistema complementar a um outro, uma vez que a irregularidade dos ventos não permite um fornecimento constante [ANEEL, 2005].

Muitas vezes, a geração de energia elétrica ocorre em locais distantes dos centros consumidores. No caso predominante no Brasil é comum que as usinas geradoras distem milhares de quilômetros dos grandes centros. Assim, são necessários meios eficientes de levar essa energia. Um sistema de distribuição, como o mostrado na Figura 3-3, é necessário.

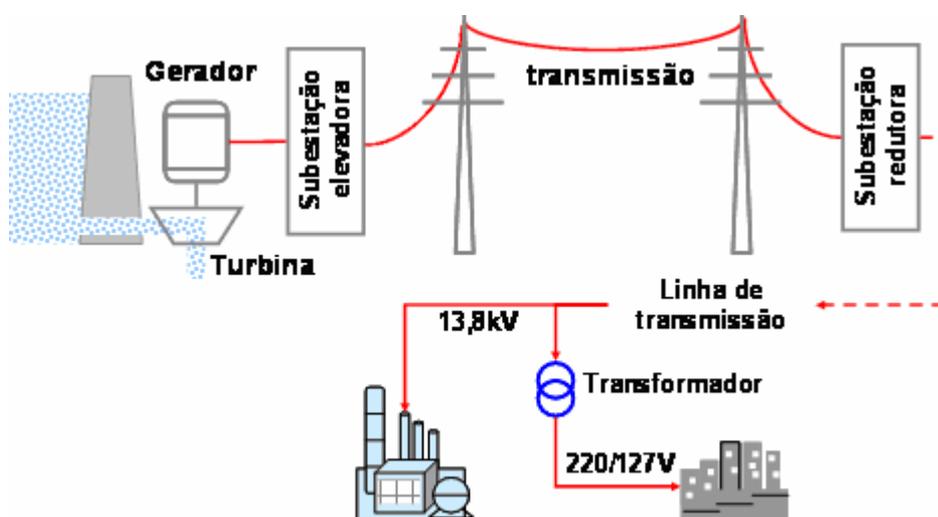


Figura 3-3 – Esquema simplificado da geração e transmissão da energia elétrica (adaptado de ANEEL [2005]).

Os transformadores da subestação elevadora aumentam a tensão para um valor alto, que pode variar de 69 a 750 kV. Finda a linha de transmissão, transformadores de uma subestação redutora diminuem a tensão para um valor de distribuição. Assim, redes de distribuição operam com, no mínimo, duas tensões: as mais altas para os consumidores de maior porte e as mais baixas para os de pequeno porte.

Em um circuito de corrente contínua, a potência demandada por uma carga é o simples produto da tensão pela corrente que circula pela mesma. A unidade de potência do Sistema Internacional é o Watt (W), representando a energia gasta quando um joule de trabalho é realizado por segundo (ou seja, é a energia que é consumida por unidade de tempo). Como 1 W é uma potência relativamente pequena, é comum utilizarem-se milhares ou milhões de Watts, que se pode simplificar usando os seguintes múltiplos do Watt:

1 quilowatt: $1 \text{ kW} = 1000 \text{ W}$

1 megawatt: $1 \text{ MW} = 1000 \text{ kW} = 1.000.000 \text{ W}$

1 gigawatt: $1 \text{ GW} = 1000 \text{ MW} = 1.000.000.000 \text{ W}$

Se a potência indica a energia consumida por unidade de tempo, então se a potência utilizada for multiplicada em uma hora deduz-se a energia consumida ao longo de uma hora. A unidade de energia correspondente é o watt-hora (Wh). Assim, ao longo de um dia, uma lâmpada de 100W consome $24 \times 100 = 2400 \text{ Wh}$. Do mesmo modo, ao longo de um ano uma lâmpada de 100 W consome $365 \times 24 \times 100 = 876.000 \text{ Wh} = 876 \text{ kWh}$.

3.2 Sistemas Eletroquímicos

O químico sueco Svante Arrhenius foi o primeiro em usar o termo “eletrólito” para descrever uma substância que, dissociada ou ionizada, origina íons positivos (cations) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente ou por aquecimento (fusão) e, desta forma, torna-se um condutor de eletricidade [AGOSTINHO & VILLAMIL, 2004].

Considerando como solvente a água, servem de exemplos como eletrólitos: sais (como cloreto de sódio), ácidos (como ácido sulfúrico) e bases (como hidróxido de sódio). Nas soluções eletrolíticas, a eletricidade é transportada pelo movimento dos íons, o que as difere de condutores eletrônicos, tais como os fios metálicos, nos quais a carga é transportada pelo movimento de elétrons.

3.3 Fundamentos de Mecânica dos Fluidos

Uma curva formada pelos vetores de velocidade de cada partícula fluida em um dado momento é chamada uma linha de escoamento. Em outras palavras, a curva onde a tangente a cada ponto indica a direção do fluido naquele ponto é uma linha de escoamento. Considerando o escoamento bidimensional, para o qual o gradiente da linha de escoamento seja dado por dy/dx , e representando as velocidades nas direções x e y respectivamente u e v , a seguinte equação é obtida:

$$dx/u = dy/v \quad 3-13$$

Um escoamento cujo estado, expresso pela sua velocidade, pressão, densidade, etc., a qualquer posição, não mude com tempo, está no chamado estado estacionário. Por outro lado, é chamado transiente o estado no qual o escoamento muda com tempo. Todos os escoamentos têm componentes de velocidade nas direções x , y e z e são chamados escoamentos tridimensionais. Expressando as componentes de velocidade nas direções axiais x , y e z como u , v e w , obtem-se;

$$u = u(x, y, z, t) \quad v = v(x, y, z, t) \quad w = w(x, y, z, t) \quad 3-14$$

Se os estados de escoamento são os mesmos em todos os planos paralelos ao plano de corte, o escoamento é chamado bidimensional, podendo ser descrito apenas nas coordenadas x e y . Expressando os componentes de velocidade respectivamente no eixo x e direções de y como u e v , obtem-se:

$$u = u(x, y, t) \quad v = v(x, y, t) \quad 3-15$$

Estes casos podem ser descritos mais simplificadaamente que no caso de escoamento tridimensional. Embora todos os fenômenos naturais sejam tridimensionais, eles podem ser estudados pela aproximação bidimensional, ou mesmo unidimensional [POZRIKIDIS, 2001].

3.3.1 Equação da Continuidade

Considerando um retângulo elementar de um fluido, de laterais dx e dy e espessura b , como mostrado na Figura 3-4 (b sendo perpendicular ao papel). As velocidades nas direções x e y são respectivamente u e v .

Para a direção x, deduzindo a velocidade do escoamento de massa na saída pela massa de entrada, a massa de fluido armazenada no elemento por unidade de tempo pode ser obtida por:

$$\rho u b \, dy - \left[\rho u + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} dx \right] b \, dy = -\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} b \, dx dy \quad 3-16$$

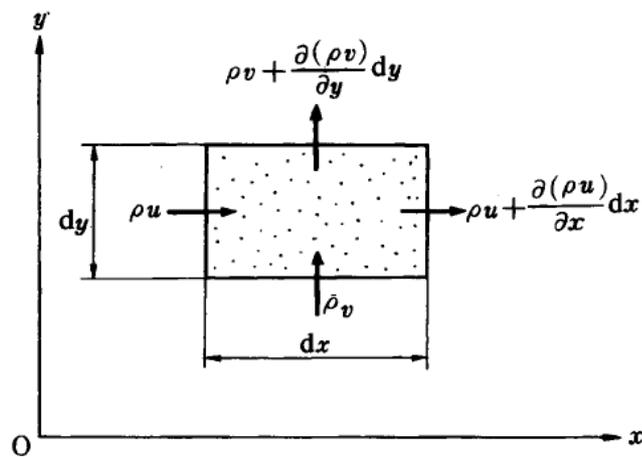


Figura 3-4 – Balanço de massa em um elemento de fluido [NAKAYAMA & BOUCHER, 2000].

Do mesmo modo, a massa de fluido armazenada por tempo de unidade na direção de y é dada por:

$$-\frac{\partial(\rho v)}{\partial y} b \, dx dy \quad 3-17$$

A massa do elemento fluido ($\rho b \, dx dy$) deveria aumentar em $\delta(\rho b \, dx dy)/\delta t$ por unidade de tempo em virtude da quantidade de fluido estocada. Logo, a equação seguinte pode ser obtida:

$$-\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} b \, dx dy - \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} b \, dx dy = \frac{\partial(\rho b \, dx dy)}{\partial t} \quad 3-18$$

Ou, simplificando.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad 3-19$$

A Equação 3-17 é chamada Equação da Continuidade. Esta equação é aplicável a escoamentos não-estacionários de um fluido compressível. No caso de escoamento estacionário, o primeiro termo se torna zero.

Para um fluido incompressível, ρ é constante, assim a equação seguinte é obtida:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad 3-20$$

Esta equação é aplicável a escoamentos estacionários ou não-estacionários.

No caso de escoamentos axialmente simétricos, como mostrado na Figura 3-5, a equação é representada usando coordenadas cilíndricas,

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} = 0 \quad 3-21$$

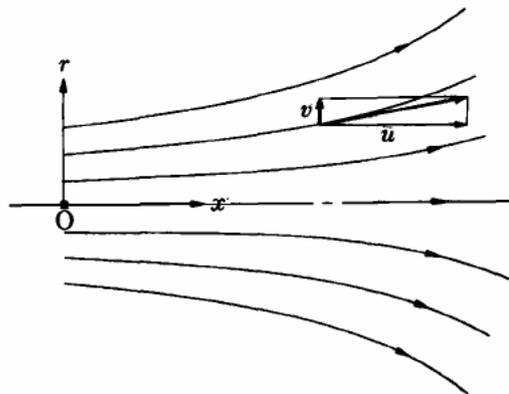


Figura 3-5 – Escoamento axialmente simétrico [NAKAYAMA & BOUCHER, 2000].

Como a equação de continuidade é independente da viscosidade do fluido, a mesma equação é aplicável a um fluido ideal. Considerando, todavia, um elemento tridimensional, o tratamento matemático fica mais complexo.

Se ρ é a densidade do fluido, o balanço de massa ρu_1 entrando e deixando um volume de controle infinitesimal, como mostrado na Figura 3-6, é igual à velocidade de mudança na densidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla^T (\rho \vec{u}) = 0 \quad 3-22$$

Ou, em coordenadas cartesianas tradicionais,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) = 0 \quad 3-23$$

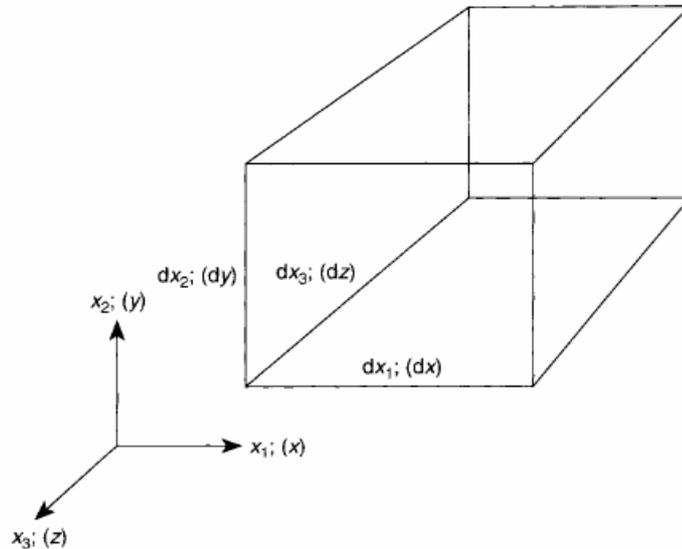


Figura 3-6 – Representação tridimensional do um volume infinitesimal de fluido [ZIENKIEWICZ & TAYLOR, 2000].

Agora o balanço e momento na direção j , isto é $(\rho u_j)u_i$, entrando e saindo do volume de controle, devem estar em equilíbrio com as tensões σ_{ij} e com a força ρf_j , resultando na equação típica,

$$\frac{\partial(\rho u_j)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}[(\rho u_j)u_i] - \frac{\partial}{\partial x_i}(\sigma_{ij}) - \rho f_i = 0 \quad 3-24$$

Ou, em coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho uw) - \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} - \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} - \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho f_i = 0 \quad 3-25$$

3.3.2 Conservação de Energia

Definindo a energia intrínseca do sistema, por unidade de massa, como dependente do estado do fluido, $e=e(T, p)$, a energia total por unidade de massa, E , inclui a energia cinética por unidade de massa, dada por,

$$E = e + \frac{u_i u_i}{2} \quad 3-26$$

A transferência de energia pode acontecer através de condução ou por convecção, ficando a radiação limitada às fronteiras do sistema. Para completar as relações é necessário determinar os termos referentes às fontes de calor. Este pode ser especificado por unidade de volume, q_H , devido às reações químicas (se houver) e deve incluir a dissipação de energia devido a tensões internas. O balanço de energia em uma unidade de volume pode ser escrito conforme a Equação 3-25, simplificada, na qual, o penúltimo termo representa o trabalho exercido pelas forças sobre o volume.

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i H) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\tau_{ij} u_j) - \rho f_i u_i - q_H = 0 \quad 3-27$$

3.3.3 Equação de Navier-Stokes

As equações que governam os balanços vistos anteriormente podem ser escritas conforme representado na Equação 3-26.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \nabla F + \nabla G + Q = 0 \quad 3-28$$

Ou,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial F_i}{\partial x_i} + \frac{\partial G_i}{\partial x_i} + Q = 0 \quad 3-29$$

As equações acima foram propostas por Navier-Stokes. Um caso particular ocorre quando a viscosidade assume o valor zero e nenhuma condução de calor ocorre, originando a conhecida equação de Euler ($\tau_{ij} = k = 0$) [ZIENKIEWICZ & TAYLOR, 2000].

As equações anteriores são a base de todos os estudos de mecânica dos fluidos e não é surpreendente que muitas formas alternativas sejam apresentadas na literatura, obtidas por combinações das várias equações.

3.4 Transporte de Massa em Reatores Eletroquímicos

Há três formas pelas quais ocorrem movimentos de íons ou moléculas neutras em uma solução [GONZALEZ & TICIANELLI, 1998]:

- Difusão
- Convecção
- Migração

3.4.1 Difusão

É o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletrodica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela região do interior da solução. Quanto maior é a corrente elétrica aplicada, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo de concentração, até que, no limite, para uma corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional que é consequência dos gradientes e concentração controla o processo.

3.4.2 Convecção

É o movimento de íons ou espécies neutras resultante da agitação da solução. Por exemplo, reações exotérmicas podem produzir gradientes de temperatura e, como consequência, gradientes de densidade no interior do sistema eletroquímico que, por ação da gravidade, podem levar a circulação do eletrólito. Por outro lado, o fenômeno convectivo pode ser provocado por agitação externa, como, por exemplo, no caso de eletrodos de disco rotatório.

3.4.3 Migração

É o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou de gradientes de potencial elétrico. É fenômeno responsável pela condução da eletricidade em eletrólitos. Este tipo é bastante importante do ponto de vista eletroquímico.

3.4.4 Condutividade

Qualquer condutor metálico ou eletrolítico é caracterizado por uma grandeza elétrica denominada de resistência específica ou resistividade (ψ). Uma porção de eletrólito com comprimento l e área A terá uma resistência elétrica que pode ser expressa pela relação:

$$R = \psi l/A \quad 3-30$$

Na qual as unidades mais adotadas são cm para l , cm^2 para A e $\Omega \cdot \text{cm}$ para ψ .

Valores típicos da resistividade para os condutores eletrolíticos e condutores metálicos são, respectivamente, $\psi \approx 10 \Omega \cdot \text{cm}$ para solução de KCl 1N e $\rho \psi \approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para o cobre metálico. Para soluções eletrolíticas é comum utilizar-se outra propriedade, a condutância específica ou condutividade do eletrólito κ , que é igual ao inverso da resistência específica. Comumente, esta propriedade é normalizada através da divisão pela concentração normal do eletrólito c , resultando na condutividade equivalente do eletrólito Λ :

$$\kappa = l/\psi \quad 3-31$$

$$\Lambda = \kappa/c \quad 3-32$$

Outro conceito importante introduzido na teoria da condutância eletrolítica é o do número de transporte (t_i) que representa a fração da corrente elétrica total transportada por uma dada espécie iônica presente na solução. O número de transporte é mensurável experimentalmente, o que permite introduzir o conceito de condutividade iônica equivalente ($\lambda_i = t_i \cdot \Lambda$) que representa, a uma dada concentração, a contribuição de cada espécie iônica à condutividade equivalente do eletrólito (por exemplo, para um eletrólito uni-uni valente, $\Lambda = \lambda^+ \cdot \lambda^-$). As medidas experimentais de Λ e de t mostram que estes parâmetros são dependentes da concentração do eletrólito, da temperatura e da natureza dos íons envolvidos no transporte da eletricidade [GONZALEZ & TICIANELLI, 1998].

3.5 Convecção em Celas Industriais

Estudos demonstram que, entre os mecanismos de transporte já mencionados anteriormente, a convecção é o processo de transporte mais eficiente na maioria das

aplicações. Nesta seção, a formulação matemática da transferência de massa eletroquímica é apresentada para um eletrólito binário em uma célula eletroquímica. Geometrias mais complexas são comuns entre as aplicações industriais, mas uma geometria simples é interessante para descrever os conceitos básicos dos mecanismos eletroquímicos.

Quando dois eletrodos, feitos do mesmo metal, são imersos em uma solução diluída de um sal do mesmo metal do eletrodo, assumido que a célula tem eletrodos planos e paralelos, como mostrado na Figura 3-7, a convecção na célula é puramente natural. Se a célula for aberta no fundo e alimentada no topo, gerando um escoamento vertical e descendente, a convecção seria forçada.

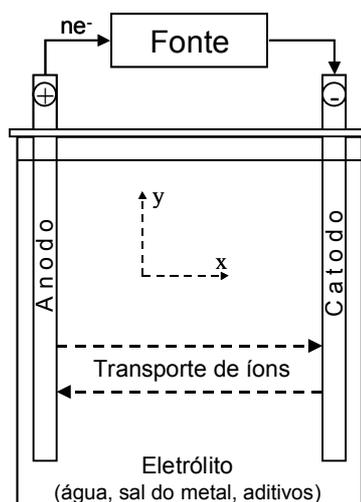


Figura 3-7 – Geometria de uma célula genérica e seu sistema de coordenadas arbitrário [adaptado de Gurniki, 2000].

A dissolução de íons metálicos geralmente aumenta a densidade do fluido perto do ânodo. Próximo ao cátodo, a reação inversa acontece, o que resulta em uma densidade mais baixa. A heterogeneidade na densidade põe o fluido em movimento, em um padrão: para baixo, perto do ânodo, e para cima, próximo ao cátodo. A convecção natural, que é gerada pelas reações químicas nos eletrodos, contribui para o transporte de íons e, portanto, influencia a química da célula. A convecção forçada, todavia, pode tornar o fenômeno das variações de densidade desprezível [GURNIKI, 2000].

3.5.1 Equações que Governam a Convecção

Desde que o eletrólito considerado seja binário, a descrição matemática restringe-se ao transporte do cátion metálico e seu anion correspondente. Todas as equações apresentada abaixo descrevem o comportamento de variáveis instantâneas. Em uma configuração bidimensional, o problema fluidodinâmico deve ser resolvido para seis variáveis dependentes: concentrações c_1 e c_2 , onde o índice 1 denota o ânion e 2 o cátion correspondente, o campo de velocidade, $u = (u, v, 0)$, o campo de pressão, p , e o potencial elétrico, ϕ . Fora das regiões da dupla camada e adjacentes, pode ser assumido que o eletrólito é eletricamente neutro, ou seja:

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = 0 \quad 3-33$$

Na qual z é a carga das espécies.

Se a dupla camada não é considerada explicitamente, o problema matemático pode ser formulado usando uma única variável para os campos de concentração definindo:

$$c = z_1 c_1 = -z_2 c_2 \quad 3-34$$

a qual que satisfaz a condição de neutralidade (3-31). A equação que governa “ c ” será definida, então:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c = D \Delta c \quad 3-35$$

Na qual a quantidade positiva D é a difusividade do sal para o eletrólito e é relacionado com o coeficiente de difusividade mássico para espécies 1 e 2, de acordo com:

$$D = \frac{(z_1 - z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 - z_2 D_2} \quad 3-36$$

Considerando-se íons monovalentes, onde $z_1 = -z_2 = 1$, resulta em um coeficiente de difusividade:

$$D = \frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2} \quad 3-37$$

Para um eletrólito incompressível, o campo de velocidade é satisfeito por:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad 3-38$$

Usando a Equação 3-36, a equação de Navier-Stokes para um fluido incompressível dentro um campo gravitacional, com a aproximação de Boussinesq, é dada por:

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} = -\nabla p + \mu \Delta \bar{u} - \beta' \rho g (c - c_0) e_y, \quad 3-39$$

Na qual β' é o fator de expansão do volume total, μ é a viscosidade dinâmica do eletrólito, g a aceleração gravitacional e e_y é o vetor unitário na direção vertical.

Uma equação de conservação para o potencial elétrico deve ser somada então às equações de conservação de massa e momento. Como mencionado acima, é considerado como hipótese que o eletrólito é eletricamente neutro, resultando em uma densidade de corrente uniforme em toda a cela. Isto pode ser usado para obter a equação que governa o potencial elétrico, ϕ . A densidade de corrente elétrica total, a qual é a soma das contribuições de cada espécie, pode ser escrito de acordo com a lei de Faraday,

$$i = F \sum_{i=1}^2 z_i N_i \quad 3-40$$

Na qual F é a constante de Faraday, N_i representa o escoamento de massa das espécies i , e é igual à soma das contribuições do transporte de espécies carregadas por migração no campo elétrico, escoamentos difusivos e escoamentos de convectivos, relacionados às variáveis de campo, de acordo:

$$N_i = -\frac{z_i F D_i}{RT} c_i \nabla \phi - D_i \nabla c_i + c_i \bar{u} \quad 3-41$$

Na equação anterior, R e T denotam a constante universal dos gases e a temperatura, respectivamente. Depois de substituição de N_i (3-41) em (3-40), e definindo o divergente de (3-41) como zero, encontra-se:

$$\frac{F\Gamma}{RT} \nabla \cdot (c \nabla \phi) + \nabla^2 c = 0 \quad 3-42$$

Na qual, $\Gamma = \frac{2(D_1 + D_2)}{D_1 - D_2}$

Devem ser especificadas condições de contorno para velocidade, pressão, concentração e o potencial elétrico.

Todas as reações químicas acontecem na vizinhança da superfície dos eletrodos, isto é na dupla camada. Dentro das duplas camadas, as quais têm uma espessura da ordem de 1 nm, a eletroneutralidade não é válida, mas regiões com cargas livres devem ser esperadas. A existência de cargas livres resulta em uma forte influência do potencial elétrico na densidade da dupla camada. A variação da diferença de potencial ΔE pode ser vista como a força motriz para a transferência de elétrons na superfície do eletrodo, dentro da dupla camada. Esta variação é responsável pela intensidade de corrente no eletrodo.

3.5.2 Convecção Forçada pela Geração de Gás

As principais realizações relativas ao estudo da fluidodinâmica de gases gerados eletroquimicamente ocorreram nos últimos trinta anos. A geração eletroquímica de gases pode produzir bolhas em uma ou em duas faces do eletrodo. A presença destas bolhas tem dois aspectos opostos: pode ser prejudicial ao processo, bloqueando a área ativa do eletrodo ou causando uma resistência extra ao eletrólito [BOISSONNEAU & BYRNE, 2000]; ou, alternativamente, a vazão e a transferência de massa podem ser aumentadas pela geração eletroquímica de bolhas na superfície de um eletrodo, gerando um escoamento ascendente do eletrólito e aumentando a transferência de massa de espécies para a superfície de eletrodo [FLETCHER et al., 2003]. Ambos os fenômenos são importantes em processos como o de cloro-soda, onde bolhas de cloro e hidrogênio são geradas no ânodo e no cátodo, respectivamente.

A maioria dos processos eletroquímicos industriais é intrinsecamente relacionada com o transporte de massa, o que tem conduzido a um crescente número de estudos relacionando eletroquímica e fluidodinâmica. A produção industrial de cloro e soda cáustica acontece em casas de celas que geralmente têm centenas de celas (com pares de ânodos-cátodo). Em celas diafragma, os eletrodos são montados verticalmente, formando um canal por onde os gases percolam, gerando uma convecção forçada. Uma visão esquemática da coalescência das bolhas e sua difusão é mostrada na Figura 3-8.

Foram desenvolvidos vários modelos numéricos para este processo por vários autores, os quais relacionam a transferência de massa das espécies envolvidas nas reações na superfície dos eletrodos, considerando um eletrólito monofásico. No modelo de Byrne et al. [2000] foi imposta uma velocidade fixa no eletrólito à entrada do canal do eletrodo, o qual desenvolveu um perfil parabólico de Poiseuille.

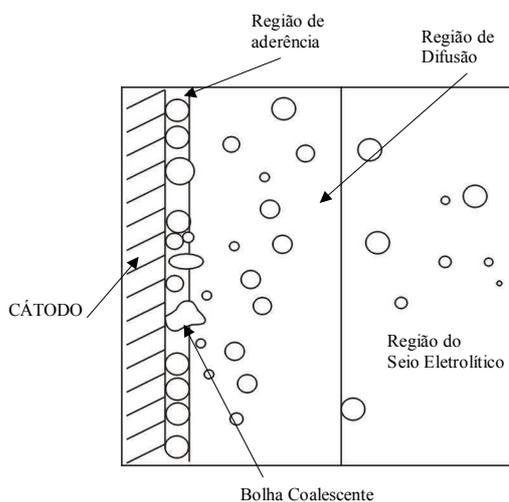


Figura 3-8 – Representação da coalescência das bolhas [CAVALCANTI, 2003].

Modelos alternativos assumiram este padrão de escoamento desenvolvido dentro do canal, simplificando as equações de difusão que descrevem a transferência de massa em eletrodos. Segundo Boissonneau & Byrne [2000], a maioria dos trabalhos experimentais sobre o comportamento de bolhas em canais verticais, com seus respectivos modelos, foi realizada experimentalmente injetando-se gases em meios porosos no fundo de um canal. No caso de bolhas produzidas eletroquimicamente no estado dissolvido, pequenos núcleos iniciam a formação de bolhas nas imperfeições do eletrodo e são alimentados subsequentemente pelo eletrólito altamente supersaturado, nos arredores. As bolhas maiores deixam a superfície do eletrodo, dependendo das condições da superfície, do ângulo de contato entre a bolha e a superfície e das propriedades de macroconvectivas do eletrólito.

A bolha liberada continua carregando espécies gasosas do eletrólito circunvizinho, crescendo em tamanho enquanto sobe pelo canal. As condições do sistema e propriedades das bolhas e do eletrólito determinam a extensão da

coalescência (fenômeno de crescimento das bolhas pela incorporação de outras bolhas).

A passagem de bolhas em um volume particular de líquido resulta na redução da densidade e, por conseguinte, no escoamento ascendente do líquido. A introdução de gás em uma coluna de líquido move líquido para cima [SOKOLICHIN & EIGENBERGER, 2004]. A velocidade de ascensão da bolha v_B , o coeficiente de atrito ζ , a vazão de ascensão, v_P , são as propriedades requeridas para o modelo matemático do processo. Estes dados podem ser empregados para determinar o coeficiente de atrito se um modelo simplificado for adotado. Fração de volume de gás e líquido na coluna é ϕ_G e $(1 - \phi_G)$, respectivamente. Então, velocidade real do líquido é:

$$v_{L1} = u_L / (1 - \phi_G) \quad 3-43$$

Assume-se que a velocidade ascendente de bolhas em relação ao líquido é v_B , e a velocidade real em relação a um referencial fixo é $(v_{L1} + v_B)$. Logo,

$$(v_{L1} + v_B)\phi_G = u_G \quad 3-44$$

Na altura em que a pressão é p_0 e a altura da coluna H , a pressão hidrostática sobre o fundo é:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_0 + [\rho_L(1 - \phi_G) + \rho_G\phi_G]gH \approx \\ &\approx p_0 + \rho_L(1 - \phi_G)gH \end{aligned} \quad 3-45$$

A pressão hidrostática na saída da coluna é dada por:

$$p_2 = p_0 + \rho_L gH \quad 3-46$$

Logo, há uma diferença de pressão,

$$\Delta p = \rho_L \phi_G gH \quad 3-47$$

que é consumida pela perda por atrito. O coeficiente de atrito ζ é definido como uma relação entre a diferença de pressão e a energia cinética do volume unitário na coluna.

$$\Delta p = \zeta(\rho_L / 2)v_{L1}^2(1 - \phi_G) \quad 3-48$$

Em líquidos de baixa-viscosidade, com número de Reynolds mais altos, pode-se assumir que ζ é uma constante, para situações geometricamente semelhantes.

3.6 *Fluidodinâmica Computacional*

A fluidodinâmica computacional (FDC ou CFD) é a ciência que estuda métodos computacionais para simulação de fenômenos que envolvem fluidos em movimento, com ou sem troca de calor [FORTUNA, 2000], a transferência de massa, as reações químicas, e os fenômenos relacionados, resolvendo as equações matemáticas que governam estes processos a partir de um algoritmo numérico. Envolve técnicas empregadas para a solução de escoamentos associados a transferência de massa e energia, combustão, sistemas multifásicos, radiação, entre outros [MALISKA, 2004].

Para que os cientistas e os engenheiros obtenham resultados coerentes a partir de modelos de sistemas fluido-dinâmicos mais complexos, o computador deve resolver numericamente um sistema de equações algébricas que representam de uma forma discreta a velocidade, pressão, concentração e temperatura do fluido confinado em uma região. Este sistema é proveniente de simplificações discretas aplicadas às equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento [CAVALCANTI, 2003].

Apesar da crescente simpatia do usuário com os modernos aplicativos computacionais de FDC, existem alguns pontos para os quais o usuário deve estar atento [CAVALCANTI, 2003]:

- **Uso de malhas grosseiras e de má qualidade:** não se podem obter detalhes de um problema onde a solução desejada é menor que o tamanho da cela da malha. Frequentemente, características de pequenos escoamentos em uma dada região do domínio de estudo precisam ser determinadas em grandes detalhes para prever características de grandes escoamentos com precisão em outras regiões. Isto pode conduzir à necessidade de uma malha melhor confeccionada do que a inicialmente idealizada.
- **Uso de resultados divergentes:** os algoritmos que são empregados para resolver o conjunto de equações algébricas disponíveis nos aplicativos computacionais do FDC são iterativos e, então, é necessário assegurar que a convergência foi atingida antes de utilizar os resultados obtidos.

- **Uso dos dados das propriedades físicas errôneos:** isto soa trivial, mas não é. Por exemplo, as curvas de viscosidade podem ter sido determinadas a uma temperatura, mas se os valores atuais no domínio de escoamento estiverem fora desta faixa, então as curvas podem não ser as esperadas e resultados válidos e incorretos podem ser obtidos.

Felizmente, nenhum destes problemas é incontornável no uso de FDC. Uma malha grosseira pode ser refinada e constantes físicas precisas podem ser medidas. A FDC pode ser usada para projetos quando as correlações ou dados experimentais não estão disponíveis; para prever dados que não são facilmente alcançados experimentalmente; usada em aumento de escala (*scale-up*) e para avaliar problemas de uma planta, uma vez que é capaz de destacar a causa raiz, não apenas o efeito.

Esta técnica pode ser usada para complementar a modelagem física. Alguns engenheiros de projeto usam a análise da FDC para investigar novos sistemas antes de decidir quais e quantos testes de validação precisam ser executados.

Atualmente, os engenheiros e projetistas tem excelentes ferramentas de trabalho para solução de problemas fluidodinâmicos. Entre os softwares mais utilizados no Brasil, tem-se: CFX, PHOENICS, FIDAP, FLUENT, FEMLAB, entre outros pacotes comerciais de fluidodinâmica computacional.

Estudos recentes mostram que o uso de FDC pode economizar grandes quantias de dinheiro, seja pela redução de perdas, pela melhoria na qualidade de produtos, eficiência energética ou segurança de processo.

3.6.1 Soluções Numéricas para a Fluidodinâmica

O estudo das características dos fluidos em movimento varia, na prática, de casos simples, como um líquido escoando em uma tubulação, até situações muito complexas, como nos casos onde são encontrados gases, líquidos e sólidos juntos em um reator químico, onde o cálculo de propriedades - como concentração das espécies ou velocidades - não é factível por cálculos manuais. Tais propriedades precisam ser calculadas ponto a ponto no reator, significando que as relações matemáticas descrevendo o movimento do fluido devem ser resolvidas

matematicamente, com ajuda de um computador. A FDC envolve [THOMPSON & KONSTATINOS, 1999]:

- Relações constitutivas: descrevem as limitações dos fluidos em relação às suas vizinhanças e a inter-relação entre as variáveis do movimento. Muitas destas relações são empíricas, enquanto outras são baseadas em princípios físicos teóricos. É comum que as variáveis de um fluido em movimento (pressão, velocidade, temperatura) sejam inter-relacionadas ponto a ponto, através de equações diferenciais, para encontrar os valores que representam estas variáveis nas condições especificadas para o fluido.
- Métodos numéricos: são as ferramentas usadas para resolver as equações diferenciais. Seu uso depende da forma particular das equações, da precisão requerida para a solução, a capacidade do computador usado nos cálculos e, em muitos casos, do conhecimento e habilidade do pesquisador. Avanços na tecnologia computacional são geralmente acompanhados por avanços nos métodos numéricos, permitindo maior velocidade nos cálculos e na quantidade de dados que podem ser processados.
- Validação experimental: simulação e modelagem nada significam sem a realidade que supõem representar. Esta validação é crítica para assegurar que as ferramentas computacionais conseguem representações significativas das situações às quais são aplicadas. A validação deve, não só confirmar os resultados do modelo, como ainda determinar até quais limites eles são válidos.

Um esforço considerável tem sido aplicado no desenvolvimento de modelos para fluidodinâmica computacional monofásica, em suas aplicações nas indústrias aeroespacial, automotiva e de geração de energia. Os modelos em FDC para sistemas monofásicos não-reativos estão relativamente bem desenvolvidos e podem ser utilizadas em sistemas relativamente complexos. Mesmo os sistemas monofásicos e reativos (por exemplo, gases em combustão) já podem ser modelados com ferramentas existentes, já que os recursos computacionais existentes já são capazes de atender à necessidade de processamento.

Os métodos numéricos mais tradicionais para um fluido monofásico incluem:

- *Direct Numerical Simulation* (DNS) – é capaz de fornecer soluções numéricas para as principais propriedades físicas, em todas as escalas de escoamentos, sem simplificação ou aproximações.
- *Large Eddy Simulation* (LES) – permite encontrar soluções numéricas para grandes vórtices, enquanto modela (simplifica) os menores.
- *Reynolds Averaged Navier-Stokes* (RANS) – simula o escoamento turbulento mais rapidamente que nos métodos anteriores, mas com menor precisão.

Estes modelos, assim como novos modelos que acoplam cálculos da cinética reacional com turbulência, sugerem que os escoamentos multifásicos, reativos e turbulentos são passíveis de solução com os recursos computacionais atuais.

3.6.2 O Método dos Volumes Finitos

O Método de Volumes Finitos consiste basicamente em integrar a equação diferencial em um volume ΔV de um domínio discretizado usando-se, costumeiramente, propriedades baseadas no valor no ponto médio P de cada volume [MALISKA & SOUZA, 2000].

Segundo Hirsch [1988], o Método dos Volumes Finitos foi aparentemente introduzido no campo da fluidodinâmica numérica por McDonald [1971] e MacCormack e Paullay [1972] para solucionar problemas bidimensionais e as equações de Euler (tempo-dependente), e estendidas mais tarde por Rizzi e Inouye [1973] para escoamentos tridimensionais [CAVALCANTI, 2003].

O método de volumes finitos é por vezes confundido com o método das diferenças finitas pelo fato de que, em vários casos, as equações discretizadas obtidas por ambos os métodos são iguais. Entretanto, os dois métodos têm bases de formulação bastante diferentes. Enquanto o método de diferenças finitas tem uma dedução puramente matemática, a partir das aproximações de derivadas usando séries de Taylor, a formulação do método de volumes finitos tem base física. A aproximação discreta de uma equação de conservação pelo método dos volumes finitos tem por objetivo dividir o domínio de cálculo em um certo número de

subdomínios, nos quais a lei física de conservação seja feita válida, dentro de um certo grau de aproximação. Esta aproximação pode ser obtida de duas formas. A primeira forma é a utilização do balanço da propriedade conservada para cada um dos subdomínios. O segundo modo é a integração da equação de conservação, na forma conservativa, no volume do subdomínio. Evidentemente, ambos os métodos levam ao mesmo resultado, pois a equação de conservação se originou através de um balanço da propriedade em um volume finito, como mostrado na equação da continuidade, para a conservação de massa [PEQ-COPPE, 2005].

O método dos volumes finitos foi desenvolvido para a obtenção da solução de problemas de escoamentos de fluidos, com ou sem transferência de massa, reação química e/ou bioquímica, onde todas as variáveis possuem o mesmo volume de controle. Este método associa o caráter físico de cada termo da equação diferencial com a matemática, obtendo as equações aproximadas através dos balanços de conservação da propriedade envolvida (massa, quantidade de movimento, entalpia, etc.) no volume elementar [MALISKA, 2004].

Segundo Maliska [2004], algumas de suas vantagens, em relação a outros métodos, é que ao criar suas equações aproximadas, este método realiza um balanço de propriedade em nível de volumes elementares que devem ser satisfeitos para qualquer tamanho de malha, ou seja, todos os princípios de conservação podem ser checados em uma malha grosseira, tornando as execuções no computador mais rápidas. Desta forma, o MVF, no qual a formulação integral da lei de conservação é discretizada diretamente no espaço físico, pode ser tratado como um método independente devido a sua ampla flexibilidade para malhas arbitrárias [HIRSCH, 1988, citado por CAVALCANTI (2003)].

3.6.3 Considerações Gerais sobre um Programa de FDC – Caso Particular do PHOENICS®

Programas de fluidodinâmica, como o *PHOENICS*®, provêm soluções para versões discretizadas de um conjunto de Equações Diferenciais Parciais (EDP) que têm a forma geral mostrada na Equação generalizada 3-49 [PHOENICS, 2004]:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)}_{\text{Transiente}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \vec{V}\phi)}_{\text{Convecção}} - \underbrace{\Gamma_{\phi} \nabla^2 \phi}_{\text{Difusão}} = \underbrace{S}_{\text{Fonte}} \quad 3-49$$

Na qual:

- Difusão = $\Gamma_{\phi} \nabla^2 \phi$
- t é o tempo;
- ρ é a densidade;
- \vec{V} é o vetor velocidade;
- ϕ é a propriedade a ser conservada; representa uma variável genérica que pode ser: $u_1, u_2, v_1, v_2, w_1, w_2, k, e, h_1, h_2, \dots$
- Γ é o coeficiente de difusão de ϕ ;
- S representa os termos fontes (como pressão e termos adicionais).

As equações de transporte, na sua forma geral, são muito complexas devido aos termos não lineares e seus acoplamentos. O PHOENICS® possui 17 modelos possíveis. Uma significativa redução do esforço computacional é obtida se o escoamento puder ser modelado utilizando as seguintes simplificações:

- Laminar preferencialmente ao Turbulento
- Incompressível preferencialmente ao Compressível
- Euler (s/ viscosidade) preferencialmente ao Navier Stokes (viscoso)
- Potencial (irrotacional) preferencialmente ao Euler (rotacional)
- Stokes ($Re \rightarrow 0$) preferencialmente ao $Re \sim 1$ (inercial e viscoso dominantes)
- Camada Limite ($Re \rightarrow \infty$) preferencialmente ao $Re \sim 1$ (inercial e viscoso dominantes).

É frequente o surgimento de escoamentos complexos em casos aplicados onde reações químicas, turbulência, interações entre fases e domínio complexo surgem simultaneamente.

O Método dos Volumes Finitos são frequentemente utilizados, sendo algumas das suas vantagens [PHOENICS, 2004]:

- O método dos Volumes Finitos, VF, utiliza a forma integral das equações de contorno como ponto de partida;

- Cada variável é calculada no centróide de cada VC. Os valores das variáveis e propriedades nas faces do VC são determinados por interpolação.
- A grade passa a definir as fronteiras do VC e não é necessariamente relacionada a um sistema de coordenadas.

Além disso, embora não seja exclusividade deste Método, ainda tem como vantagens:

- O domínio de solução é subdividido em um número finito de volumes de controle (VC), adjacentes entre si onde as equações de conservação são aplicadas.
- O método VF pode acomodar qualquer tipo de grade e é, portanto, aplicável para geometrias complexas.

A grade numérica (ou malha) é uma representação do domínio geométrico onde o problema será resolvido, a qual indica a localização discreta onde as variáveis serão calculadas. A grade transmite ao modelo informações a respeito da localização do centróide do VC e dos centros das faces, das áreas das faces e do volume, tem como da distância entre centróides e faces de VC adjacentes. A definição da grade é parte fundamental do problema, pois a precisão numérica da solução depende diretamente da definição da grade uma vez que as variáveis são calculadas em pontos discretos definidos pela grade. A definição da grade é um dos elementos que influencia na taxa de convergência (ou divergência) da solução. Finalmente, o custo computacional é basicamente determinado pelo tamanho da grade. É necessário controlar o espaçamento da grade para capturar as características do escoamento que mudam rapidamente (altos gradientes) e ao mesmo tempo economizar tempo computacional em regiões que variam lentamente. O tamanho da grade é um 'filtro' do tamanho do fenômeno que se quer detectar, pois as estruturas do escoamento menores que o dobro do espaçamento da grade não serão detectadas (*aliasing*) [PHOENICS, 2004].

Como a maioria dos modelos são não-lineares, a escolha de um sistema de solução (*solver*) do tipo *whole field* não é recomendado pois tem um custo computacional maior e necessita a cada iteração uma atualização. O tipo ponto-a-ponto (*point-by-point*) por sua vez transmite os efeitos dos contornos e dos termos

de transporte muito lentamente aos pontos vizinhos e, apesar de ser simples, também não é computacionalmente conveniente. A melhor solução encontra-se na solução por fatias (*slabs*). Como a varredura ocorre somente na direção Z é importante que a direção principal do escoamento coincida com o eixo Z no caso de problemas 3D. Para os casos bidimensionais (2D) isto não se aplica, pois ele por si constitui uma única fatia.

Qualquer modelo matemático expresso por meio de equações diferenciais não é completo a menos que sejam definidas as condições iniciais e condições de contorno. Estas variam dependendo do tipo de equação diferencial que o modelo emprega.

As equações diferenciais parciais de segunda ordem são classificadas em três tipos: Elípticas, Parabólicas e Hiperbólicas. A distinção é feita baseando-se na natureza das características, regiões do espaço (superfícies ou linhas) onde a informação sobre a solução é transportada.

- Hiperbólicas: duas características reais e distintas. A informação se propaga com velocidade finita em duas direções;
- Parabólicas: as linhas características se degeneram para uma única curva real. A informação se propaga com velocidade finita em uma direção. Fisicamente significa que a informação de P influencia a solução somente em um lado do plano XY;
- Elípticas: as linhas características são complexas. A informação se propaga em todas direções com velocidade infinita. Fisicamente significa que a informação de pressão recebe a influência de todos os pontos do domínio.

Tal como o espaço, o tempo também é representado numa grade cujos volumes variam com incrementos no tempo. Os modelos transientes são de natureza PARABÓLICA no tempo, isto é, um evento no futuro não pode influenciar o que acontece no presente. Nenhuma condição pode ser imposta na solução (exceto no contorno) em qualquer instante após o início ($t=0$). Portanto o problema é especificado com uma condição ou campo inicial. Existem duas possibilidades de implementação de esquemas transientes: implícita (padrão no PHOENICS) ou explícita, conforme mostrado na Tabela 3-5.

As instruções para o PHOENICS, como qualquer outro pacote de FDC, recomendam que se inicie seus casos da forma mais simples possível, verificando os aspectos fundamentais e básicos do problema antes de implementá-lo. As modificações devem ser introduzidas uma a uma, testando-as isoladamente. Um método numérico complementa a análise de um problema, mas não substitui medidas experimentais, logo, é sempre importante, sempre que possível, comparar os resultados numéricos com algum dado experimental.

Tabela 3-5 – Implementação de esquemas transientes: implícita (default) ou explícita

IMPLÍCITA	EXPLÍCITA
• O cálculo das variáveis para o próximo passo de tempo depende dos valores das variáveis do tempo anterior e atual.	O cálculo das variáveis para o próximo passo de tempo depende somente dos valores das variáveis no tempo anterior.
Computacionalmente é mais complexo que o esquema Explícito pois requer cálculos iterativos.	Computacionalmente é mais simples que o esquema implícito.
Ele é intrinsecamente estável (utiliza o método Crank-Nicholson).	Para obter uma solução estável, o avanço no tempo e no espaço estão limitados: $\Delta t < \frac{\rho(\Delta x)^2}{2\Gamma} \quad \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma} < 2$
	A primeira restrição impõe um limite no passo de tempo. A segunda fornece uma relação entre os coeficientes de convecção e difusão;

3.7 Otimização de Celas Eletrolíticas

A fluidodinâmica computacional (CFD) e a modelagem matemática dos fenômenos eletroquímicos são ferramentas importantes para o projeto de células de eletrólise de última geração [BECH et al., 2001]. Avaliando várias geometrias e configurações de eletrodos no computador, o projeto pode ser refinado antes de se construir um reator. A modelagem e simulação podem exercer um papel fundamental na mudança de escala do projeto, do laboratório à escala piloto, e do piloto à escala de produção.

É possível dividir-se o estudo e otimização das células em três ramos:

- fenômenos eletródicos;
- separadores;
- geometria das células.

Os estudos sobre os eletrodos tem tido foco nas reações de desprendimento de gás, haja vista que estas podem afetar fortemente a transferência de massa e a distribuição de tensão. Vogt [1980, 1985, 1989, 2000, 2003] e seus colaboradores desenvolveram estudos na formação e desprendimento das bolhas eletroquimicamente geradas, descrevendo suas influências na transferência de massas e nas demais características das celas de eletrólise. Focados na reação de formação de hidrogênio, Cavalcanti et al. [2005] estudaram numericamente a fluidodinâmica de um cátodo de típico de celas de cloro-soda tipo diafragma para determinação de uma geometria otimizada.

Ainda com recursos computacionais limitados, Janssen et al. [1984] utilizaram eletrodos colocados em células transparentes para observar o desprendimento das bolhas, com auxílio de uma câmera de alta velocidade. St-Pierre & Wragg, et al. [1993] e Chikhi et al. [2002] utilizaram o mesmo recurso em celas para produção de alumínio e de cloro-soda com membrana, respectivamente.

Já envolvendo os separadores nos estudos, foram John Van Zee e Ralph White [WHITE et al., 1983a] que estudaram mais profundamente e modelaram matematicamente o separador tipo diafragma, usado em celas de eletrólise de salmoura. White e sua equipe [WHITE et al., 1986] ainda desenvolveram modelos simples para estes tipos de celas, considerando um comportamento dinâmico para o diafragma, tanto visando otimizar o consumo de energia elétrica [WHITE & VAN ZEE, 1985], quanto para avaliar o efeito da acidez do anólito na eficiência catódica da cela [WHITE & VAN ZEE, 1986], todos derivados do modelo inicial para o diafragma.

Em celas tipo membrana, destaca-se o trabalho de Byrne et al. [2000], um estudo teórico sobre a densidade de corrente e a diferença de potencial no ânodo, na membrana e no cátodo, onde as lâminas do eletrodo eram colocadas verticalmente, desenvolvendo modelos matemáticos para definir o tipo de distribuição de corrente. Otimizações matemáticas com visões mais amplas também estão presentes desde os primeiros trabalhos, como o de Stadtherr et al. [1983], que aplicou algoritmos de programação não-lineares em sistemas eletroquímicos. Posteriormente, Van Zee & MacCluney [1989] estenderam sua análise ao sistema de evaporação tipo duplo efeito, buscando otimizar parâmetros

como espessura do diafragma, densidade de corrente, vazão de alimentação de licor e vapor no evaporador e a área de troca térmica deste.

O avanço nos recursos computacionais coincidiu com o rápido desenvolvimento e implantação de células tipo membrana. Bengoa et al. [1997] publicaram um artigo que integrava a visualização por câmeras e a modelagem do escoamento de uma célula tipo membrana (com conformação similar a um filtro-prensa), conseguindo registrar o escoamento e caracterizar a distribuição no tempo de residência entre dois eletrodos verticais.

Byrne [2001], em sua tese de doutorado, desenvolveu modelos matemáticos e realizou investigações experimentais dos processos de cloro-soda (membrana) e clorato, apresentando o efeito que o comportamento hidrodinâmico tem na diferença de potencial e na densidade de corrente totais da célula, assim como os efeitos distribuições de densidade de corrente e sobrepotenciais individuais nos respectivos eletrodos.

Vários trabalhos voltados à compreensão ou otimização dos escoamentos em células eletroquímicas foram publicando através de notas técnicas dos principais simuladores de fluidodinâmica comerciais (CFX[®], COMSOL[®], FLUENT[®], PHOENICS[®]), abordando, em sua maioria, as células a combustível [CHANG, 2005, GEMMEN et al., 2000] ou células de cloro-soda tipo membrana [FONTES et al., 2003, VAN ZEE et al., 2003]. Todavia, nenhum trabalho foi encontrado tratando de células tipo diafragma.

3.8 Avaliação Teórica da Cella

Durante a operação, as variáveis medidas são:

- vazão e concentração da salmoura;
- diferença de potencial, por célula, e corrente, por circuito;
- análise química do licor (hidróxido de sódio, cloreto de sódio, clorato de sódio e hipoclorito de sódio);
- análise química do cloro (cloro, oxigênio, hidrogênio, dióxido de carbono e inertes). A partir dos resultados desta análise, se avalia a eficiência de corrente anódica;

O balanço geral simplificado da cela é mostrado na Figura 3-9. Alguns contaminantes foram desprezados, para simplificar o modelo. Seus impactos são avaliados posteriormente.

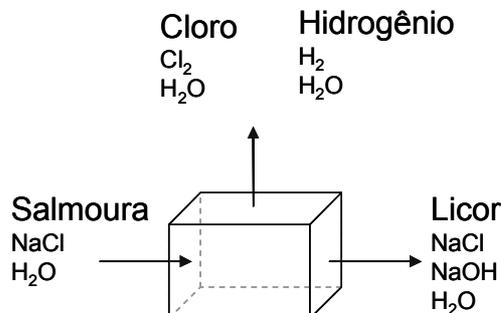


Figura 3-9 – Balanço de massa simplificado da eletrólise de salmoura em células tipo diafragma (pelo autor).

Nesta análise, a operação da cela é considerada estacionária, com uma perfeita mistura da solução, tanto no anólito quanto no católito.

3.8.1 Densidade de Corrente

A densidade de corrente citada neste trabalho é a densidade média da cela, diferenciada na densidade de corrente local (j_x), cuja relação é dada por:

$$j = \frac{1}{A} \int_0^A j_x dA \quad 3-50$$

Na qual A é área do eletrodo e dA é um elemento infinitesimal da superfície do eletrodo. Em engenharia eletroquímica, geralmente é utilizada a área geométrica do eletrodo principal – no caso, o ânodo – e a densidade de corrente é calculada dividindo-se a corrente que percorre a cela por esta área [GRITZNER & KREYSA, 1993]. A área geométrica difere da área real do eletrodo, já que a rugosidade da superfície não é levada em consideração. A unidade no Sistema Internacional é o A/m^2 , embora seja comum o uso do múltiplo kA/m^2 em escala industrial.

3.8.2 Tensão da Cela

A tensão da cela é a diferença de potencial medida entre o anodo e catodo. Uma vez que este processo industrial é galvanostático, ou seja, a diferença de potencial entre os eletrodos é medida, enquanto a corrente é controlada [TÓTH et

al., 2004]. A tensão é gerada pela passagem de corrente pela cela e é composta por uma série de elementos: a diferença de potencial associada aos processos eletroquímicos anódicos e catódicos, a queda de potencial devida à resistência da solução e a devida à resistividade dos condutores e separador (no caso, diafragma).

A Equação 3-51 representa a soma destes elementos e a Tabela 3-2 enumera os valores típicos para este tipo de cela. A unidade no Sistema Internacional é o Volt (V).

$$E_c = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + \sum(IR) \quad 3-51$$

Onde:

U_0 é o potencial termodinâmico das espécies envolvidas nas reações.

η_a e η_c são os sobrepotenciais anódico e catódico, respectivamente.

$\sum(IR)$ representa a soma das resistividades dos vários elementos que compõem a cela.

3.8.3 Eficiência de Corrente

A eficiência de corrente (Φ) é a razão entre a carga requerida para produzir uma quantidade de produto (Q_p) e a carga total (Q) que atravessou a cela durante a eletrólise, conforme mostrado na Equação 3-52. A unidade é o Ampere (A):

$$\Phi = \left| \frac{Q_p}{Q} \right| \quad 3-52$$

Este valor é frequentemente multiplicado por 100, para ser representado como percentual. A quantidade teórica de corrente necessária para a produção de uma quantidade de produto P (Q_p) é calculada aplicando-se a lei de Faraday, conforme a Equação 3-53.

$$Q_p = \left| \frac{m_p \nu_e F}{\nu_p M_p} \right| \quad 3-53$$

Na Equação 3-53, m_p é a massa de produto P formada durante a eletrólise; M_p é a massa molar de P; F é a constante de Faraday (96.487 A.s/mol); ν_e representa o número estequiométrico de elétrons para produzir cada mol de P no eletrodo; e ν_p representa o número estequiométrico total de elétrons envolvidos na reação.

A corrente total (Q) que passa pela cela eletroquímica é dada pela integral:

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad 3-54$$

Deve-se notar que, em celas eletroquímicas, produtos diferentes serão formados no ânodo e no cátodo. As eficiências de corrente podem assim ser calculadas para os produtos formados no ânodo e no cátodo, como no caso da eletrólise de salmoura, onde os produtos do ânodo e do cátodo são de interesse. As eficiências de corrente podem ser diferentes para cada eletrodo. A eficiência de corrente é dependente da eficiência de corrente.

Para as celas H2A e H2A-50, a eficiência anódica de projeto é de 93,5%, todavia os valores típicos estão em torno de 92%, o que está coerente com os valores previstos por White et al [1983b] e White & Van Zee [1986]. Por questão de simplificação, considerar-se-á $\Phi_a = \Phi_c = 0,92$ nas avaliações a seguir.

Das Equações 3-55 e 3-56, deduz-se que a massa produzida é dada por:

$$m_p = \left| \frac{Q_p \nu_p M_p}{\nu_e F} \right| = \frac{I t \nu_p M_p \Phi}{\nu_e F} \quad 3-55$$

Da mesma forma, o consumo de reagentes (m_r) é dado por:

$$m_r = \frac{I t \nu_r M_r \Phi}{\nu_e F} \quad 3-56$$

Nas quais, I é a corrente, A;

t é o tempo de eletrólise, s;

3.8.4 Balanço de Massa da Cella

Segundo o balanço de massa desenvolvido pelo Autor, a massa de cloreto de sódio que entra na cela é:

$$m_{NaCl_i} = Q_V C_0 t \quad 3-57$$

Na qual, Q_V é a vazão de salmoura, m^3/s ;
 C_0 é a concentração inicial da salmoura, g/m^3 ;

A massa de cloreto de sódio que é consumida no anólito é:

$$m_{NaCl} = \frac{M_{NaCl}}{\nu_e F} I t \Phi \quad 3-58$$

De forma similar, as massas de hidrogênio, hidróxido de sódio e cloro são calculadas pela Equação 3-58, contudo, para cloro e hidrogênio o valor de $\nu_e=2$.

A massa de água que entra na cela é:

$$m_{H_2O_i} = Q_V t (\rho_{salm} - C_0) \quad 3-59$$

Na qual, ρ_{salm} é a densidade da salmoura, dada em g/mL .

Parte da água é convertida em hidrogênio, na proporção dada:

$$m_{H_2O_{H_2}} = m_{H_2} \frac{2M_{H_2O}}{M_{H_2}} \quad 3-60$$

Na qual, M_i é a massa molar do componente i , dada em g/mol .

As perdas de pela evaporação nos compartimentos catódico e anódico podem ser calculadas pelas Equações de pressão de vapor de Macmullin [MACMULLIN, 1983; PHILLIPS, 1979]. Para simplificação, assumindo que os erros são desprezíveis, nesta seção serão consideradas as proporções fixas abaixo, para temperatura da cela de $90^\circ C$ [ELTECH, 1988]:

Vapor de água na corrente de H_2 : $f_{H_2O_{H_2}} = 24kg/kg H_2$

Vapor de água na corrente de Cl_2 : $f_{H_2O_{Cl_2}} = 0,56kg/kg Cl_2$

Finalmente, a quantidade de água que deixa a cela, no licor, é:

$$\frac{d}{dt}m_{H_2O} = \left[Q_V(\rho_{salm} - C_0) - \frac{I \Phi}{v_{e2}F} (2M_{H_2O} + M_{H_2}f_{H_2O_H_2} + M_{Cl_2}f_{H_2O_Cl_2}) \right] \quad 3-61$$

As densidades são obtidas pela correlação empírica [VAN ZEE & MACCLUNEY, 1989]:

$$\rho_i = f(x_i, x_j, T) \quad 3-62$$

Na qual, x_i é a concentração do componente i

x_j é a concentração do componente j (se houver um segundo componente, como no caso do licor)

T é a temperatura

3.8.5 Concentração do Licor de Cela e do Anólito

Das Equações 3-58 e 3-61 é possível estabelecer a concentração do licor. Como esperado, para um processo contínuo, a concentração é independente do tempo.

Concentração de soda cáustica:

$$C_{NaOHf} = \frac{\frac{M_{NaOH}}{v_{e1}F} I \Phi \rho_{Lic}}{Q \rho_{salm} - \frac{I \Phi}{F} \left[\frac{1}{v_{e2}} (2M_{H_2O} + M_{H_2}f_{H_2O_H_2} + M_{Cl_2}f_{H_2O_Cl_2}) + \frac{1}{v_{e1}} (M_{NaCl} - M_{NaOH}) \right]} \quad 3-63$$

Concentração de cloreto de sódio:

$$C_{NaClf} = \frac{\left(Q C_0 - \frac{M_{NaCl}}{v_{e1}F} I \Phi \right) \rho_{Lic}}{Q \rho_{salm} - \frac{I \Phi}{F} \left[\frac{1}{v_{e2}} (2M_{H_2O} + M_{H_2}f_{H_2O_H_2} + M_{Cl_2}f_{H_2O_Cl_2}) + \frac{1}{v_{e1}} (M_{NaCl} - M_{NaOH}) \right]} \quad 3-64$$

A propoção de sal eletrolisado é dada por:

$$\% \Delta NaCl = \frac{146,1}{\frac{C_{NaClf}}{C_{NaOHf}}} + 1,461 \quad 3-65$$

Concentração de cloreto de sódio no anólito pode ser calculada, considerando as seguintes restrições:

- a operação da cela é considerada estacionária;
- há uma perfeita mistura da solução anódica;
- a medição é feita na interface (diafragma), ou seja, a massa de cloreto de sódio é aquela que não foi eletrolisada no anólito.

$$C_{NaCl_an} = \frac{\left(Q_m C_0 - \frac{M_{NaCl}}{v_{e1} F} I \Phi \right) \rho_{Lic}}{\frac{I \Phi}{F} \left(\frac{M_{NaCl}}{v_{e1}} - \frac{M_{Cl2}}{v_{e2}} f_{H2O_Cl2} \right) + Q_m (\rho_{salm} - C_0)} \quad 3-66$$

3.8.6 Reações Desconsideradas

Algumas reações da eletrólise não foram consideradas nas Equações 3-63 a 3-66, por equivalerem a quantidades desprezíveis em comparação com as quantidades de produtos.

O anólito é acidificado com ácido clorídrico, para reduzir o seu pH, minimizando as reações paralelas que acontecem no ânodo. Ocorre, portanto, uma neutralização de parte do hidróxido de sódio gerado. Como o pH típico do anólito varia entre 3 e 5, a massa de HCl equivalente é muito menor que a de NaOH produzida.

Outra reação paralela é a de formação de clorato de sódio, cujos valores típicos situam-se entre 0,2 e 0,6% da soda cáustica produzida.

3.8.7 Termo Adimensional

Para balizar as etapas experimentais, foi necessário comparar valores de concentração de cloreto de sódio no anólito, medido em várias condições operacionais. Para normalizá-los, com uma margem aceitável de erro, foi desenvolvido um termo adimensional, a partir das variáveis operacionais Q_v , I e C_0 . O objetivo é permitir calcular a concentração de cloreto de sódio no anólito (C_{An}), a partir da Equação 3-66, normalizando as variáveis para um mesmo conjunto de variáveis de processo, escolhido arbitrariamente.

O termo adimensional, F_{Adim} , é dado por:
$$F_{Adim} = \frac{Q_v C_0 F}{I M_{NaCl}} \quad 3-67$$

Um conjunto de variáveis aleatórias foi utilizado para o cálculo de cada concentração do anólito. Estes conjuntos estão apresentados na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 – Dados de entrada para o cálculo da concentração de NaCl no anólito (C_{an})

$Q_v \cdot 10^{-4}$, m ³ /s	1,81	1,81	1,94	1,67	1,94	2,08	2,08	1,94	2,22	2,50	2,78	3,06	3,33	3,89
I, kA	87	91	92	80	92	89	93	81	82	83	84	85	86	90
C_0 , g/L	300	320	305	320	325	310	330	317	314	311	308	305	302	315
C_{An} , g/L	35,10	44,12	46,43	59,69	70,21	82,50	94,33	98,34	127,38	149,64	166,98	180,61	191,40	230,34

Ao traçar-se um gráfico do fator adimensional contra as concentrações calculadas pela Equação 3-66, encontrou-se uma correlação quase linear, conforme mostrado na Figura 3-10a. Para minimizar o erro, foi utilizada uma curva ajustada, dada por $y = 244,14 \cdot \ln(x) + 37,237$, para a qual o coeficiente de correlação (r^2) é de 99,19% .

O ajuste da concentração de sal no anólito é dado pela Equação 3-68.

$$C_{An2} = C_{An1} - coef_{ang} \left[\ln \left(\frac{Q_{v1} C_1 F}{I_1 M_{NaCl}} \right) - \ln \left(\frac{Q_{v2} C_2 F}{I_2 M_{NaCl}} \right) \right] \quad 3-68$$

Para avaliar os erros nesta operação, normalizaram-se os dados da Tabela 3-6 para a condição central ($Q=2,08$ m³/s; $I=93$ kA, $C_0=330$ g/L). Os erros, diferença entre o valor esperado ($C_{an}=94,33$ g/L) e o encontrado, foram traçados no gráfico 3-10b.

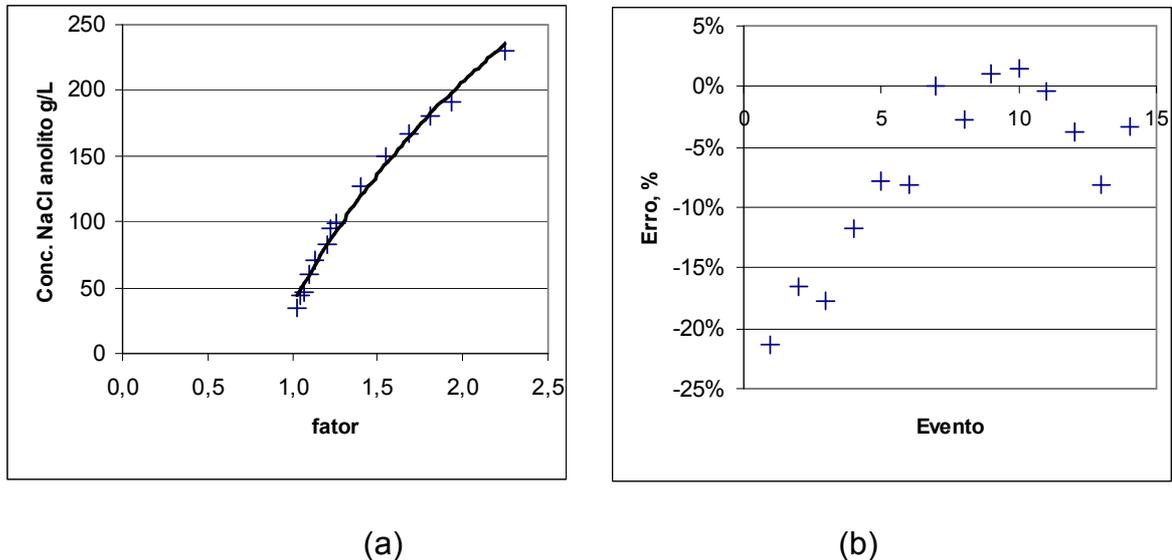


Figura 3-10 – (a) Correlação entre o F_{Adim} e a concentração de cloreto de sódio no anólito, calculada pela Equação 3-64; (b) a distribuição dos erros.

3.8.8 Avaliação das Condições de Operação da Cella

- Regime de escoamento hidrodinâmico

Considerando a área definida pela largura do compartimento anódico (1.314mm) e pela altura entre o fundo da cela e a parte inferior dos tubos catódicos (26mm), foi calculada velocidade do fluido ($8,9 \times 10^{-3}$ m/s) e o número de Reynolds, Re , para uma viscosidade dinâmica $\nu = 1,207 \cdot 10^{-5}$ m²/s:

$$Re = \frac{u D_h}{\nu} \quad Dh = 2 \frac{(L h)}{(L + h)}$$

Encontrou-se $Re = 38$, caracterizando o regime como laminar.

- **Relações entre as variáveis de processo**

Com base nas Equações 3-63 a 3-65, foram determinados os perfis de concentração de cloreto de sódio e hidróxido de sódio no licor, conforme Figuras 3-11 a 3-13.

No intervalo apresentado, a concentração de hidróxido de sódio no licor de células é independente da concentração de sal na salmoura (se fossem representadas na Figura 3-11, todas as retas se sobreporiam à C_NaOH@280 gpL). Dentro das simplificações adotadas, esta premissa está correta, pois a concentração de hidróxido de sódio é dependente da corrente (conforme mostrado na Figura 3-12) e da vazão de salmoura.

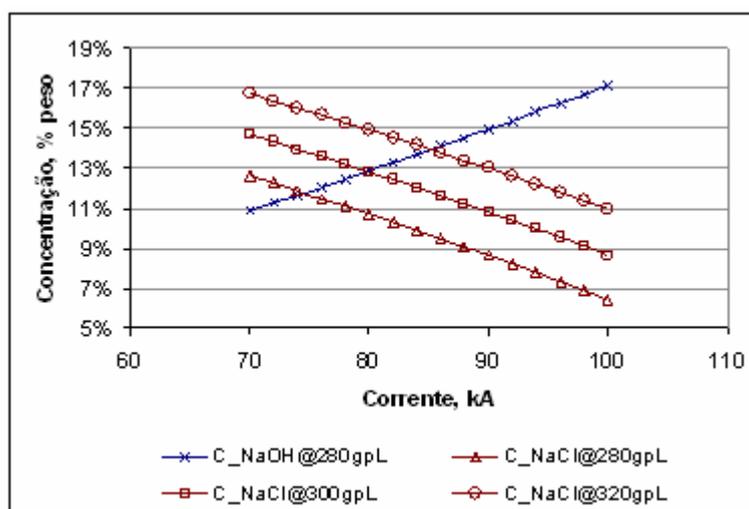


Figura 3-11 – Correlação entre a concentração do licor e a corrente de operação, para concentrações de salmoura de alimentação de 280, 300 e 320 g/L (pelo autor).

Na prática, a redução na concentração da salmoura de alimentação poderá afetar levemente a concentração de hidróxido de sódio, devido ao aumento da resistividade do anólito, com conseqüente aumento na temperatura da cela e das perdas de água por evaporação. A Figura 3-13 apresenta a correlação entre a concentração do licor e a vazão de salmoura, para concentrações de salmoura de alimentação de 280, 300 e 320 g/L.

Um dos parâmetros operacionais observados pelos operadores de plantas de células diafragma é a chamada relação sal/soda, razão entre a concentração de

cloreto e hidróxido de sódio no licor. A ELTECH [1988] recomenda, no capítulo 12 do seu manual, uma faixa entre 1,3 e 1,8 para este parâmetro.

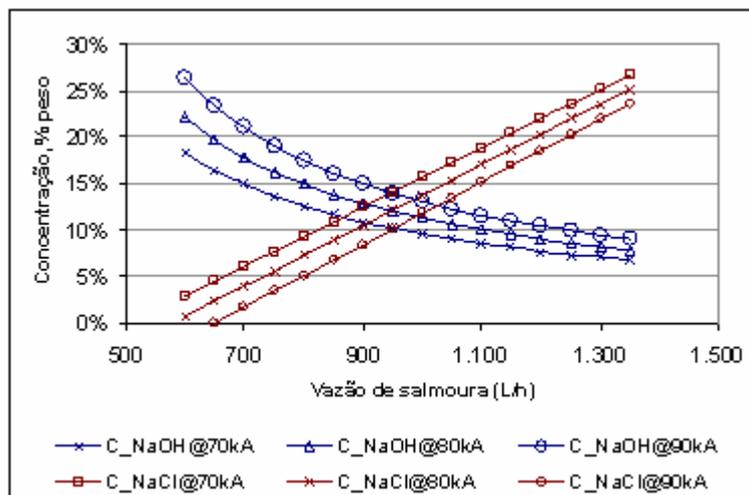


Figura 3-12 – Correlação entre a concentração do licor e a vazão de salmoura, para correntes de 70, 80 e 90 kA (pelo autor).

Um dos principais ganhos é a eficiência da cela, haja vista que, a baixas vazões, a retro-migração de hidroxilas levará à maior formação de subprodutos.

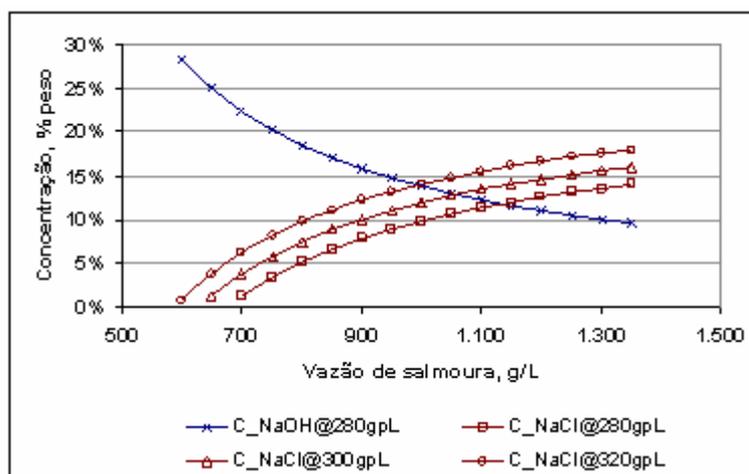


Figura 3-13 – Correlação entre a concentração do licor e a vazão de salmoura, concentrações de salmoura de alimentação de 280, 300 e 320 g/L (pelo autor).

CAPÍTULO 4 –

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 4 - Desenvolvimento Experimental

4.1 Estrutura do Trabalho

A elaboração desta tese compreendeu várias etapas de estudos e testes realizados na Planta de Cloro-soda da BRASKEM, em Maceió, Alagoas. Os estudos, além dos aspectos teóricos ligados à engenharia eletroquímica, também se concentraram na modelagem por fluidodinâmica computacional. Duas barreiras em particular exigiram tempo e dedicação para que esta etapa fosse executada: a escolha do programa para desenvolvimento do modelo, haja vista que foram avaliados os pacotes comerciais CFX e PHOENICS; e a condução dos testes na planta industrial. Qualquer avaliação a ser realizada em um ambiente industrial exige uma série de cuidados e análises, para garantir o máximo de segurança, tanto ao processo quanto às pessoas. Assim, cada etapa apresentada a seguir foi precedida da elaboração de planos de testes – os quais constavam da descrição do teste em si, dos procedimentos operacional e laboratorial, do cronograma e de avaliações de risco, através da sistemática conhecida como APP (Avaliação Preliminar de Perigo). Cada plano de teste era enviado às áreas de operação e laboratório, para comentários e aprovação. Uma vez que os testes eram de média duração (entre dois e seis meses), a escolha do período idealmente deveria evitar coincidir com paradas programadas, outros testes ou eventos especiais.

O desenvolvimento experimental consistiu das seguintes etapas:

- Avaliação teórica da cela (apresentada em 3.8);
- Avaliação da distribuição da concentração de cloreto de sódio no interior da cela, especificamente no anólito, através de amostragens especialmente concebidas para este fim;
 - Primeira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Plano de Teste CI-01 com 4 pontos de amostragem;
 - Segunda Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-02;
 - Terceira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-03;

- Quarta Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-04:
 - Modelagem e simulação da fluidodinâmica do anólito;
 - Consolidação dos resultados e proposta de novo desenho para a cela industrial.

4.2 Descrição da cela

Este trabalho foi desenvolvido em celas de eletrólise de salmoura, cloreto de sódio, projetadas pela ELTECH (anteriormente denominada Hooker). O modelo original era denominado H2A, o qual, após alguns aprimoramentos, originou o modelo H2A-50.

4.2.1 Detalhes Construtivos das Celas H2A e H2A-50

A cela Hooker H2A é uma cela de eletrólise em regime contínuo, dividida em dois compartimentos, separados por um diafragma de amianto modificado. Tem o cátodo constituído de uma chapa perfurada de aço doce (SAE 1020 ou similar), com 2 mm de espessura (conforme mostrado na Figura 4-1). Internamente, cada módulo do cátodo possui uma chapa corrugada, que atua como distribuidor de corrente e lhe confere resistência mecânica.

Os ânodos são chapas expandidas em titânio, recobertas com misturas de óxidos, principalmente RuO_2 e TiO_2 . As chapas anódicas são soldadas, aos pares, em molas de titânio, as quais, presas a uma haste vertical de cobre recobertas de titânio, têm dupla função: atuar como distribuidores de corrente elétrica e aproximar os ânodos dos cátodos. As hastes verticais ou postes são rosqueados sobre uma chapa de cobre, denominada base anódica, a qual é recoberta com um lençol de borracha ou titânio, que a protege do ataque do anólito. A Figura 4-2 mostra um ânodo DSA[®] típico, recoberto com mini-rede. Esta é uma das formas comerciais de recuperação da atividade catalítica de um ânodo, após a exaustão do recobrimento original.

A separação entre os compartimentos anódico e catódico é feita por um diafragma de amianto, depositado sobre o cátodo por meio de vácuo, a partir de uma suspensão das fibras de amianto em solução de licor de celas. Quando se trata

do diafragma modificado, fibras poliméricas são adicionadas ao amianto, necessitando de um tratamento térmico posterior à deposição.

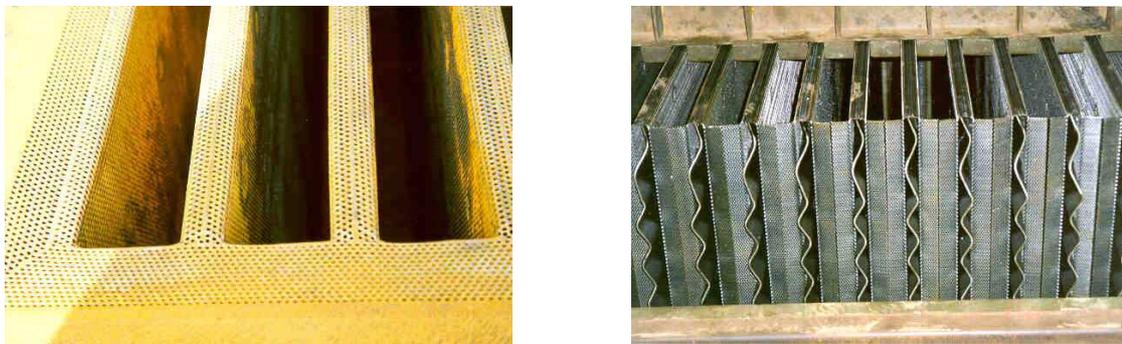


Figura 4-1 – Fotos da chapa catódica externamente (esquerda) e em corte (direita), onde se vê a chapa corrugada que forma os distribuidores de corrente [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].

A cela H2A é alimentada em um único ponto, através de um tudo em fibra, com a parte inferior levemente achatada e com saídas opostas, conforme mostrado na Figura 4-3. Este tubo é fixado na tampa da cela. Feita em fibra de vidro reforçada com polímeros, a tampa complementa o conjunto, permitindo que o anólito mantenha um nível superior ao do católito, garantindo o fluxo através do diafragma. Em sua parte superior, é instalado o coletor do gás cloro. Um desenho da tampa é mostrado na Figura II-1 do Anexo II.



Figura 4-2 – Ânodo DSA[®] típico, com mini-rede soldada sobre a chapa anódica original (esquerda) e sua base (centro).
A direita, uma ampliação da chapa típica, mostrando suas características geométricas que favorecem a evolução do cloro formado [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].

Estudos desenvolvidos pela BRASKEM, em parceria com a ELTECH, propuseram a modificação da cela H2A, aumentando sua área ativa, reduzindo a densidade de corrente de operação e, conseqüentemente, sua diferença de potencial. Este aumento foi conseguido pela otimização dimensional da cela, reduzindo os espaços vazios no compartimento anódico e a espessura das laterais do compartimento catódico, sem alterar a geometria externa. Com isto, foi aumentado o número de ânodos por cela, de 42 para 50. Um detalhe da modificação é apresentado na Figura 4-4.



Figura 4-3 – Alimentador das celas H2A e H2A-50, mostrando o detalhe da saída inferior (direita) [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].

As dimensões típicas das celas H2A e H2A-50 são mostradas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Dimensões típicas das celas H2A e H2A-50, segundo o projeto original

		H2A	H2A-50
Número de ânodos:		42	50
Área anódica:	m ²	36,16	43,05
Área catódica:	m ²	40,69	48,44
Volume total:	m ³	0,97	0,95
Peso total:	kg	7.600	7.600
Dens.corrente (@93kA):	kA/m ²	2,63	2,21
Vazão típica (salmoura):	L/h	500	500
Diafragma de amianto:	kg/m ²	1,23	1,23
Volume médio do anólito:	m ²	(2,983xh + 1,09)	(2,983xh + 1,09)
Altura máxima do anólito	Cm	34	34

Os resultados experimentais confirmaram as expectativas, garantindo os ganhos em economia de energia elétrica e na redução da temperatura das celas, com conseqüente aumento no conforto térmico nas Casas de Celas, quando comparadas com as celas padrão H2A [BRASKEM, 2001]. Todavia, nenhuma avaliação fluidodinâmica foi realizada, que garantisse que a nova cela tem o desempenho ótimo para as condições atuais de eletrólise.

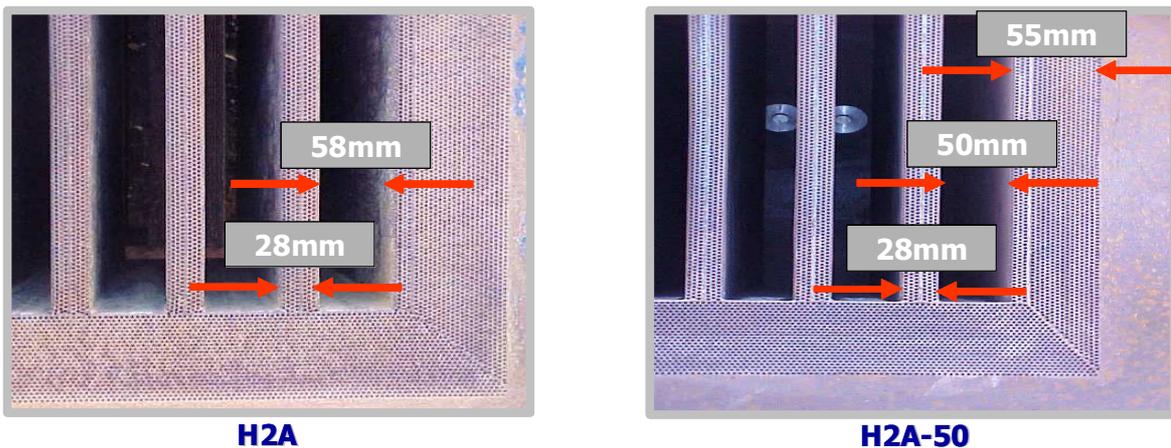


Figura 4-4 – Modificação no cátodo, que permitiu a inserção de mais 8 ânodos na cela, convertendo-a do tipo H2A para a H2A-50 [fotos gentilmente cedidas pela BRASKEM].

4.2.2 Homogeneização do Anólito

A fluidodinâmica do anólito deve, além de garantir o transporte dos íons cloreto até a superfície dos ânodos, atuar no controle do pH. O aumento do pH no anólito, pelo retorno de hidroxilas do católito, mesmo que localizado em determinados pontos da cela, pode levar ao aumento na formação de subprodutos, conforme mostrado nas Equações 3-2, 3-3 e 3-4.

As celas são alimentadas em um único ponto, conforme representado nas Figura 4-5 e 4-6. À medida que a salmoura flui através no compartimento anódico, uma parte do cloreto presente é convertido a cloro, enquanto outra parte migra através do diafragma, em direção ao cátodo.

Internamente, o transporte de massa é favorecido por fenômenos como: (a) o escoamento de salmoura através do alimentador, (b) o desprendimento de bolhas de cloro, (c) gradientes de temperatura e (d) gradientes de concentração.

A eficiência destes fatores na homogeneização do anólito é indeterminada. Não se pode afirmar que a salmoura que chega a todos os ânodos esteja a uma mesma concentração.

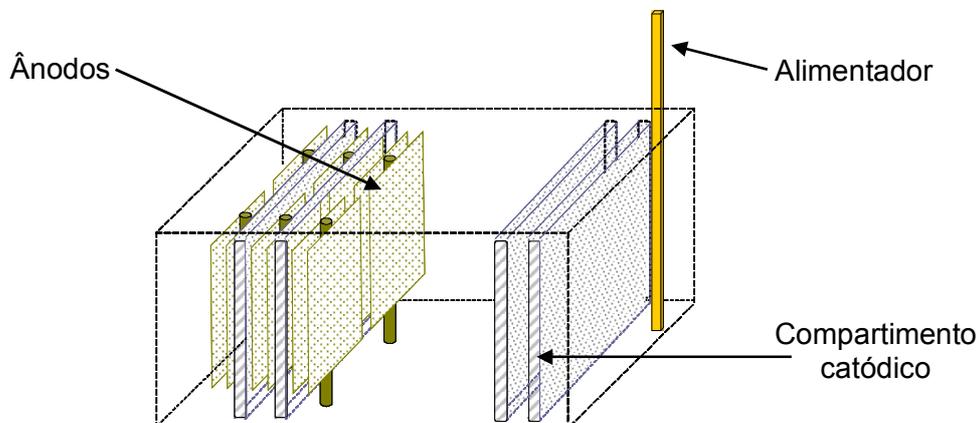


Figura 4-5 – Visão esquemática simplificada de uma célula Hooker, detalhando os compartimentos catódicos (direita), a disposição alternada entre ânodos e cátodos (esquerda) e o alimentador de salmoura (haste vertical, à direita).

Muitos trabalhos e patentes apresentam modificações aplicadas às celas visando aumentar a homogeneização do anólito, dentre os quais destaca-se o uso de defletores internos ou a circulação forçada através de reciclo por bombas.

Pela Tabela 3-3, verifica-se que uma variação de 50 gpL na concentração da salmoura equivale a um aumento na diferença de potencial entre 35 e 90 mV, dependendo do tipo de cela.

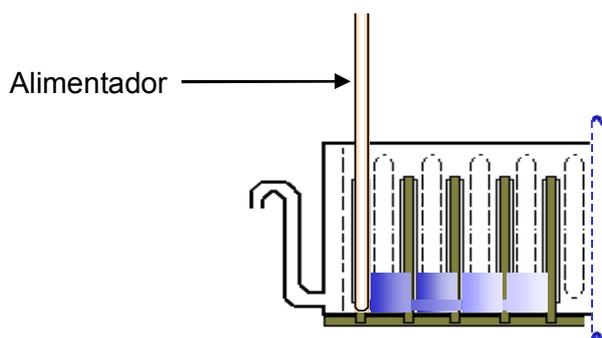


Figura 4-6 – Esquema simplificado da alimentação da célula eletroquímica H2A e H2A50.

Não foram encontradas referências que relacionassem qualidade do licor com a homogeneidade do anólito, embora seja esperado que a maior homogeneidade na concentração de cloreto de sódio no anólito - e conseqüentemente de ácido clorídrico - leve a uma redução nos contaminantes do licor.

4.2.3 Metodologias para as Análises Químicas

Para a avaliação dos resultados das células, foram realizadas várias análises. O métodos utilizados estavam de acordo com:

- Determinação de Cloreto de sódio em salmoura: NBR - 7976/83
- Determinação de Cloreto de Sódio em Licor de célula: NBR 7976 / 83
- Determinação do teor de alcalinidade total em licor de célula: HOOKER
- Determinação do teor de clorato de sódio em licor de célula: NBR 9851/87
- Determinação de pH: IBC-16.014 – Operação/Ajuste/Calibração do Medidor de pH

4.3 Primeira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura

A avaliação operacional dos possíveis gradientes locais de concentração esbarrou na dificuldade técnica de realizar medições nas celas. A literatura é farta na descrição das técnicas para determinar a distribuição do tempo de residência (DTR) em reatores através de traçadores radioativos [PAREEK et al., 2001]. A dificuldade em se utilizar esta técnica é a seleção de um traçador que fosse inerte às condições da cela, ou seja, acidez do anólito, alcalinidade no católito, agentes oxidantes, corrente elétrica, entre outros. A possibilidade de se circular água em uma cela inativa foi considerada, mas descartada pela dificuldade de correlacionar os resultados com a condição operacional real.

Desenvolveu-se, então, uma estratégia de captação de amostras da solução do anólito através de tubos inseridos diretamente na cela. Utilizaram-se tubos de teflon – resistentes às condições da cela, posicionados na cela durante sua montagem, após a deposição de um novo diafragma. Esta técnica permite retirar amostras do anólito, com a cela em operação, com um mínimo de esforço ou risco operacional.

4.3.1 Plano de Teste CI-01 – 4 Pontos

O objetivo do primeiro teste foi determinar o perfil de concentração de cloreto de sódio e pH da salmoura nas celas de eletrólise, através de medidas em quatro pontos do compartimento anódico. O planejamento do teste previu a inserção de

tubos através de um orifício pré-existente na tampa da cela, anteriormente utilizado para o acoplamento de um medidor de nível do anólito. A Figura 4-7 mostra o croqui com a previsão da colocação dos tubos na cela.

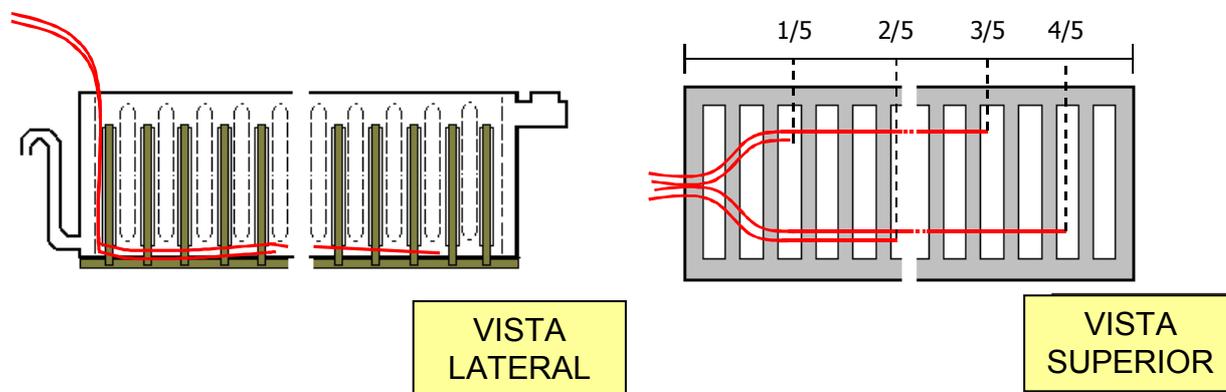


Figura 4-7 – Sistema para medição da concentração e pH do anólito em 4 pontos.

4.3.2 Descrição do Plano de Teste CI-01

- Teste CI-01 foi realizado em uma cela H2A, numa casa de cela com rotâmetro para medição da vazão de salmoura de alimentação;
- Instalados em uma cela 4 tubos de 1/4 pol, em teflon, para amostragem do anólito, durante a operação normal da cela. A instalação foi realizada durante a montagem e após o aquecimento para cura do diafragma modificado tipo SM2.
- Os tubos foram fixados na parte inferior dos postes de sustentação dos ânodos, com fio de teflon (ou fita teflon), com as extremidades amarradas para não soltarem-se durante a operação.
- O posicionamento final dos tubos está mostrado no esquema da Figura 4-13.
- Os tubos foram numerados como 1 (a 1/5 do comprimento), 2 (a 2/5 do comprimento), 3 (a 3/5 do comprimento) e 4 (a 4/5 do comprimento). O tubo 1 ficou mais próximo à lateral oposta à alimentação da salmoura.
- Algumas tampas de cela possuem um orifício na parte lateral inferior, geralmente fechado com uma rolha. Uma rolha com 4 furos foi instalada, por onde passaram os tubos. Na extremidade externa de cada tudo foram inseridas pequenas rolhas. Em cada tubo foi instalada uma identificação numérica com marca-fios (como os usados em fios elétricos).

- Durante os primeiros dias de operação, quando o nível da cela estava abaixo do ponto de saída dos tubos de amostragem, foi necessário utilizar um sifão para a coleta. Neste caso, utilizou-se um prolongamento feito com 40 cm de tubo de teflon, com um pedaço de borracha de silicone ou látex na ponta.
- Após a 2ª semana de operação, foram coletadas amostras semanais, no horário administrativo.
- As coletas só ocorriam se a vazão da cela não fosse alterada por 3 horas.
- Para cada tubo, eram descartados os primeiros 15 mL e coletados 50 mL.

4.3.3 Detalhes da Execução do Plano de Teste CI-01

- A cela industrial com base TK-054 e número de montagem 10282 foi montada e posta em operação no dia 26/11/2001 na Casa de Celas 3, posição L 35. Nela foram montados quatro tubos em teflon, conforme definido no Plano de Testes 01, à distância de: (1) 389 mm, (2) 778mm , (3) 1.167 mm e (4) 1.558mm, considerando o referencial zero a lateral oposta à alimentação, conforme mostrado na Figura 4-8.

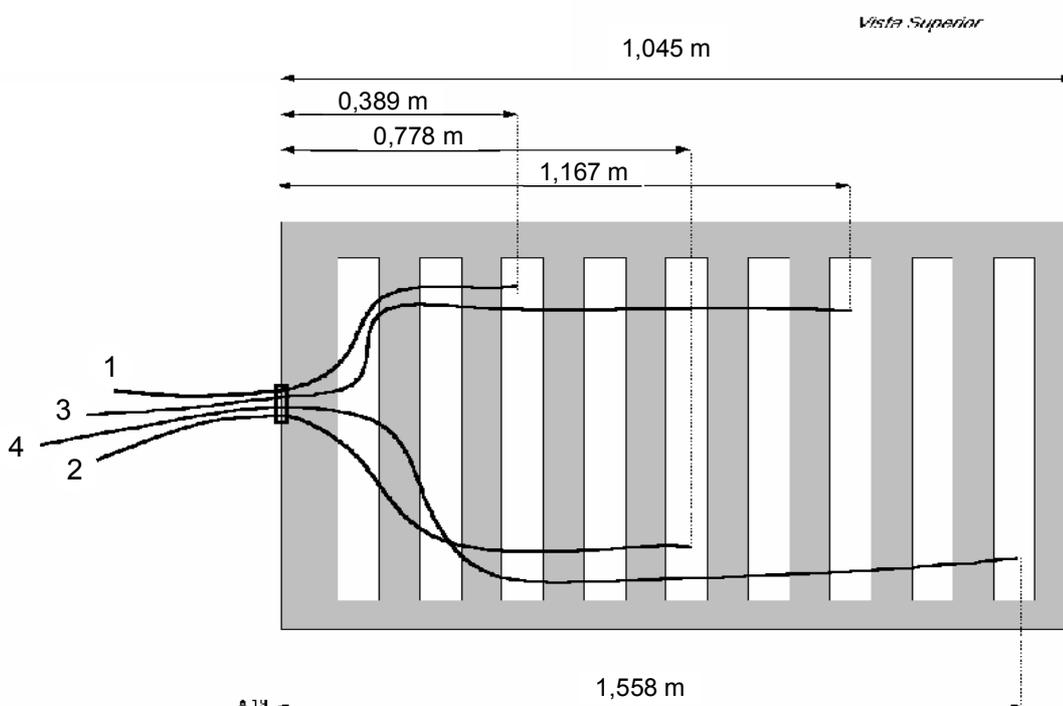


Figura 4-8 – Distribuição dos tubos de teflon na cela TK-054.

- Coletas de amostra: foram coletadas seis amostras de cada ponto, onde os resultados foram armazenados em planilha própria para acompanhamento e apresentação dos dados.
- As duas últimas coletas, datadas de 15 e 22/01/2002 foram realizadas quando a cela estava com nível alto, 37 e 44 cm respectivamente. Nestas duas coletas, o teor de hidrogênio no cloro estava alto. Este fato decorreu após a parada da Casa de Celas 3 entre os dias 7 e 12/01/2002.
- A saída de operação da cela L35 ocorreu no dia **22/01/2002 às 13:00 h**, pois a cela já estava com teor alto de hidrogênio no cloro gás (superior a 4%) há uma semana.
- O desmonte da cela L35 foi acompanhado e verificou-se que o diafragma estava bastante danificado e com muitos depósitos de amianto próximos ao local de instalação do tubo 2. Os tubos foram retirados e limpos para instalação posterior em outra cela.
- Os tubos apresentavam-se em bom estado de conservação. Após 57 dias de operação não apresentavam sinais de fragilidade e estavam com muito pouca deformação. A fixação dos tubos não apresentou folgas, as fitas e nós resistiram bem ao período de operação da cela, garantido um ótima estabilidade aos tubos.
- As fotos dos detalhes da montagem estão no Anexo I-A.

4.4 Segunda Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura

Uma nova cela teste foi montada e posta em operação no dia **23/01/2002**, seguindo mesmo procedimento de colocação dos tubos da primeira cela teste. Esta nova cela, do tipo H2A-50, recebeu código da base **TK-080**, número de montagem **10390** e localização na posição **I 09 da casa de celas 3**.

4.5 Terceira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura

Uma terceira cela teste, tipo H2A-50, foi montada e posta em operação em julho de 2003, com uma configuração de tubos diferente dos testes anteriores.

A Figura 4-9 mostra a distribuição de coletores proposta, significando um aumento do número de pontos e a inclusão de pontos acima da base da cela. O objetivo principal da proposta foi obter uma melhor avaliação das regiões da cela.

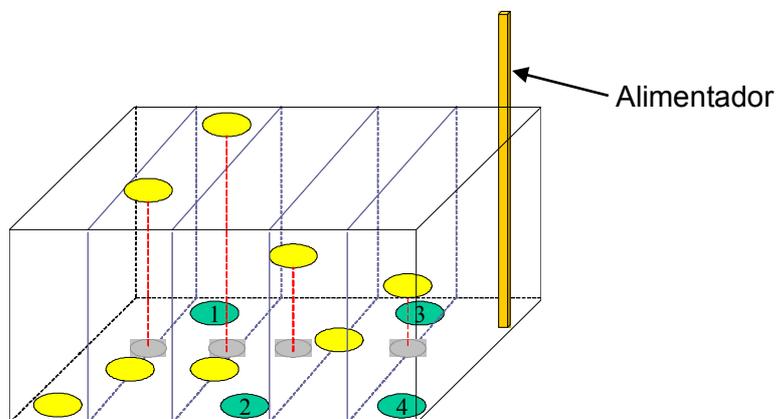


Figura 4-9 – Estrutura proposta para o Teste CI-03. Os pontos verdes são os mesmos instalados nos testes anteriores. Os pontos amarelos são os novos propostos.

A dificuldade em instalar doze tubos e fazê-los passar pelo único orifício disponível na tampa, levou-nos a reduzir o diâmetro dos tubos, de $\frac{1}{4}$ para $\frac{1}{8}$ pol.

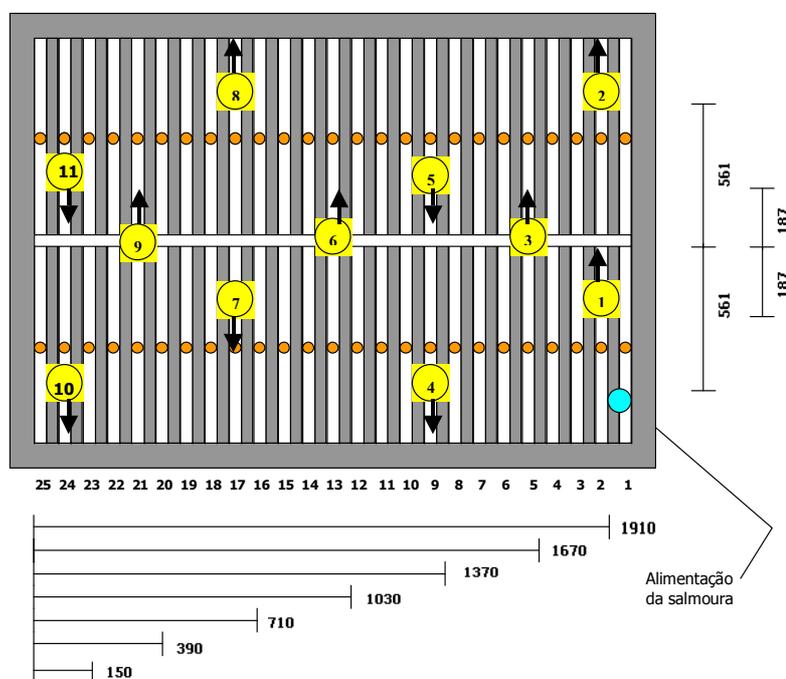


Figura 4-10 – Estrutura realizada no Teste CI-03. Os pontos 3, 6 e 9 foram colocados acima do fundo da cela.

Uma cela teste CI-03 foi montada no dia 13/03/2003. Esta nova cela, do tipo H2A, recebeu a base TK-112, número de montagem 10423 e localização na posição L 35 da Casa de Celas 3.

4.6 Quarta Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura

O quarto teste foi posto em operação em agosto de 2005, com a colocação de seis tubos. O teste CI-04 foi iniciado após a modelagem e otimização da cela por fluidodinâmica computacional. Por este motivo, foram instaladas duas celas, uma com alimentação na posição padrão e outra com alimentação otimizada.

Estas celas são do tipo H2A-50 e foram instaladas na Casa de Celas 3 e receberam as seguintes identificações:

Identificação	Código da base	Número de montagem	Localização na posição
CI-04A (Padrão)	TK-077	10520	L18
CI-04B (Modificada)	TK-124	10522	L12

A posição dos pontos de amostragem nas células está representada na Figura 4-11

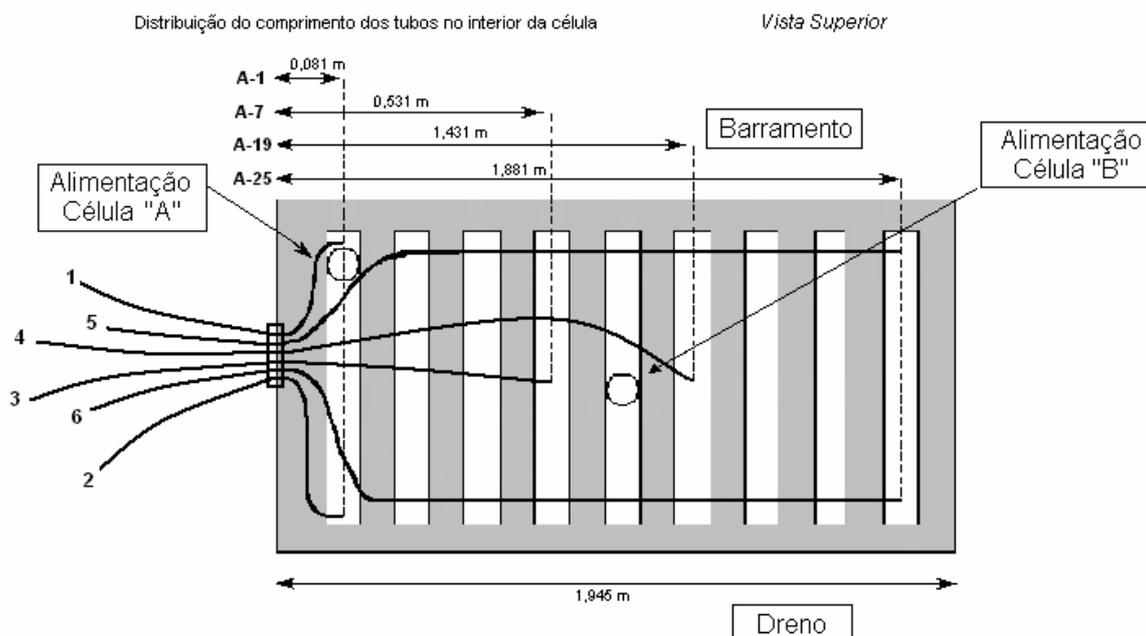


Figura 4-11 – Distribuição dos tubos nas células CI-04a (padrão) e CI-04b (modificada).

4.7 Modelagem da Cella H2A no PHOENICS®

Para a modelagem matemática da cela foi utilizado o programa PHOENICS, da CHAM. PHOENICS é um pacote multi-propósito que prediz, quantitativamente, como os fluidos (ar, água, vapor, óleo, sangue, etc) escoam em diversos meios; as mudanças associadas à composição físico-química; as tensões associadas a um sólido imerso, etc....

Este nome é um acrônimo de “*Parabolic Hyperbolic Or Elliptic Numerical Integration Code Series*”. É comercializado pela CHAM (“*Concentration, Heat and Momentum Limited*”), que é uma empresa britânica, com sede em Wimbledon, fundada em 1974.

PHOENICS é um programa de Fluidodinâmica Computacional, cujas principais características são:

- facilidade do pré-processador para elaboração de malhas de estudos e modificá-las de maneira amigável;
- processador (*solver*) rápido e robusto;
- interface de visualização (*post-processor*) simples e fácil de utilizar.
- compatível com sub-rotinas em FORTRAN.

4.7.1 Metodologia empregada

Para a realização deste estudo foi utilizado o pacote de fluidodinâmica computacional PHOENICS em sua versão 3.5.1. A seguir são fornecidos os parâmetros básicos para a configuração dos modelos. Os arquivos de configuração do PHOENICS bem como os arquivos de saída para cada uma das simulações descritas neste documento foram arquivados e encontram-se referenciados no capítulo 5 a seguir.

4.7.2 Geometria

A geometria do interior da célula foi construída utilizando-se o ambiente de realidade virtual não-imersiva do pré-processador do PHOENICS (*VR-Editor*), sendo utilizadas as formas geométricas padrões já existentes no programa.

Em vista do tempo hábil para a realização deste estudo e, uma vez que os objetivos imediatos desta análise contemplavam somente a renovação de salmoura, foi definido um modelo simplificado, apresentado na Figura 4-12, e que considera somente o nível inferior desta (abaixo da base dos ânodos).

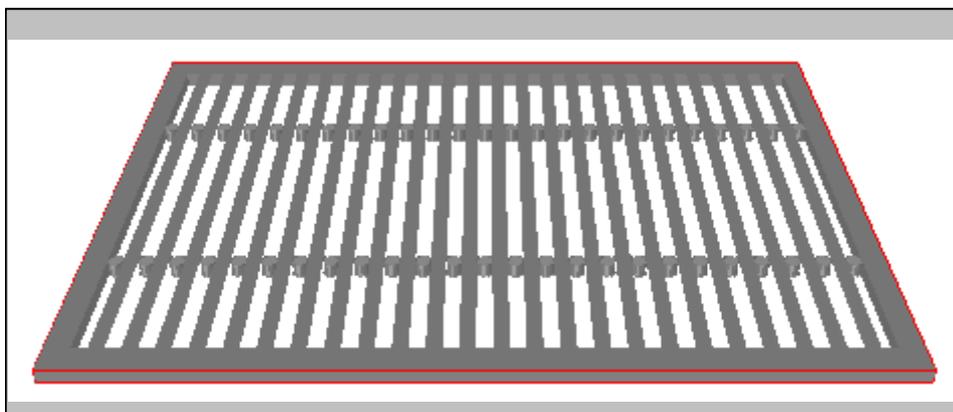


Figura 4-12 – Geometria interna da célula eletrolítica (simplificada).

4.7.3 Malha

Para os cálculos de conservação de momento, massa e energia, o PHOENICS utiliza o Método dos Volumes Finitos (FVM), que consiste em dividir o domínio em um número finito de elementos, conforme ilustrado pela Figura 4-13, convertendo as equações diferenciais do problema e de estado em um conjunto de equações lineares com auxílio de volumes de controle, que são gerados ao discretizar ou subdividir o domínio de estudo em vários sub-domínios ou elementos de volumes de controle. Quando o número destes volumes tende ao infinito a equação de conservação tende à forma diferencial.

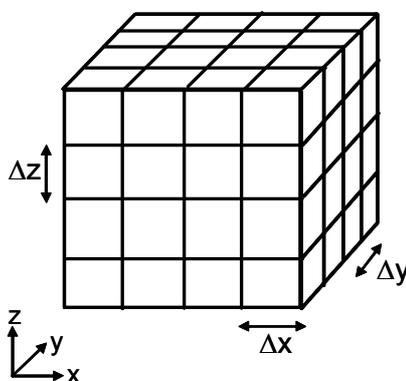


Figura 4-13 – Método dos Volumes Finitos (FVM) [PHOENICS, 2004].

No entanto, não é possível utilizar um número infinitamente grande de volumes devido à limitação de processamento computacional envolvida. Desta forma, foi necessário determinar o número mínimo de elementos de volume a ser utilizado, que garantiria a viabilidade de processamento computacional e a confiabilidade dos resultados.

Para o modelo simplificado, como mostrado na Figura 4-14, foi utilizada uma malha de 34.000 elementos (125 na direção longitudinal; 68 na direção transversal; e 4 na direção vertical) sem refinamentos locais, de modo que as células fossem o mais uniforme possível, evitando desvios numéricos. O número de elementos foi otimizado para que cada simulação durasse um máximo de 30 minutos.

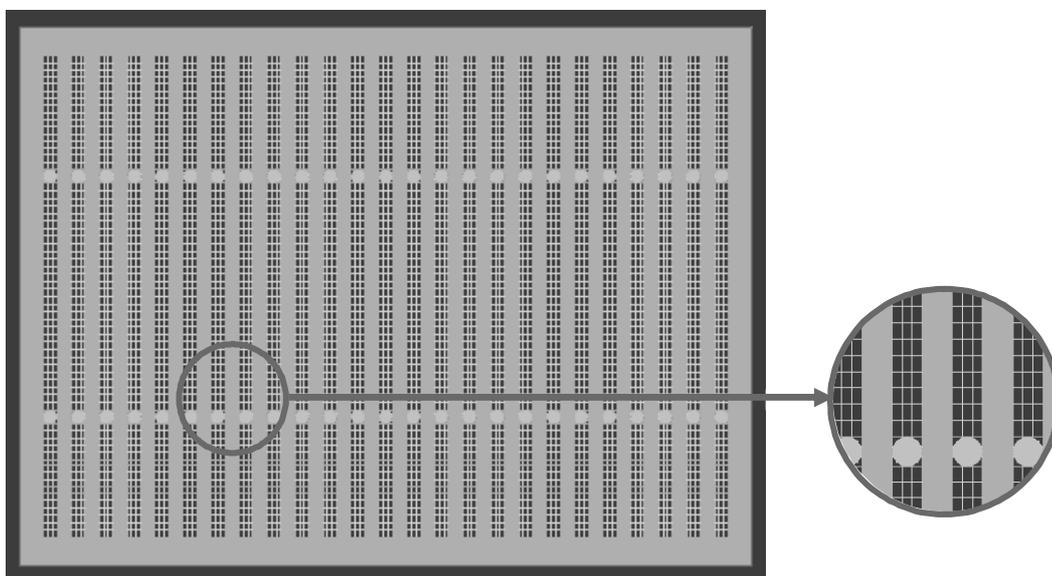


Figura 4-14 – Malha do domínio de simulação

4.7.4 Dependência no tempo

De forma a minimizar os tempos computacionais, apesar do caráter transiente do problema, as simulações foram realizadas em estado estacionário, ou seja, com a célula em equilíbrio, o que seria suficiente para a visualização dos perfis de escoamento na região do anólito.

Com esta consideração, as simulações demandaram tempos entre 5 e 25 minutos.

4.7.5 Modelo de escoamento

Como a concentração do gás disperso é baixa na região de interesse (base da célula), o sistema foi considerado como monofásico. A concentração do gás ao

longo do domínio da simulação foi calculada por meio de variáveis escalares, para cada uma das quais foram considerados os transportes difusivo e convectivo.

4.7.6 Propriedades Físicas

4.7.6.1 Densidade

Devido à incompressibilidade da água e ao fato de que as variações na concentração da salmoura obtidas experimentalmente não foram suficientes para afetar significativamente as propriedades físico-químicas do meio, a densidade da mistura foi considerada como sendo constante ao longo do domínio:

$$\rho = 1168,0 \text{ kg/m}^3$$

4.7.6.2 Viscosidade

A viscosidade cinemática ao longo do domínio foi considerada constante e igual a da Salmoura na condição de saturação:

$$\nu = 1,207 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

4.7.7 Condições de contorno

4.7.7.1 Medidas físicas para a Cella H2A e H2A50

No anexo II são apresentados desenhos da cela H2A-50.

- A **cela H2A** tem as seguintes dimensões [BRASKEM, 2004]:

Comprimento externo:	2.145 mm	interno: 1.787 mm
Largura externa:	1.676 mm	interna: 1.314 mm
Altura:	686 mm	
Distância entre ânodos:	87 mm (postes)	
Espessura do cátodo:	28 mm	
Lateral do cátodo:	79 mm	
Espaço para os ânodos:	58 mm	
Total de ânodos:	42	
Total de compartimentos:	21	
Distância ânodo-cátodo:	frente: zero	lateral: 35 mm
Distância ânodo-ânodo:	lateral: 13 mm	
Vão entre base e ânodo:	36 mm	

Posição do alimentador: 488 mm do centro da cela (eixo maior)
 793 mm do centro da cela (eixo menor)
 86 mm da lateral menor
 194 mm da lateral maior
 Equivalente ao 2º compartimento da cela.

Bastão do alimentador: 2 ½ pol.

- A **cela H2A-50** tem as seguintes dimensões [BRASKEM, 2004]:

Comprimento: 2.145 mm interno: 1.835 mm
 Largura externa: 1.676 mm interna: 1.314 mm
 Altura: 686 mm
 Distância entre ânodos: 75 mm (postes)
 Espessura do cátodo: 28 mm
 Lateral do cátodo: 55 mm
 Espaço para os ânodos: 50 mm
 Total de ânodos: 50
 Total de compartimentos: 25
 Distância ânodo-cátodo: frente: zero lateral: 35 mm
 Distância ânodo-ânodo: lateral: 13 mm
 Vão entre base e ânodo: 36 mm
 Posição do alimentador: 488 mm do centro da cela (eixo maior)
 793 mm do centro da cela (eixo menor)
 86 mm da lateral menor
 194 mm da lateral maior
 Equivalente ao 2º compartimento da cela.

Bastão do alimentador: 2 ½ pol.

- O fluido, salmoura concentrada, tem as seguintes condições de contorno:

Concentração: NaCl – 325 g/L (27,8%) – 328 g/L (28,1%)
 Temperatura média: 90-95°C
 Densidade: 1,1703 kg/L (90° C, 27,8% NaCl)
 1,1660 kg/L (100°C, 28,12%NaCl)

1,1682 kg/L (intepolada para 95°C)

Vazão: 500 a 1.500 L/h

- Coordenadas para a Cella H2A50, utilizadas na modelagem:

L = 1.945mm

h = 1.458mm

Vão anodo = 1.314 x 44

Vão catodo = 1.314 x 36

Diam. Anodo = 39 mm

Pos anodo 1 = (62, 388)

Pos anodo 2 = (62, 1.044)

Dist. Anodos = 76 (eixo x)

25 câmaras

Alimentação cela atual = (159,249)

Alimentação cela caso 1 = (972,249)

Alimentação cela caso 2 = (159,595)

Alimentação cela caso 3 = (1.050,595)

Alimentação cela caso 4 = (159,249;1.788,1.231)

Alimentação cela caso 5 = (159,595;1.788,918)

Alimentação cela caso 6 = (159,249;159,1.231)

Alimentação cela caso 7 = (159,249;1.050,918)

Condição de saída = livre

Condição na parede = sem deslizamento

As saídas estão colocadas sobre as regiões de estudo (região mais escura na Figura 4-14)

4.7.7.2 Entrada de salmoura (bastão de alimentação)

Para a configuração da entrada de salmoura foram realizados alguns testes preliminares com o domínio compreendendo somente o bastão de alimentação de modo a estabelecer a melhor estratégia para representação deste.

De acordo com os resultados observados, a aproximação como a entrada através de duas placas paralelas e verticais, de modo a permitir o escoamento somente pelos orifícios da extremidade do bastão se mostrou adequada considerando-se um acréscimo na intensidade turbulenta de 5%. Este valor foi determinado como uma intensidade média adequada para a faixa de vazões de salmoura analisada (200 a 2.500 L/h).

As entradas foram, então, caracterizadas por duas placas com dimensões (0; 0,06; 0,036), com fontes em ambos os lados.

4.7.7.3 Turbulência

Embora o modelo k- ε padrão seja o mais amplamente utilizado, nem sempre consegue prever com precisão os fenômenos turbulentos, em função disto, diversas alterações foram propostas nas últimas décadas por diferentes autores.

Neste estudo foi utilizada uma alteração proposta por Chen e Kim para aumentar o tempo de resposta da dissipação de energia cinética turbulenta pela adição de um termo fonte que representa a taxa de transferência de energia entre fenômenos de macro e de micro escala de turbulência, alterando o valor de algumas constantes e adicionando um termo fonte em relação ao k- ε padrão [PHOENICS, 2004].

4.7.7.4 Turbulência induzida por bolhas

De forma a considerar o efeito da geração de bolhas sobre o aumento da turbulência local, foi utilizada uma aproximação de um modelo de incremento da viscosidade turbulenta [LOPEZ DE BERTODANO et al, 1994]. Segundo este modelo, a viscosidade turbulenta é fornecida pela expressão:

$$\nu_T = C_\mu C_D \frac{k^2}{\varepsilon} + C_\mu^* d_b x_b \nu_{slip} \quad 4-1$$

Na qual: ν_T é a viscosidade turbulenta segundo hipótese de Kolmogorov [m^2/s];

C_μ é um primeiro parâmetro empírico do modelo k- ε ;

C_D é um segundo parâmetro empírico do modelo k- ε ;

- k é a energia cinética turbulenta [m^2/s^2];
 ε é a dissipação de energia cinética turbulenta [m^2/s^3];
 C_{μ}^* é um parâmetro empírico do modelo de Lopez de Bertodano et al [0,6];
 d_b é o diâmetro médio das bolhas [m];
 x_b é a fração volumétrica da fase dispersa [m^3/m^3];
 v_{slip} é a velocidade relativa entre as fases [m/s].

Para o caso analisado, devido à aproximação do escoamento, o diâmetro médio das bolhas e a velocidade relativa entre as fases tiveram que ser prescritos, uma vez que a fase dispersa não é calculada como uma fase independente.

4.7.7.5 Coeficiente de resistência da saída

Segundo o Método dos Volumes Finitos (FVM), o fluxo mássico através de uma abertura com pressão externa fixa, é definido como sendo:

$$\frac{\dot{m}}{\text{area}} \doteq K \cdot \Delta P \quad 4-2$$

Na qual: \dot{m} é a vazão mássica que atravessa a abertura, kg/s;

area é a área total da abertura, m^2 ;

K é um número real positivo e que poderia ser interpretado fisicamente como o inverso da resistência a passagem de massa, $kg/(s \cdot m^2 \cdot Pa)$;

ΔP é a diferença entre a pressão imediatamente a jusante (externa) e a pressão imediatamente a montante (interna) da abertura, Pa.

$\Delta P > 0 \Rightarrow$ a massa entra no domínio

$\Delta P < 0 \Rightarrow$ a massa sai do domínio

Para o caso analisado, a perda de carga no diafragma pode ser inferida a partir do diferencial de nível entre o católito e o anólito, conforme a expressão:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta z \quad 4-3$$

Na qual: ΔP é a diferença entre a pressão imediatamente a jusante (externa) e a pressão imediatamente a montante (interna) do diafragma [Pa];

ρ é a densidade na célula na saída do domínio [kg/m³];

g é a aceleração gravitacional [9,81 m/s²];

Δz é o diferencial de nível entre o católito e o anólito.

Para a simulação em estado estacionário tem-se que, segundo as leis de conservação de massa, a vazão mássica na saída deve ser igual a vazão mássica na entrada (valor conhecido e predefinido pelo usuário). Sendo assim é possível correlacionar o coeficiente de resistência da saída com a vazão de alimentação de Salmoura e o diferencial de nível entre o católito e o anólito, segundo a expressão:

$$K = \frac{\dot{m}_{saída}}{area \cdot \Delta P} = \frac{\dot{m}_{entrada}}{area \cdot \rho \cdot g \cdot \Delta z} \quad 4-4$$

4.7.8 Parâmetros numéricos

4.7.8.1 Relaxação

Os métodos numéricos utilizados pelo PHOENICS são essencialmente iterativos. A relaxação é uma técnica utilizada para garantir a estabilidade numérica destes cálculos, principalmente nas primeiras iterações. Seu princípio consiste em amortecer as correções dos valores das variáveis entre uma iteração e outra, sem afetar contudo a solução final.

Neste estudo, optou-se por utilizar os métodos padrões de convergência uma vez que as simulações são relativamente estáveis e o uso de relaxação excessiva

pode aumentar consideravelmente o tempo computacional mínimo para a convergência das simulações.

4.7.9 Critérios de avaliação dos resultados

4.7.9.1 Cálculo do tempo de residência

Uma vez que as simulações foram realizadas em estado estacionário, foi utilizado um artifício numérico para a geração de uma pseudo-equação diferencial do tempo, de modo a se obter um perfil do tempo transcorrido pelo escoamento desde a entrada até um ponto qualquer do domínio.

$$A_P \phi_P = \sum A_k \phi_k + S^\phi \quad 4-5$$

Para o cálculo do tempo de residência total (TIM), quando o fluido passar por um volume de controle deve ser acumulado o tempo de residência neste, de modo que:

$$TIM_P = \sum \frac{A_k TIM_k}{A_P} + \Delta t = \sum \frac{A_k TIM_k + A_P \Delta t}{A_P} \quad 4-6$$

O tempo de residência em um volume de controle é dado por:

$$\Delta t = \frac{\rho \Delta V}{\sum \dot{m}_k} \quad 4-7$$

Logo, deduz-se que, para o cálculo do tempo de residência, deve ser adicionado à equação dos volumes finitos um fluxo equivalente à massa de cada célula quando o fluido passar por esta, conforme apresentado abaixo:

$$S^{TIM} = A_P \Delta t = \left(\sum \dot{m}_k \right) \cdot \left(\frac{\rho \cdot \Delta V}{\sum \dot{m}_k} \right) = \rho \cdot \Delta V \quad 4-8$$

4.7.10 Análise estatística

Para cada simulação foi traçado o histograma dos tempos de residência e calculados alguns parâmetros estatísticos básicos tais como a média, a mediana, o desvio padrão (D.P.) e o valor máximo de modo a promover uma comparação mais efetiva entre os cenários analisados.

4.7.10.1 Distribuições de Probabilidade

Uma distribuição de probabilidade é um modelo matemático que realaciona o valor de uma variável (aleatória) com a probabilidade de ocorrência deste valor numa determinada população.

Há dois tipos de distribuição de probabilidade:

- Distribuições discretas – quando a variável a medir só pode tomar certos valores, como sejam os números inteiros 0,1,2,...
- Distribuições contínuas – quando a variável a medir pode ser expressa numa escala contínua.

A Figura 4.15 ilustra exemplos de distribuições discretas (a) e contínuas (b).

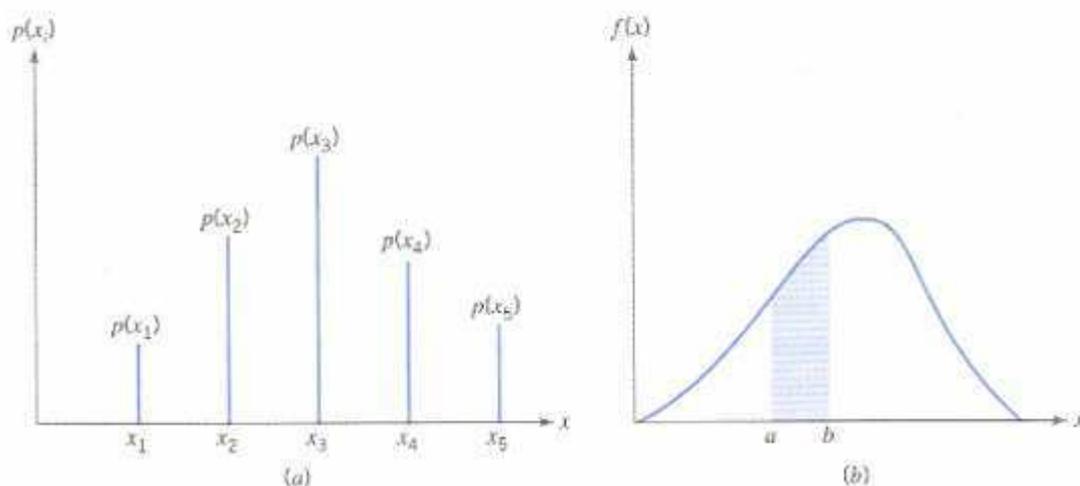


Figura 4-15 – Exemplo de distribuições de probabilidade [GUIMARÃES, 2007]

4.7.10.2 Distribuição de Weibull

De forma a estabelecer um critério de comparação único entre as simulações foi determinada a distribuição de Weibull representativa para cada uma das simulações.

Na teoria de probabilidade e estatística, a distribuição de Weibull – a qual foi definida pelo engenheiro e matemático sueco Ernst Hjalmar Waloddi Weibull (1887-1979) - é uma de representação da distribuição da probabilidade de ocorrência na forma de uma função de densidade de probabilidade. A distribuição de Weibull é frequentemente usada para análises de dados devido à sua flexibilidade e simplicidade [Reliasoft, 2006].

A distribuição de Weibull possui a seguinte equação para a função de densidade de probabilidade a dois parâmetros:

$$f(x; \alpha, \beta) = \frac{\alpha}{\beta^\alpha} \cdot x^{\alpha-1} \cdot e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha} \quad 4-9$$

Na qual: x é o valor no qual se avalia a função;
 α é o parâmetro de forma da distribuição;
 β é a média da distribuição.

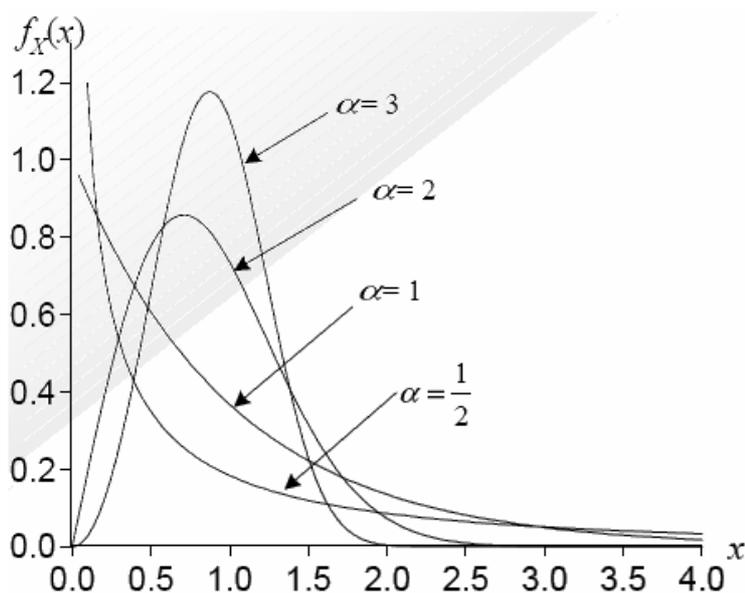


Figura 4-16 – Variação da distribuição de probabilidade em função do valor de α [COTA, 2000]

Quando o parâmetro de forma da distribuição é unitário, a distribuição de Weibull se transforma em uma distribuição exponencial. Conforme mostrado na figura 4.16, quanto maior o parâmetro de forma (α), mais estreita é a distribuição de probabilidade.

No caso particular do sistema em estudo, parâmetros de forma pequenos são indesejados, pois representam uma distribuição de tempos de residência com uma cauda extensa (regiões de baixa renovação da salmoura e, portanto, de forte estagnação), enquanto valores mais elevados deste parâmetro representam distribuições de concentração mais homogêneas.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados de acordo com a sistemática apresentada no capítulo anterior, ou seja:

- Primeira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Plano de Teste CI-01 com 4 pontos de amostragem;
- Segunda Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-02;
- Terceira Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-03;
- Quarta Avaliação do Sistema de Alimentação de Salmoura: Teste CI-04;
- Modelagem e simulação da fluidodinâmica do anólito, realizado em duas etapas, sendo a primeira para a determinação da configuração ótima da alimentação de salmoura (item 5.1) e a subsequente para verificação da eficácia da configuração escolhida em relação ao caso atual sob diferentes condições operacionais (item 5.2).

5.1 Resultados do Teste CI-01

A cada coleta de amostras da cela, foram registrados os dados gerais da Casa de Celas, conforme Tabela 5-1.

Apesar da carga típica daquela Casa de Celas ser próxima a 90kA, os valores oscilaram entre 60 e 73 kA, devido ao racionamento no fornecimento de energia pela CHESF, em consequência dos baixos níveis dos reservatórios das hidrelétricas naquele período (“Apagão” de 2001).

O nível inicial da cela é típico, embora tenha se elevado muito rapidamente no início de janeiro. O pH da salmoura, medido na entrada da Casa de Celas, varia de acordo com as características do seu sistema de controle, que é bastante irregular. Estas variações impactaram no pH medido na cela. A concentração da salmoura de alimentação da cela, por outro lado, apresentou um desvio de 1,6%, valor esperado, visto que ela é saturada pouco antes da entrada na cela.

Tabela 5-1 – Dados gerais da Casa de Cella 3, durante o teste CI-01

Dia	Nível cel, cm	Vazão, L/h	Carga, kA	pH alimentação	Conc. da salmoura, g/L	Conc. cáustica licor, g/L
04/12/2001	4	1.400	67	2,1	317	69,6
11/12/2001	4	1.350	66	4,0	317	72,0
18/12/2001	9	1.300	60	4,0	313	61,6
26/12/2001	9	1.100	70	1,4	315	92,0
15/01/2002	37	1.500	50	3,4	312	52,0
22/01/2002	44	1.500	73	4,6	317	-

Foram obtidos alguns perfis de concentração de cloreto de sódio no anólito, apresentados na Tabela 5-2, os quais se repetiram ao longo das coletas, exceto pelas duas últimas que não apresentaram o mesmo perfil de concentração do anólito como pode ser visto na Figura 5-1. O possível motivo para este fato seria o estado da cela teste pós-parada da **Casa 3**, quando a cela apresentou nível de hidrogênio alto, tendo sido tomadas as devidas providências para este fato (adição de amianto e posterior retirada de operação), possivelmente modificando a fluido dinâmica da cela.

Nota-se claramente que os pontos 1 e 3 têm menor concentração de cloreto de sódio, indicando um consumo relativo superior aos pontos 2 e 4 ou, sob a visão da fluidodinâmica, uma renovação local da salmoura menos efetiva que nos pontos 2 e 4.

Tabela 5-2 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-01

Dia	Pontos, pH				Pontos, conc. salmoura, g/L			
	1	2	3	4	1	2	3	4
04/12/2001	4,99	4,70	4,93	4,81	286,4	301,0	293,7	296,6
11/12/2001	5,01	5,26	5,17	5,04	292,3	306,9	295,2	302,5
18/12/2001	5,41	5,74	5,6	5,51	292,3	309,8	301,0	303,9
26/12/2001	4,99	5,28	4,95	4,98	280,6	299,6	289,3	289,3
15/01/2002	4,36	4,19	4,81	4,27	289,3	298,1	305,4	295,2
22/01/2002	5,06	5,04	5,04	5,15	280,6	280,6	284,9	307,0

Para um mesmo dia, a variação média das concentrações de salmoura (concentração máxima-concentração mínima) foi de 18 g/L.

Os perfis de pH, por outro lado, não apresentaram um comportamento que permitisse a análise direta. Conforme comentado anteriormente, a grande flutuação do pH da salmoura de alimentação dificulta a análise.

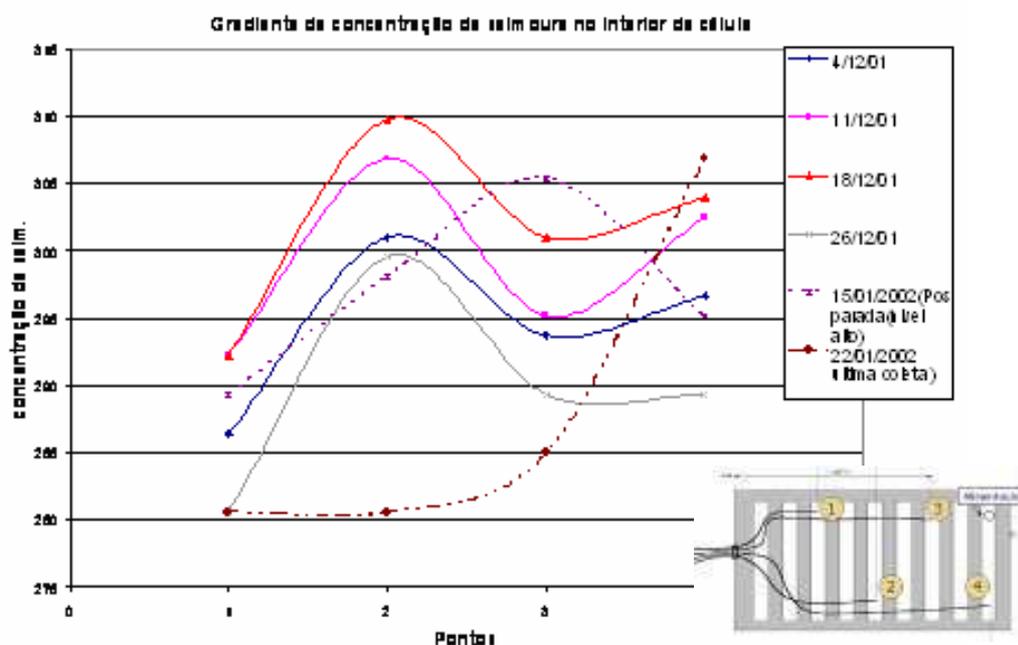


Figura 5-1 – Perfis de concentração ao longo da cela, no Teste CI-01. Apesar dos pontos serem independentes entre si, as linhas foram mantidas para facilitar a visualização das tendências.

A Figura 5-2 apresenta uma representação gráfica dos resultados obtidos, na forma de uma mapa onde a distribuição da concentração de cloreto de sódio é representado por uma graduação de cores.

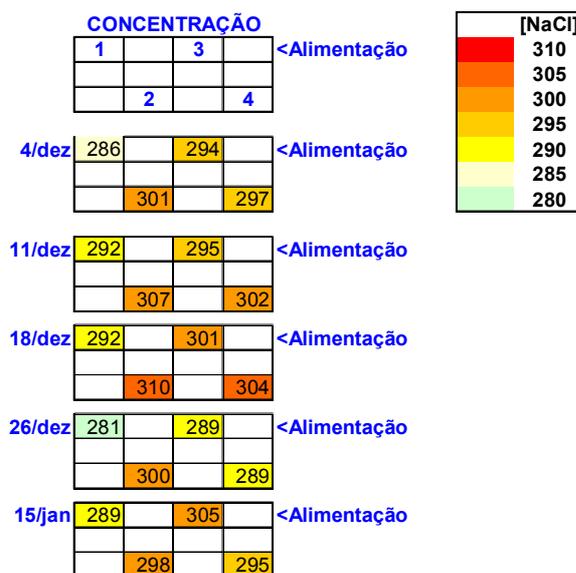


Figura 5-2 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-01.

5.2 Resultados do Teste CI-02

A cada coleta de amostras da cela CI-02, foram registrados os dados gerais da Casa de Celas, conforme Tabela 5-3.

A carga média, 72kA, se aproximou mais da carga de projeto (90kA), devido ao fim do período de racionamento de energia elétrica. O perfil de nível da cela foi típico. O pH da salmoura de alimentação varia de acordo com as características do seu sistema de controle, embora tenham sido encontrados valores extremamente altos (7,3) ou baixos (0,6), o que não é usual. A concentração da salmoura de alimentação da cela, por outro lado, apresentou um desvio maior que no teste 1, alcançando 4,5% de variação, mas manteve a média praticamente igual (313 g/L contra 315 g/L do CI-01).

Tabela 5-3 – Dados gerais da Casa de Cella 3, durante o teste CI-02

Dia	Nível cel, cm	Vazão, L/h	Carga, kA	pH alimentação	Concentração da alimentação, g/L	Concentração do licor, g/L
29/01/2002	5	1.150	88	3,8	318	120,0
06/02/2002	11	1.200	48	6,0	318	120,0
19/02/2002	40	1.200	98	4,1	315	128,8
26/02/2002	52	1.100	92	4,5	315	132,0
07/03/2002	50	900	52	4,1	314	-
12/03/2002	53	850	70	4,5	307	122,4
19/03/2002	54	850	70	4,7	309	-
03/04/2002	54	800	90	1,0	316	166,4
24/04/2002	35	500	40	7,3	312	120,0
08/05/2002	43	500	40	6,0	316	114,4
15/05/2002	54	900	80	0,6	305	144,8
22/05/2002	54	700	70	5,0	308	137,5
26/07/2002	54	900	93	6,5	318	184,0

Foram obtidos alguns perfis de concentração de cloreto de sódio no anólito, apresentados na Tabela 5-4.

A cela operou por **178 dias**, um tempo típico para este tipo de cela. Durante este período, houve uma tendência para aumento do nível e, conseqüentemente, da concentração de hidróxido de sódio no licor, pela redução na vazão. O aumento no nível do anólise é executado para se compensar a redução da percolação devido ao depósito de cálcio e magnésio no diafragma, na forma de hidróxidos, que gradualmente bloqueia o diafragma. A Figura 5-3 apresenta como variaram a concentração de soda cáustica no licor e o nível da cela ao longo do Teste CI-02. A linha pontilhada indica a data em que ocorreu uma parada na Casa de Celas 3, próximo ao dia 18/04/2002.

Tabela 5-4 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-02

Dia	Pontos, pH				Pontos, conc. salmoura, g/L				Conc. NaOH, g/L
	1	2	3	4	1	2	3	4	
29/01/2002	4,61	4,88	4,34	4,88	271,8	274,7	292,3	274,7	120,0
06/02/2002	4,86	5,04	4,94	5,05	265,8	276,1	276,1	279,0	120,0
19/02/2002	4,95	5,04	5,07	5,26	273,3	268,9	268,9	273,3	128,8
26/02/2002	5,03	5,04	5,03	5,04	264,3	267,3	265,8	273,2	132,0
07/03/2002	5,01	5,04	5,15	5,00	261,4	267,3	267,3	270,2	-
12/03/2002	5,12	5,14	5,04	5,35	263,0	264,5	266,0	271,8	122,4
19/03/2002	5,05	5,03	4,95	5,13	258,6	258,6	257,2	263,0	-
03/04/2002	5,28	5,38	5,30	5,39	261,6	263,0	261,6	263,0	166,4
24/04/2002	4,86	5,44	4,90	5,10	266,0	263,5	266,0	274,7	120,0
08/05/2002	5,30	5,65	5,05	4,88	259,3	267,4	263,0	274,7	114,4
15/05/2002	5,25	5,30	5,07	5,33	251,3	257,2	257,2	257,2	144,8
22/05/2002	5,07	5,11	5,15	5,19	248,4	251,3	251,3	254,3	137,5
26/07/2002	4,81	4,72	4,87	4,87	245,7	261,7	260,3	260,3	184,0

Conforme se pode observar na Figura 5-4, a concentração de cloreto de sódio no anólito sofre uma redução gradual em todos os pontos. Para ilustrar, foram indicadas as regressões lineares para os pontos 1 e 4, inferindo-se que:

- A média geral caiu de 273 g/L (nas 2 primeiras amostragens), para 254 g/L (nas 2 últimas amostragens);
- A regressão linear dos resultados dos pontos 1 e 4 são aproximadamente paralelas e mantêm entre si uma distância média equivalente a 8 g/L.

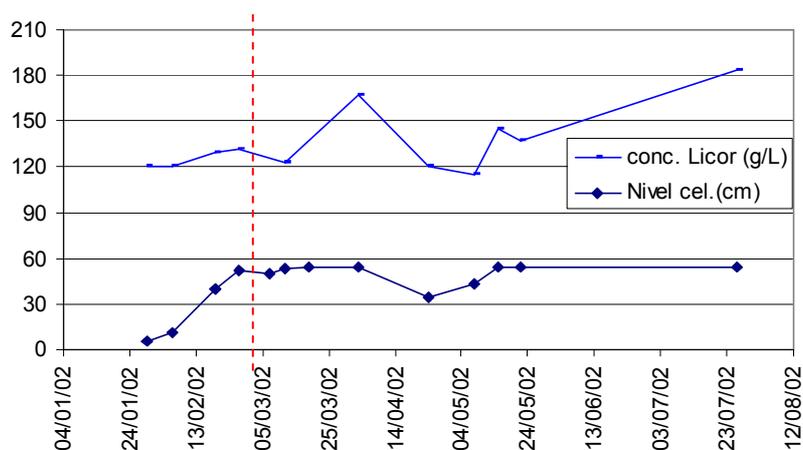


Figura 5-3 – Curvas de concentração de soda cáustica no licor e nível da cela ao longo do Teste CI-02.

Os pontos 2 e 3 tem médias e variâncias próximas. Esta queda na concentração média de cloreto de sódio é explicada pela menor vazão da cela e conseqüente aumento na concentração de hidróxido de sódio no licor de celas. Aparentemente, este fenômeno não ocorreu no teste CI-01 devido ao curto tempo de operação.

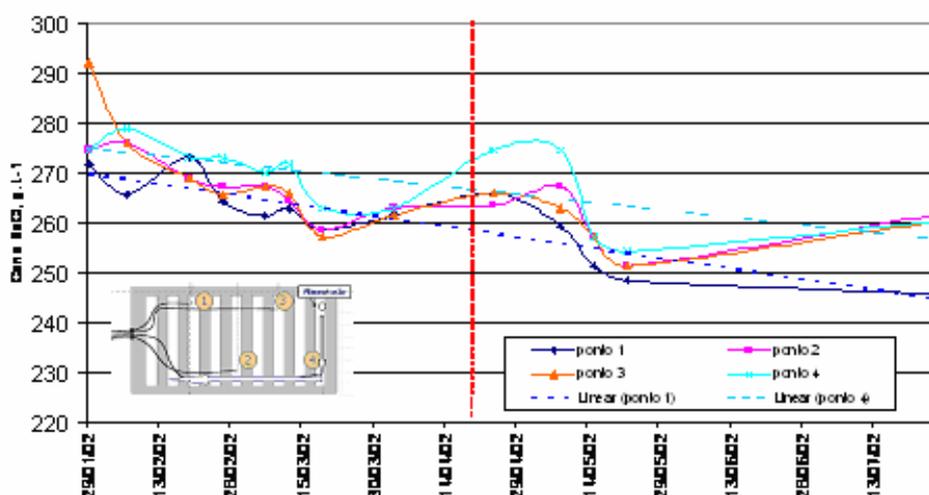


Figura 5-4 – Curvas de concentração de cloreto de sódio no anólito, longo do Teste CI-02.

Os pontos referentes aos últimos dados da cela-teste, indicam ainda uma convergência na concentração de NaCl para os pontos 2, 3 e 4 e uma redução mais acentuada na concentração do ponto 1. Os mapas simplificados apresentados na Figura 5-5 reforçam esta observação.

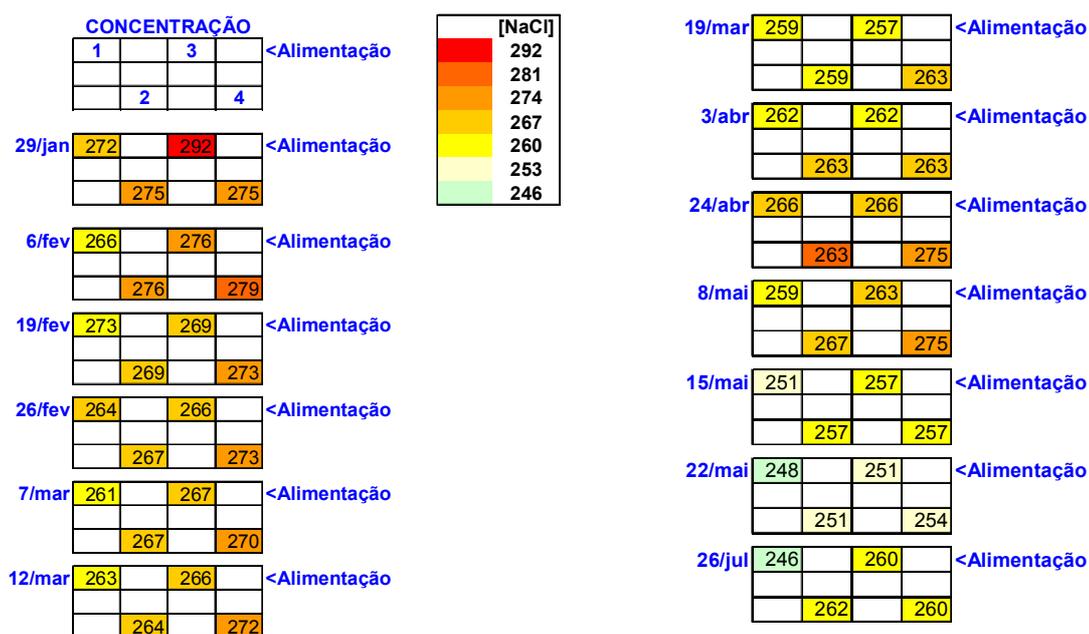


Figura 5-5 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-02.

As curvas de pH não acrescentam informações à análise do processo, pois, similarmente ao teste CI-01, apresentam grandes variações, tanto no pH da salmoura de alimentação, quanto no pH do anólito.

5.3 Resultados do Teste CI-03

O teste foi interrompido após **85 dias** de operação, devido aos seguintes problemas:

- Dificuldade em coletar amostras: devido ao diâmetro estreito dos tubos, foi necessário desenvolver um sistema de sucção para permitir a retirada de uma quantidade de amostra suficiente;
- Baixa vazão na coleta: mesmo após várias tentativas de aperfeiçoamento do sistema de sucção, a coleta de amostras despendia cerca de 3 horas, significando que, entre a primeira e a última coleta, a dinâmica da cela poderia ter sido alterada;
- Constantes entupimentos dos tubos: a presença de amianto ou de impurezas no anólito causou o bloqueio de vários tubos, em seqüência. Chegou-se a perder 30% deles.

Os dados obtidos são apresentados nas Tabelas 5-5 e 5-6.

Tabela 5-5 – Dados gerais da Casa de Cela 3, durante o teste CI-03

Dia	Nível cel, cm	Vazão, L/h	Carga, kA	pH alimentação	Concentração da alimentação, g/L	Concentração do licor, g/L
13/03/2003	10	900	80	5,0	315,0	128,8
20/03/2003	18	1.100	90	4,9	320,0	136,8
10/04/2003	26	1.100	90	5,0	319,0	136,0
17/04/2003	26	1.100	92	5,7	318,0	142,4
24/04/2003	33	1.200	92	4,9	319,0	136,6
06/05/2003	45	1.100	92	6,0	309,0	137,6
23/05/2003	34	1.000	86	5,0	324,0	132,8

Tabela 5-6 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-03

Dia	Pontos, conc. salmoura, g/L										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
13/03/2003	280,6	268,9	261,9	265,4	271,2	264,2	261,9	263,0	261,9	261,9	263,0
20/03/2003	280,6	267,7	267,7	266,5	273,6	268,9	265,4	265,4	266,4	264,2	264,2
10/04/2003	277,6	268,9	271,8	268,9	274,7	268,9	268,9	268,9	267,4	266,0	268,9
17/04/2003	271,9	269,5	269,5	269,5	271,9	269,5	269,5	270,7	270,7	267,2	269,5
24/04/2003	278,9	271,9	271,9	271,9	273,1	269,5	271,9	271,9	271,9	269,5	269,5
06/05/2003	278,9	271,9	257,8	268,9	262,5	262,5	262,5	262,5	262,5	261,3	261,3
23/05/2003	286,0	276,6	270,7	269,5	269,5	269,5	271,9	271,7	269,5	270,7	270,7

5.4 Resultados do Teste CI-04

Nesta etapa foi sistematizada a análise completa da célula, incluindo os dados de tensão da célula e concentração de cloreto de sódio e clorato de sódio no licor, para permitir a comparação entre elas. As Tabelas 5-7 e 5-8 apresentam os dados operacionais e as análises do produto final para cada cela.

Tabela 5-7 – Dados gerais da Casa de Cela Industrial 04-A

Dia	Carga, kA	pH aliment.	Conc. Salmoura, g/L	Vazão, L/h	Nível, cm	Tensão, V	Conc. NaOH, g/L	Conc. NaCl, g/L	Conc. NaClO ₃ , g/L
16/08/05	94	5,4	308,0	1.100	24	3,54	148,4	175,0	0,458
23/08/05	94	8,7	316,0	1.050	37	3,59	150,8	176,0	0,348
20/09/05	94	6,1	308,3	1.000	46	3,54	151,2	160,7	0,319
27/09/05	94	6,0	315,3	1.000	44	3,55	151,2	169,5	0,212
04/10/05	94	5,6	307,7	1.000	44	3,57	146,4	156,6	0,248
18/10/05	94	10,6	300,4	1.000	39	3,54	157,6	144,3	0,425
25/10/05	94	5,8	305,7	1.050	41	3,5	154,4	161,9	0,319
01/11/05	94	7,0	309,7	1.000	40	3,54	160,8	170,6	0,390
08/11/05	94	6,5	318,5	1.000	43	3,55	148,8	166,5	0,319
17/11/05	94	7,4	306,3	1.000	47	3,5	152,0	170,8	0,280
22/11/05	94	6,5	303,3	1.000	47	3,52	146,3	143,3	0,350
29/11/05	94	6,3	295,8	1.000	49	3,51	150,0	156,6	0,320

As condições operacionais foram bastante estáveis no período de análise. Um aprimoramento acrescentado nesta etapa foi a exigência de estabilidade nas condições da Casa de Celas de no mínimo 8 horas antes de se coletar as amostras.

Tabela 5-8 – Dados gerais da Casa de Cela Industrial 04-B

Dia	Carga, kA	pH aliment.	Conc. Salmoura, g/L	Vazão, L/h	Nível, cm	Tensão, V	Conc. NaOH, g/L	Conc. NaCl, g/L	Conc. NaClO ₃ , g/L
16/08/05	94	5,4	308,0	1.100	24	3,56	149,6	168,0	0,348
23/08/05	94	8,7	316,0	1.100	37	3,55	138,5	187,0	0,209
20/09/05	94	6,1	308,3	1.000	46	3,47	160,8	152,5	0,248
27/09/05	94	6,0	315,3	1.000	44	3,49	160,0	156,6	0,248
04/10/05	94	5,6	307,7	1.000	44	3,51	154,4	154,8	0,212
18/10/05	94	10,6	300,4	1.000	39	3,47	160,0	141,4	0,390
25/10/05	94	5,8	305,7	1.050	41	3,47	155,2	150,2	0,354
01/11/05	94	7,0	309,7	1.050	40	3,49	162,4	163,6	0,354
08/11/05	94	6,5	318,5	1.000	43	3,49	152,0	164,8	0,319
17/11/05	94	7,4	306,3	1.000	47	3,45	151,0	159,8	0,280
22/11/05	94	6,5	303,3	900	47	3,48	152,0	121,2	0,320
29/11/05	94	6,3	295,8	1.000	49	3,47	153,0	142,1	0,250

As Tabelas 5-9 e 5-10 apresentam os resultados analíticos das concentrações de cloreto de sódio nos pontos medidos.

Tabela 5-9 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-04 A

Dia	ponto A-1	ponto A-2	ponto A-3	ponto A-4	ponto A-5	ponto A-6
16/08/05	266,0	241,0	252,0	242,0	235,0	226,0
23/08/05	258,0	237,0	243,0	231,0	235,0	220,0
20/09/05	247,8	230,8	234,9	232,6	233,8	234,3
27/09/05	247,8	241,3	243,1	237,3	236,7	241,9
04/10/05	246,0	228,5	232,6	226,2	227,9	228,5
18/10/05	242,5	221,5	224,4	219,7	219,7	228,5
25/10/05	244,3	232,0	233,2	233,2	232,6	235,5
01/11/05	240,8	240,2	243,1	250,1	240,2	239,0
08/11/05	247,7	245,4	244,3	242,5	241,9	255,4
17/11/05	259,0	245,2	242,5	225,9	256,3	239,7
22/11/05	256,3	237,0	225,9	242,5	239,7	228,7
29/11/05	226,2	229,0	243,6	240,7	243,9	237,8

Uma avaliação dos dados comparativos entre as células mostra que:

- Para mesmos dias (mesmas condições operacionais) a variação média da concentração de cloreto de sódio na cela CI-04A foi de 22 g/L e a máxima 40 g/L. Para a CI-04B os valores são de 8,62 e 17 g/L.
- As médias das concentrações são próximas a 235 g/L em ambas, não sendo muito diferentes ao longo dos dias em operação.
- O desvio padrão diário médio foi de 8,1 para a CI-04A e 3,8 para a CI-04B.

Tabela 5-10 – Resultados das análises realizadas durante o teste CI-04 B

Dia	ponto B-1	ponto B-2	Ponto B-3	ponto B-4	ponto B-5	ponto B-6
16/08/05	231,0	232,0	235,0	233,0	234,0	237,0
23/08/05	233,0	236,0	234,0	229,0	234,0	237,0
20/09/05	231,4	233,8	233,8	232,6	231,4	232,0
27/09/05	234,9	236,1	238,4	233,2	234,9	232,6
04/10/05	223,2	225,6	226,7	224,4	226,7	227,9
18/10/05	217,4	216,8	218,0	210,4	216,8	231,4
25/10/05	232,0	233,2	232,6	237,3	232,6	242,5
01/11/05	251,3	240,2	244,3	238,4	240,2	251,3
08/11/05	236,7	239,0	240,2	237,3	242,5	239,6
17/11/05	231,5	228,7	217,7	228,7	223,2	217,7
22/11/05	237,0	231,5	237,0	228,7	231,5	220,4
29/11/05	243,6	237,8	234,9	234,1	233,9	237,8

A Figura 5-6 traz os mapas com a distribuição das concentrações de cloreto de sódio ao longo dos dias de operação.



Figura 5-6 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-03.

Os dados coletados referem-se até o 105º dia de operação, embora, a célula ainda estivesse em operação nos meses de dezembro/2005 e janeiro/2006, data da conclusão deste trabalho.

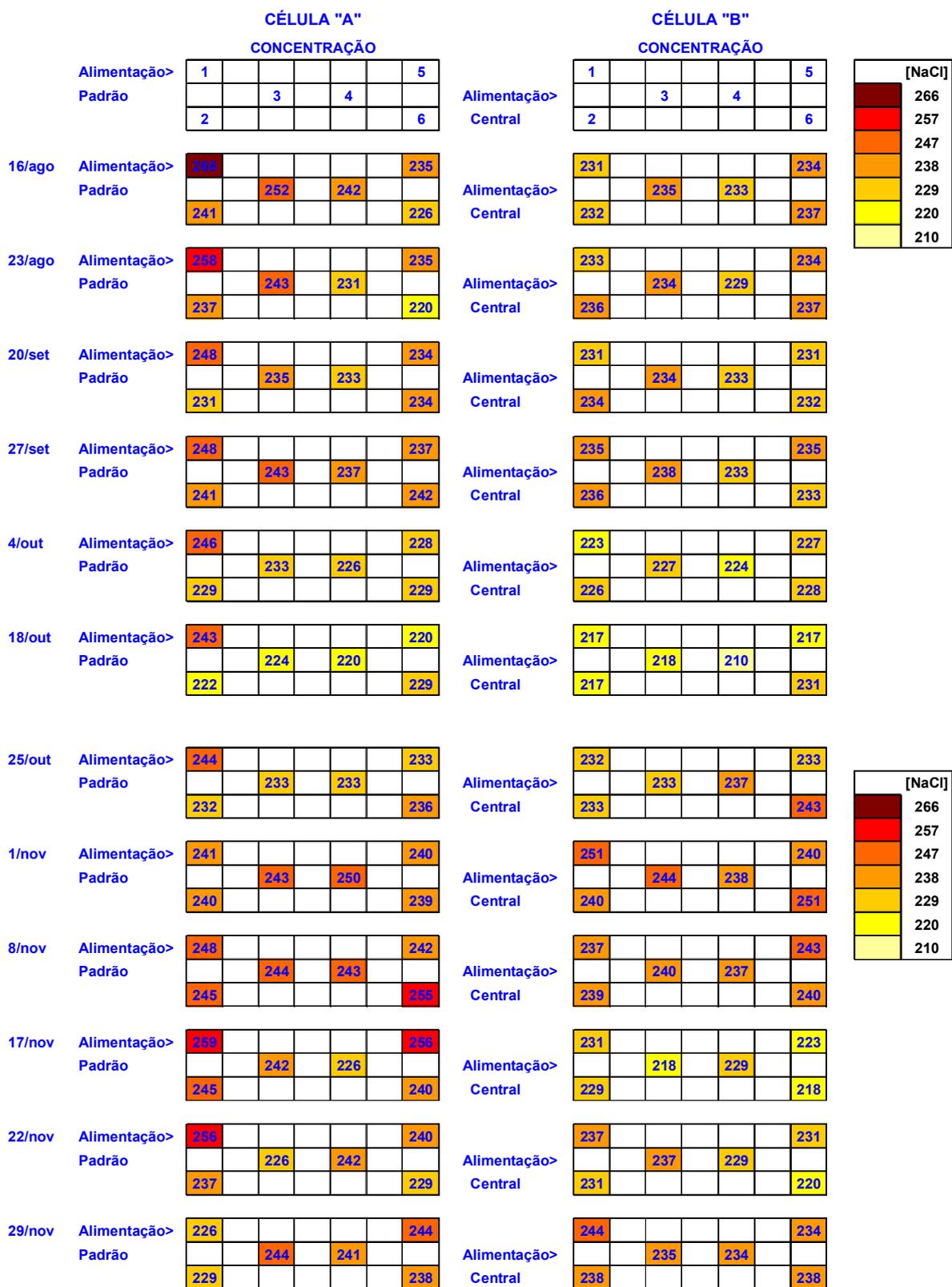


Figura 5-7 – Mapas simplificados dos perfis de concentração de NaCl ao longo da cela, no Teste CI-04.

5.1 Simulações fluidodinâmicas - configuração da alimentação

5.1.1 Estudo de Caso 1

De modo a determinar a configuração ótima da alimentação de salmoura, foram realizadas simulações na condição atual e com diferentes alternativas de modo a se obter o perfil de tempo de residência o mais homogêneo possível.

Para este estudo, foi considerado um único conjunto de condições operacionais de modo a permitir uma comparação efetiva entre os resultados. Estas condições foram selecionadas com base em valores médios característicos da operação normal das células eletrolíticas.

5.1.2 Restrições ao estudo

Para a definição dos cenários analisados foram consideradas tanto as restrições geométricas impostas pelos catodos e anodos como as impostas pela tampa da célula eletrolítica. Estas restrições foram levantadas baseadas nos desenhos das células, fotos e inspeção em campo, algumas das quais estão apresentadas na Figura 5-1.



Figura 5-8 – Restrições geométricas dos anodos e catodos.

Além destas restrições geométricas a entrada da salmoura nas células deve ser realizada paralela aos anodos de forma a evitar um fluxo diretamente incidente sobre o conjunto anodo-catodo, o que poderia gerar um maior desgaste destes componentes.

5.1.3 Folhas de dados de simulação

A seguir são apresentados os resultados simplificados das simulações fluidodinâmicas do caso atual e mais sete alternativas de alimentação analisadas, representando tentativas de otimização da fluidodinâmica da célula.

No cabeçalho de cada folha são informados:

- Número de bastões de alimentação;
- Vazão de Salmoura;
- Concentração da Salmoura.

Dois figuras são apresentadas. A primeira, similar à Figura 5-8, representa a distribuição dos valores de tempo de residência, simulados pelo PHOENICS®. O quadro à esquerda (A) apresenta a legenda de cores para valores de tempo de residência, cuja escala varia de 0 a 600 segundos. No quadro à direita, são representadas as barreiras físicas que se opõem ao fluxo (B – compartimentos catódicos; C – base dos anodos) e a posição do(s) alimentador(es) (D), com a direção do fluxo duplo.

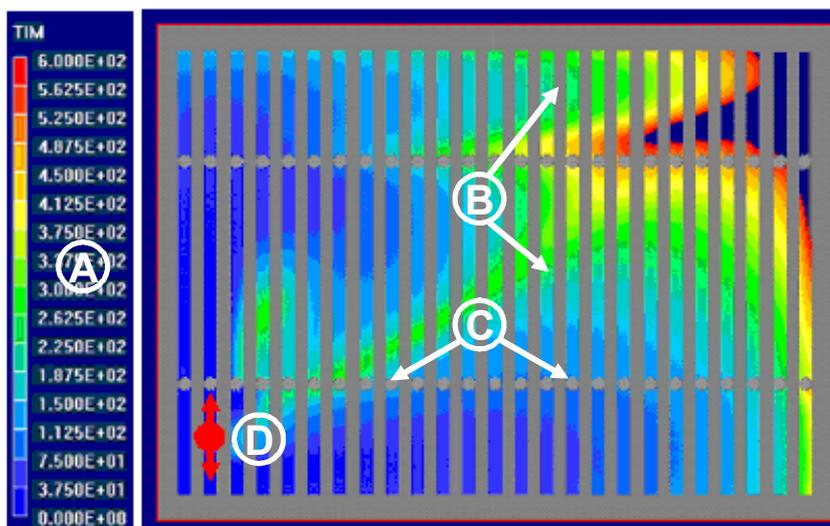


Figura 5-9 – Exemplo de perfil simulado para o tempo de residência.

As cores mais escuras (próximas ao preto) que aparecem em algumas das figuras significam valores de tempo de residência acima da escala: apesar do programa permitir atenuar este tipo de distorção, alterando-se a escala, neste trabalho foi adotada uma escala fixa para todas as configurações, para permitir uma comparação direta. A redução ou desaparecimento das regiões enegrecidas significa uma melhor distribuição (mais estreita) dos tempos de residência.

A segunda figura apresentada é similar à Figura 5-9. Nesta, é representada a distribuição das frequências de ocorrência dos tempos de residência, na forma de um gráfico de barras. A linha cheia representa a distribuição de Weibull que melhor se adequa aos dados obtidos.

Nos quadros à direita são apresentados os principais dados estatísticos do conjunto (média, mediana, desvio padrão (D.P.) e valor máximo), os parâmetros de Weibull (α , β) e a correlação entre a distribuição ajustada e os dados reais (R^2).

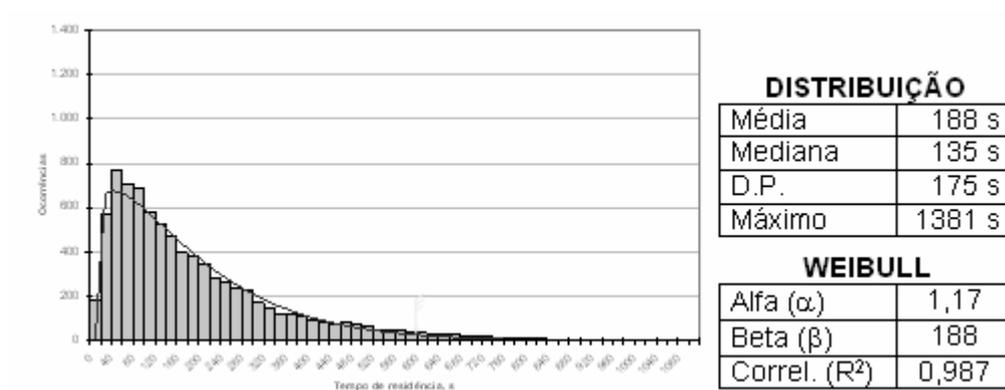


Figura 5-10 – Exemplo de perfil simulado para o tempo de residência

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso Atual
 Arquivos de simulação: RUN01_1A_IE_ATUAL.zip

Número de bastões de alimentação: 1 (um)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

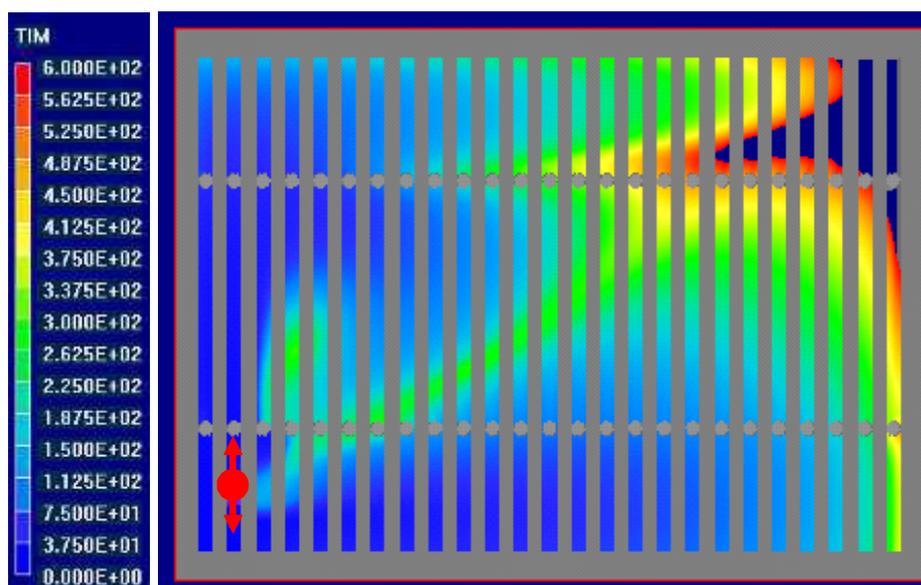
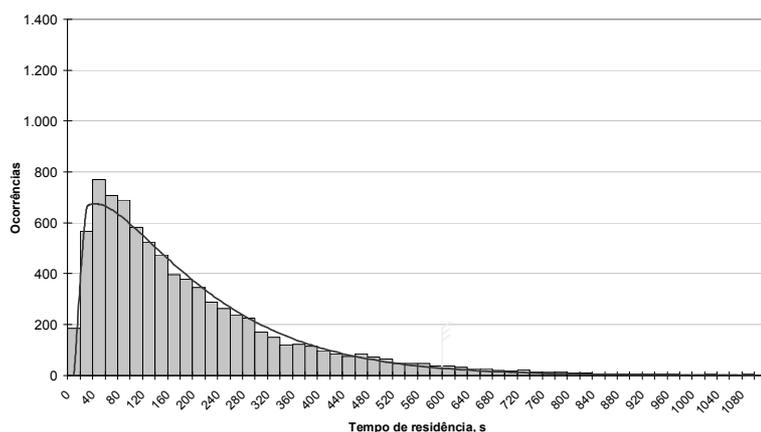


Figura 5-11 – Perfil do tempo de residência para caso atual (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	188 s
Mediana	135 s
D.P.	175 s
Máximo	1381 s

WEIBULL

Alfa (α)	1,17
Beta (β)	188
Correl. (R^2)	0,987

Figura 5-12 – Histograma do tempo de residência para o caso atual.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 1
 Arquivos de simulação: RUN02_1A_IM.zip

Número de bastões de alimentação: 1 (um)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

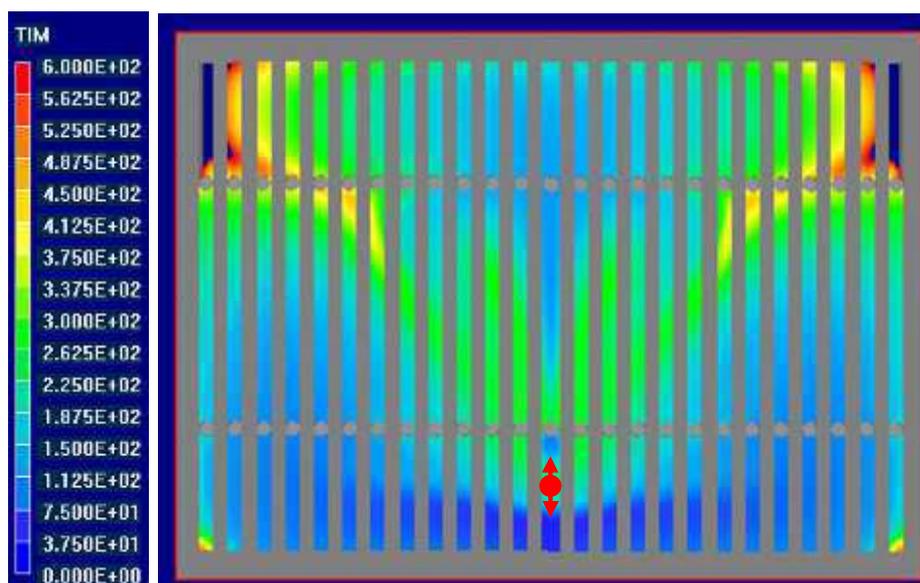


Figura 5-13 – Perfil do tempo de residência para caso 1 (0 a 600s).

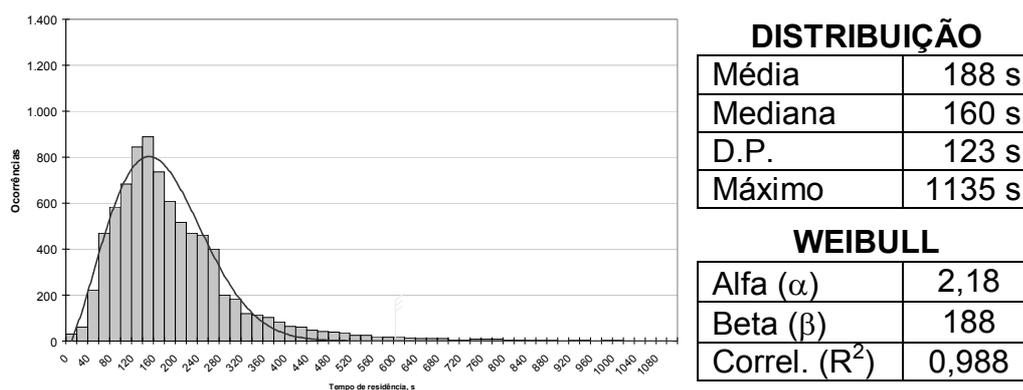


Figura 5-14 – Histograma do tempo de residência para o caso 1.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 2
 Arquivos de simulação: RUN03_1A_ME.zip

Número de bastões de alimentação: 1 (um)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

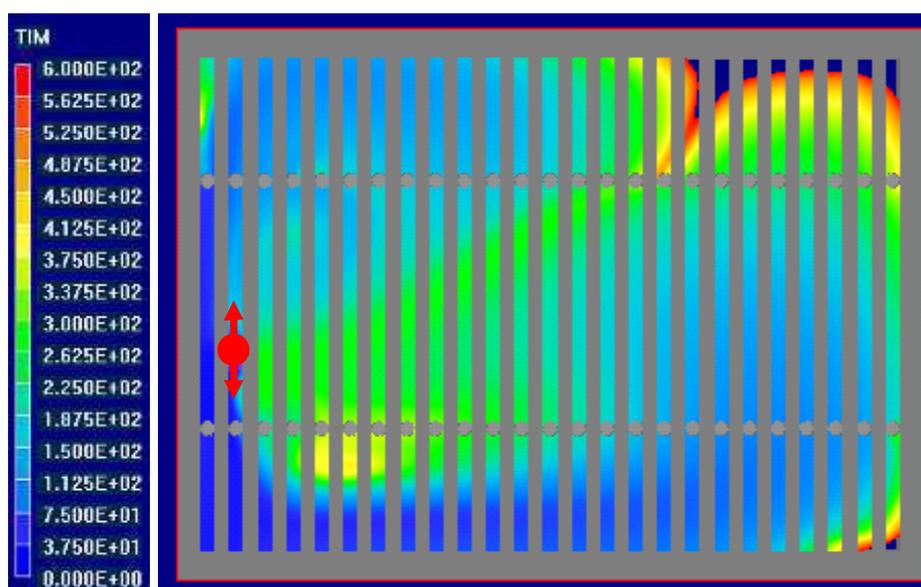
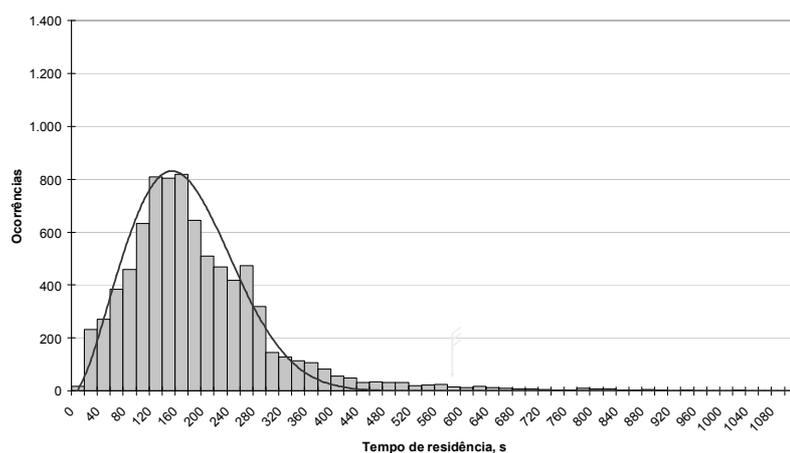


Figura 5-15 – Perfil do tempo de residência para caso 2 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	187 s
Mediana	163 s
D.P.	122 s
Máximo	1137 s

WEIBULL

Alfa (α)	2,28
Beta (β)	187
Correl. (R^2)	0,987

Figura 5-16 – Histograma do tempo de residência para o caso 2.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 3
 Arquivos de simulação: RUN04_1A_MM.zip

Número de bastões de alimentação: 1 (um)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

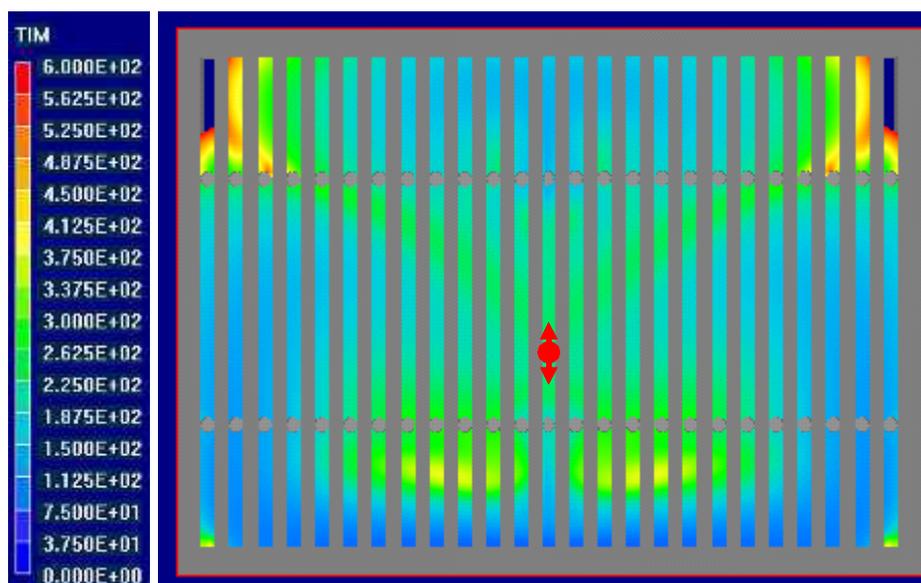
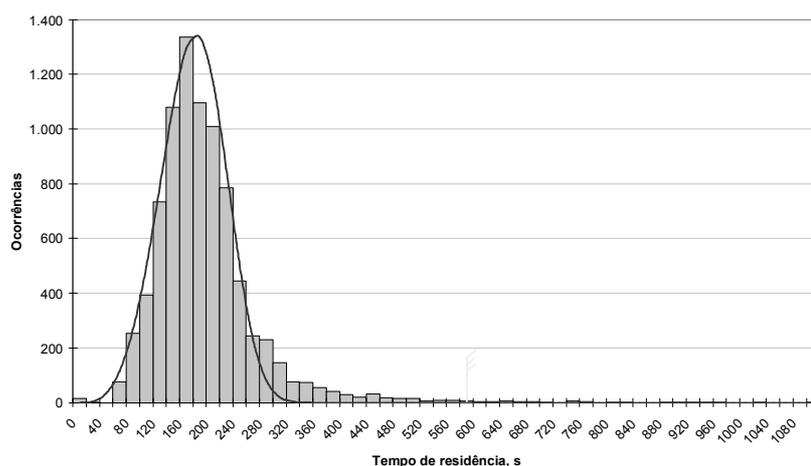


Figura 5-17 – Perfil do tempo de residência para caso 3 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	187 s
Mediana	174 s
D.P.	79 s
Máximo	1109 s

WEIBULL

Alfa (α)	4,00
Beta (β)	187
Correl. (R^2)	0,991

Figura 5-18 – Histograma do tempo de residência para o caso 3.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 4
 Arquivos de simulação: RUN05_2A_IESD.zip

Número de bastões de alimentação: 2 (dois)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

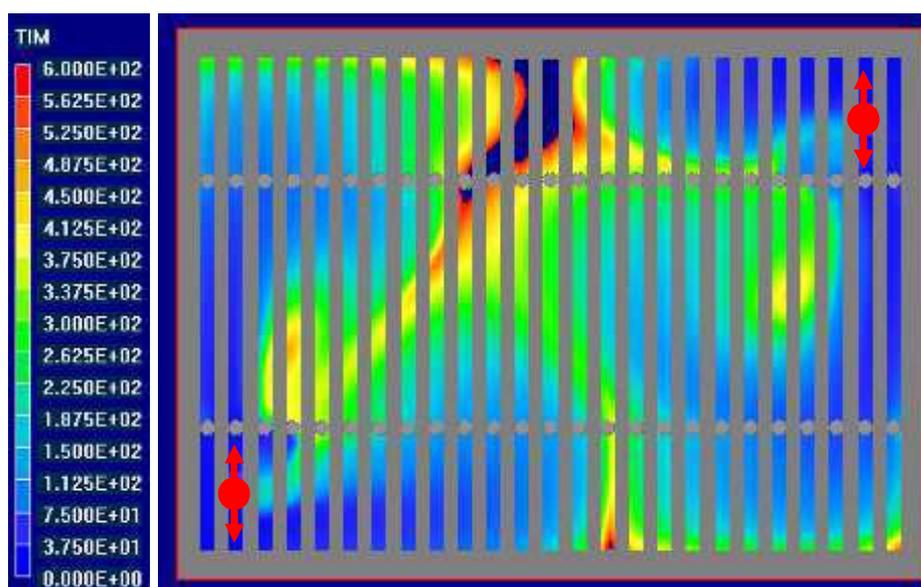
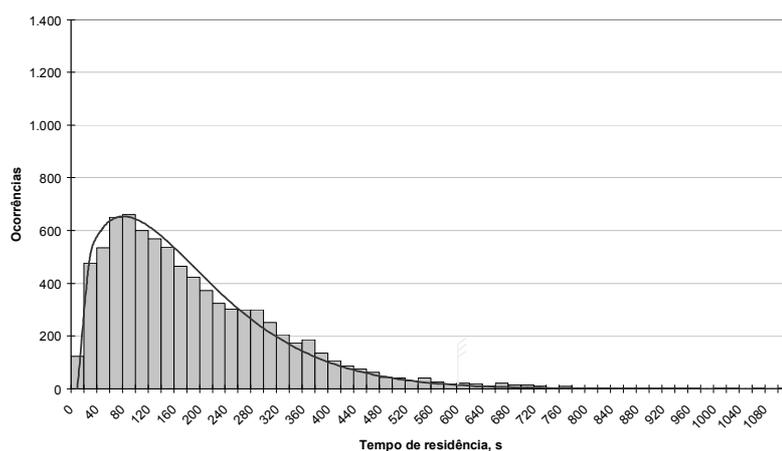


Figura 5-19 – Perfil do tempo de residência para caso 4 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	186 s
Mediana	150 s
D.P.	146 s
Máximo	1281 s

WEIBULL

Alfa (α)	1,37
Beta (β)	186
Correl. (R^2)	0,993

Figura 5-20 – Histograma do tempo de residência para o caso 4.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 5
 Arquivos de simulação: RUN06_2A_MEMD.zip

Número de bastões de alimentação: 2 (dois)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

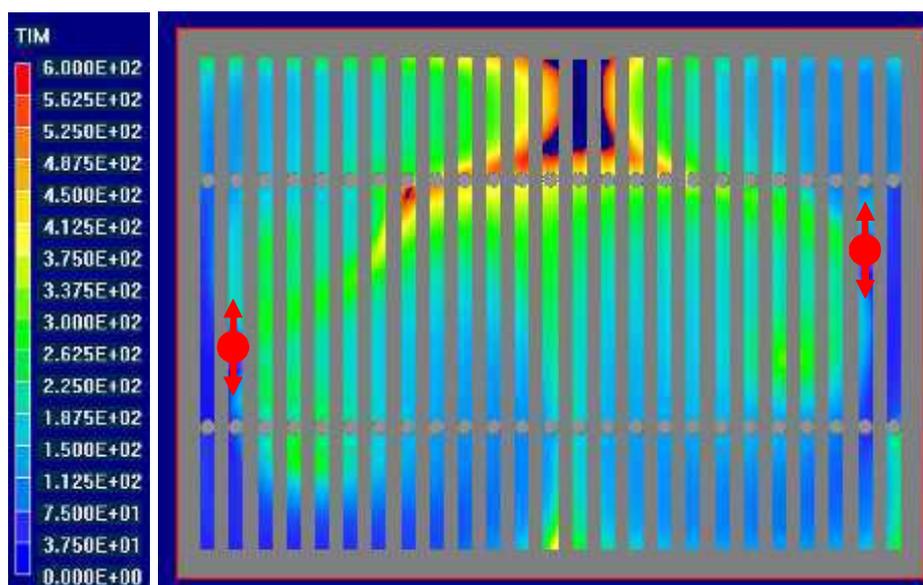
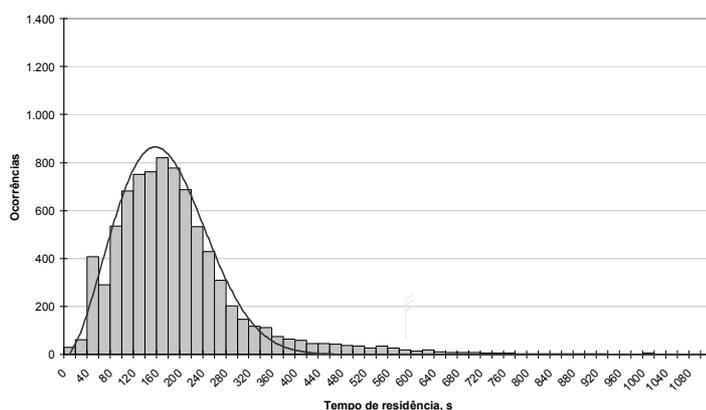


Figura 5-21 – Perfil do tempo de residência para caso 5 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	186 s
Mediana	165 s
D.P.	120 s
Máximo	1157 s

WEIBULL

Alfa (α)	2,39
Beta (β)	186
Correl. (R^2)	0,991

Figura 5-22 – Histograma do tempo de residência para o caso 5.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 6
 Arquivos de simulação: RUN07_2A_IESE.zip

Número de bastões de alimentação: 2 (dois)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

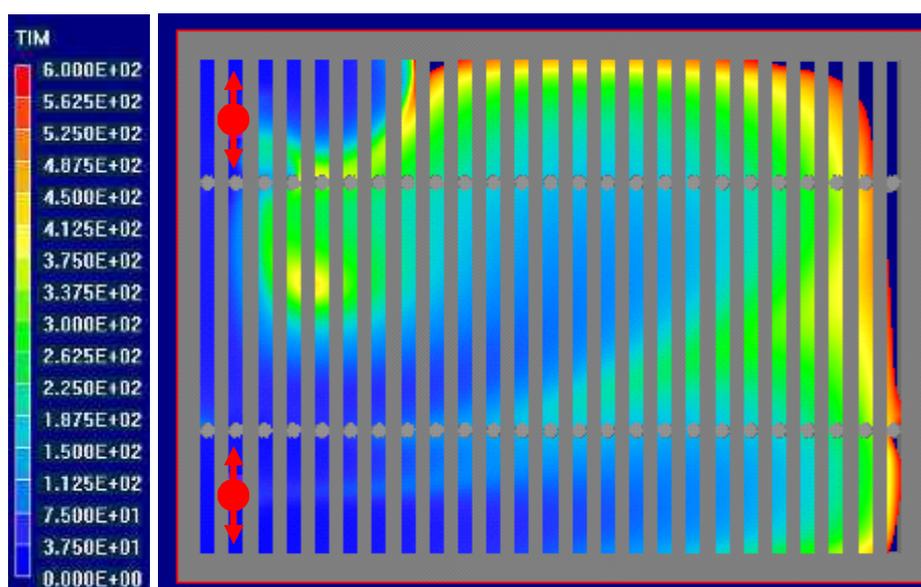
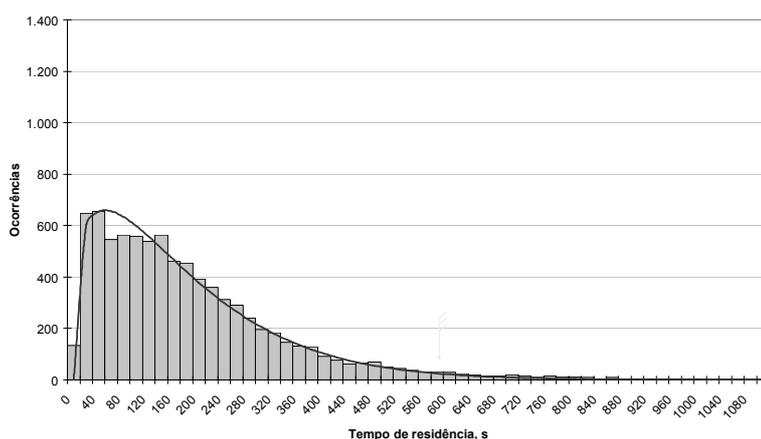


Figura 5-23 – Perfil do tempo de residência para caso 6 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	187 s
Mediana	148 s
D.P.	159 s
Máximo	1465 s

WEIBULL

Alfa (α)	1,24
Beta (β)	187
Correl. (R^2)	0,992

Figura 5-24 – Histograma do tempo de residência para o caso 6.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação: Caso 7
 Arquivos de simulação: RUN08_2A_IEMM.zip

Número de bastões de alimentação: 2 (dois)
 Vazão de Salmoura: 1.500 L/h
 Concentração da Salmoura: 315 g/L

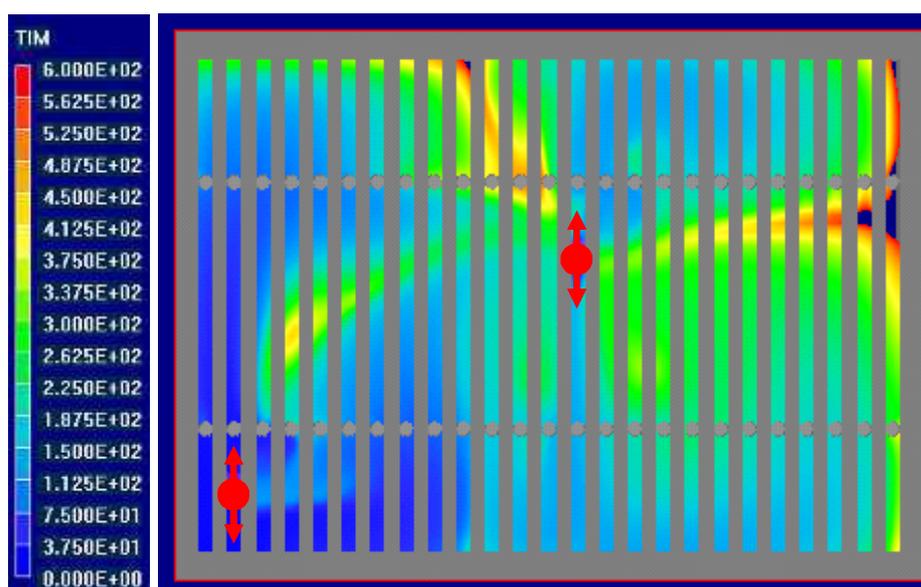
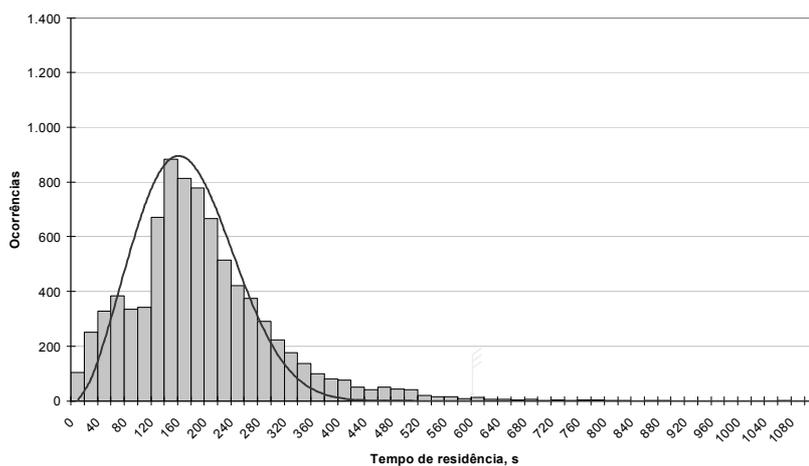


Figura 5-25 – Perfil do tempo de residência para caso 7 (0 a 600s).



DISTRIBUIÇÃO

Média	186 s
Mediana	171 s
D.P.	109 s
Máximo	1053 s

WEIBULL

Alfa (α)	2,49
Beta (β)	187
Correl. (R^2)	0,968

Figura 5-26 – Histograma do tempo de residência para o caso 7.

5.1.4 Análise dos resultados

Conforme observado na Tabela 5-1, dentre as alternativas analisadas, a configuração atual foi a que apresentou o menor coeficiente de forma da equação de Weibull (parâmetro α), se aproximando de uma distribuição exponencial. Em vista disto, o desvio padrão deste caso foi o mais elevado com regiões no interior da célula com taxas de renovação de salmoura bastante distintas.

Tabela 5-11 – Quadro resumo da análise estatística dos resultados (caso atual e melhor alternativa em destaque).

	Atual	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Caso 7
Média	188	188	187	187	186	186	187	186
Mediana	135	160	163	174	150	165	148	171
D.P.	175	123	122	79	146	120	159	109
Máximo	1.381	1.135	1.137	1.109	1.281	1.157	1.465	1.053
Alfa (α)	1,17	2,18	2,28	4,00	1,37	2,39	1,24	2,49
Beta (β)	188	188	187	187	186	186	187	186
Correl. (R^2)	0,987	0,988	0,987	0,991	0,993	0,991	0,992	0,968

Já a terceira alternativa analisada (alimentador na região central da célula) foi o que apresentou o melhor resultado, com uma distribuição compacta, sem grandes discrepâncias entre as taxas de renovação de salmoura ao longo da célula, conforme ratificado na Figura 5-18, na qual, as curvas de densidade de probabilidade são notadamente mais concentradas para o caso 3.

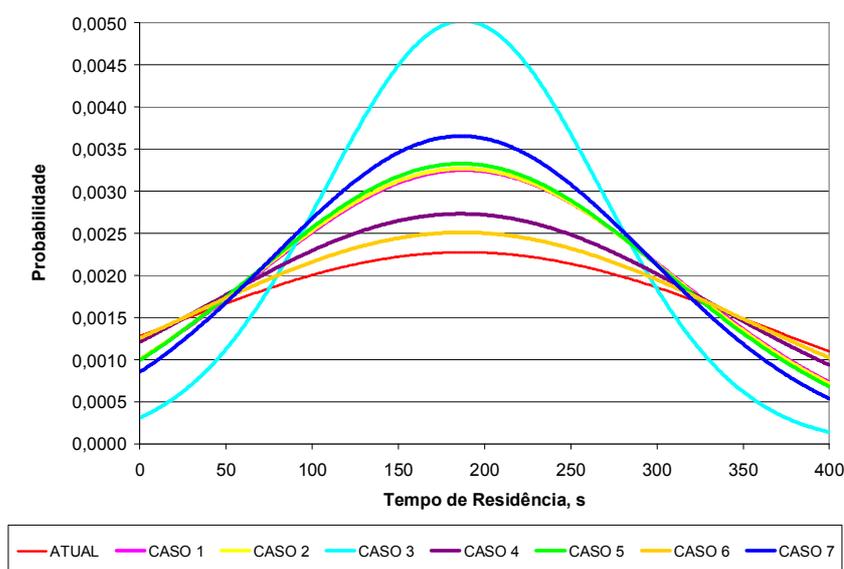


Figura 5-27 – Aproximação normal das curvas de densidade.

5.2 Simulações fluidodinâmicas - variação das condições operacionais

5.2.1 Estudo de Caso 2

De modo a validar a eficácia da nova configuração da alimentação de Salmoura, foram realizadas simulações comparativas entre o caso atual e a alternativa proposta, considerando diferentes vazões de Salmoura, dentro da faixa de operação das células.

Para este estudo, não foram considerados os efeitos de envelhecimento da célula uma vez que um aumento na perda de carga do diafragma tenderia a propiciar uma melhor circulação no interior das células. É recomendado, contudo, que em seguida a este trabalho, sejam analisados alguns casos variando-se esta perda de carga, de modo a corroborar ainda mais a alternativa proposta.

5.2.2 Restrições ao estudo

Conforme levantado com a equipe operacional da BRASKEM S.A., os limites operacionais de alimentação das células eletrolíticas variam entre 200 L/h e 2500 L/h. Para esta análise foram considerados cinco pontos eqüidistantes, incluindo estes limites, de forma a se traçar uma curva de tendência para cada um dos casos.

5.2.3 Folhas de dados de simulação

A seguir são apresentados os resultados simplificados das dez simulações fluidodinâmicas realizadas.

De forma a propiciar uma melhor comparação dos dois casos, os resultados com uma mesma vazão de alimentação para o caso atual e para a alternativa proposta são apresentados numa mesma folha de dados.

No cabeçalho das folhas de dados, além de um resumo das condições operacionais, são fornecidos os nomes dos arquivos contendo as configurações e resultados de cada uma das simulações, caso se deseje uma análise mais completa.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação:	Atual vs. Proposto - 200 L/h
Arquivos de simulação:	RUN01_1A_IE_VAZ_200LPH.zip RUN06_1A_MM_VAZ_200LPH.zip
Vazão de Salmoura:	200 L/h
Concentração da Salmoura:	315 g/L

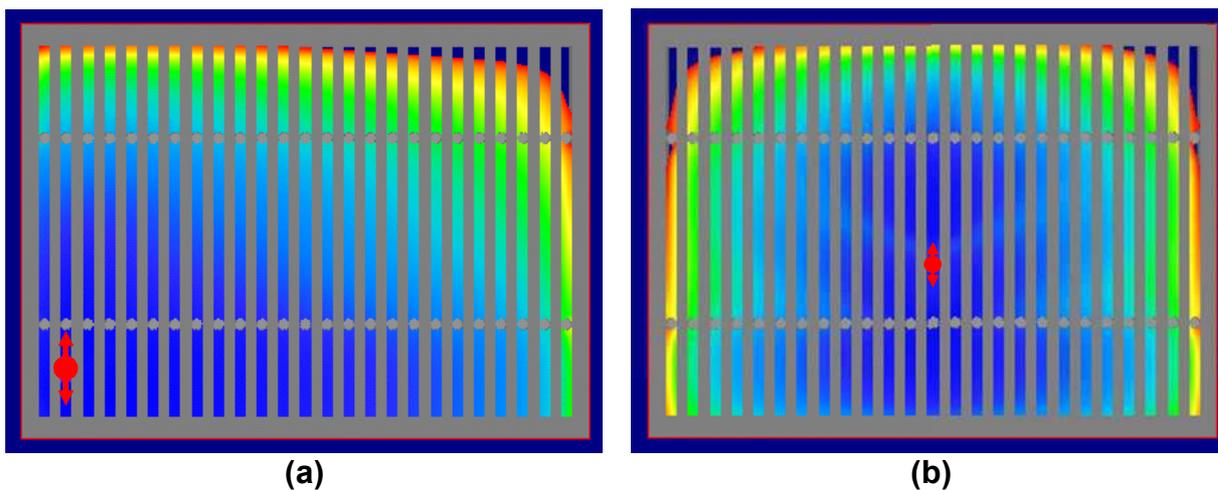


Figura 5-28 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 200 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 6000s).

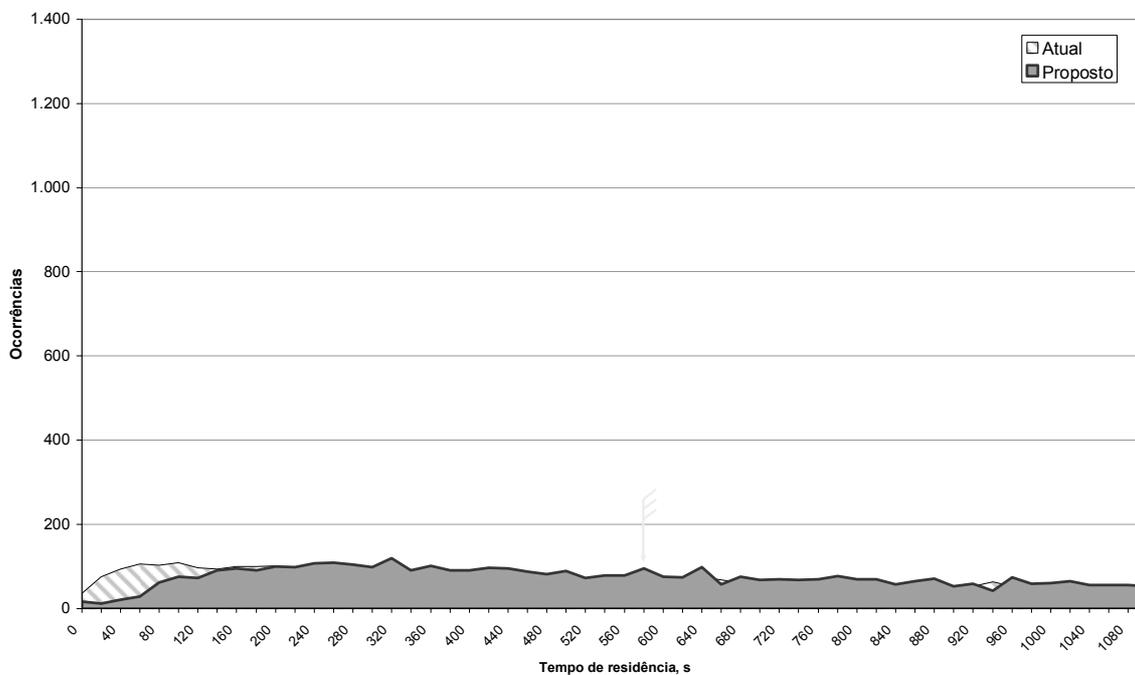


Figura 5-29 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 200 L/h.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação:	Atual vs. Proposto - 775 L/h
Arquivos de simulação:	RUN02_1A_IE_VAZ_775LPH.zip RUN07_1A_MM_VAZ_775LPH.zip
Vazão de Salmoura:	775 L/h
Concentração da Salmoura:	315 g/L

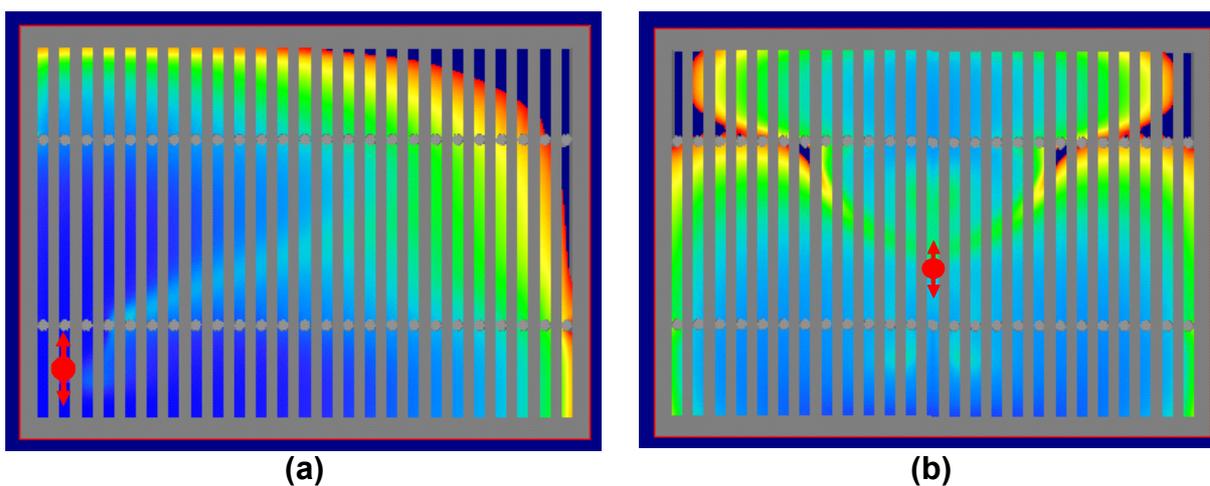


Figura 5-30 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 775 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 1200s).

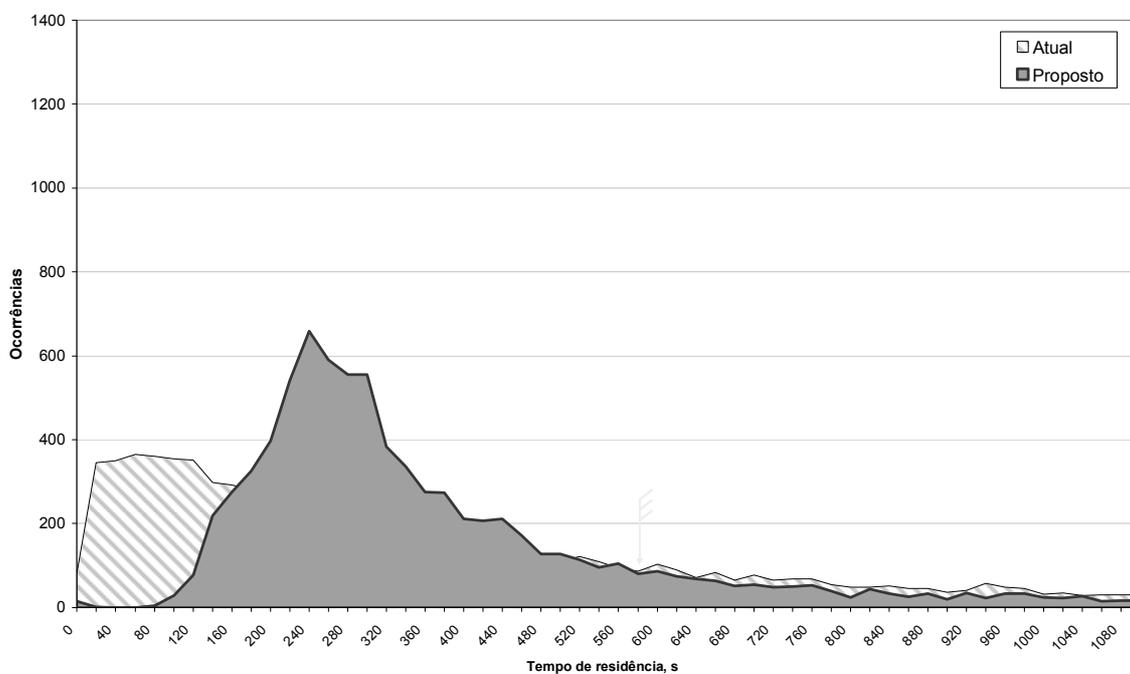


Figura 5-31 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 775 L/h.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação:	Atual vs. Proposto – 1.350 L/h
Arquivos de simulação:	RUN03_1A_IE_VAZ_1350LPH.zip RUN08_1A_MM_VAZ_1350LPH.zip

Vazão de Salmoura:	1.350 L/h
Concentração da Salmoura:	315 g/L

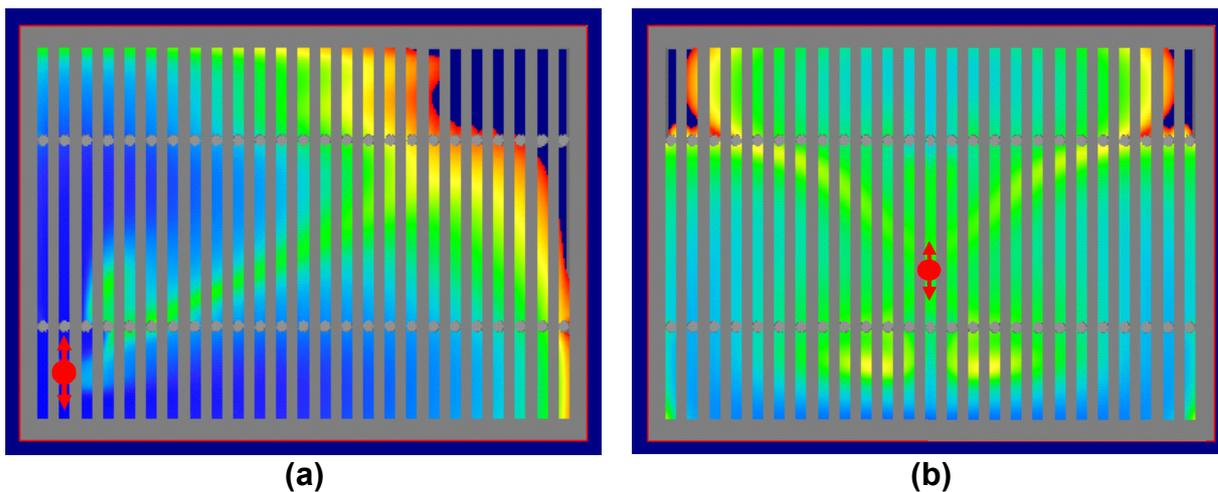


Figura 5-32 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 1350 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 600s).

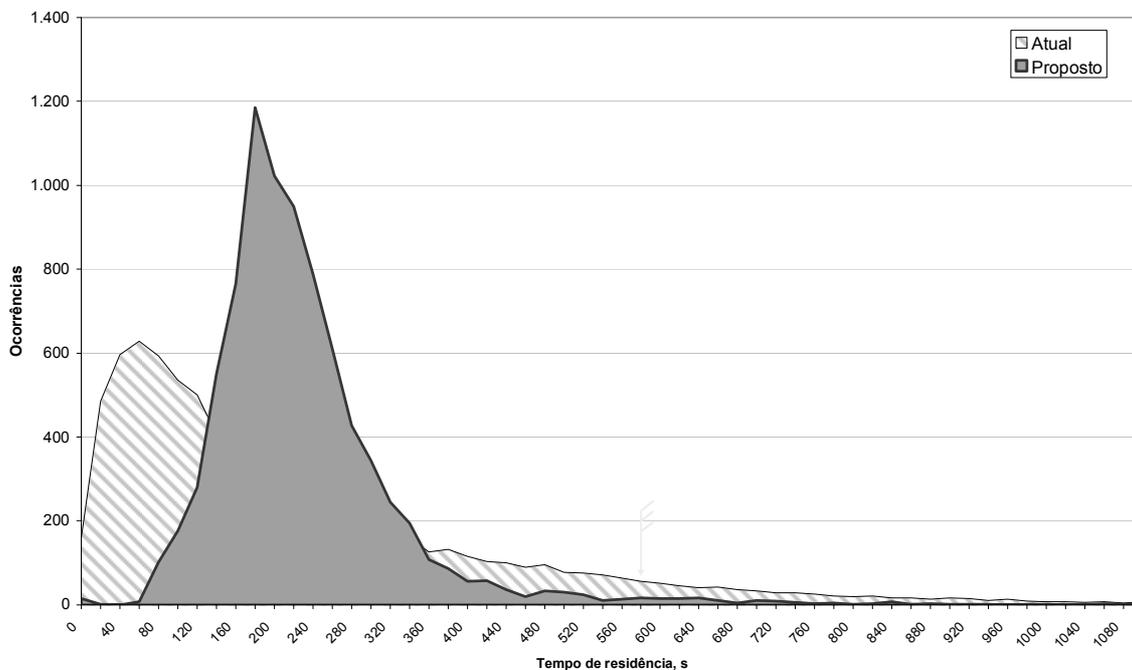


Figura 5-33 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 1.350 L/h.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação:	Atual vs. Proposto – 1.925 L/h
Arquivos de simulação:	RUN04_1A_IE_VAZ_1925LPH.zip RUN09_1A_MM_VAZ_1925LPH.zip

Vazão de Salmoura:	1.925 L/h
Concentração da Salmoura:	315 g/L

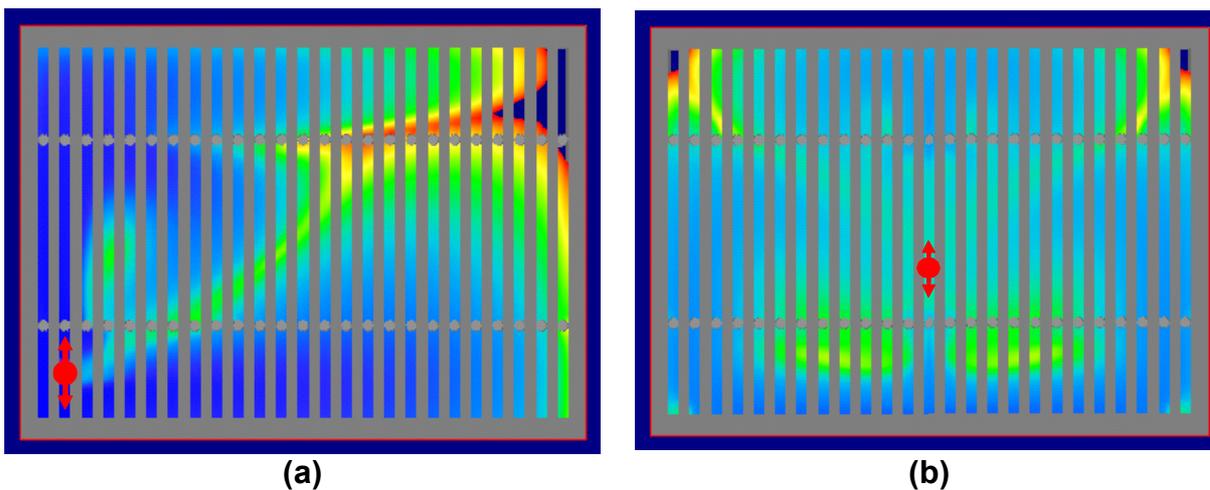


Figura 5-34 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 1925 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 600s).

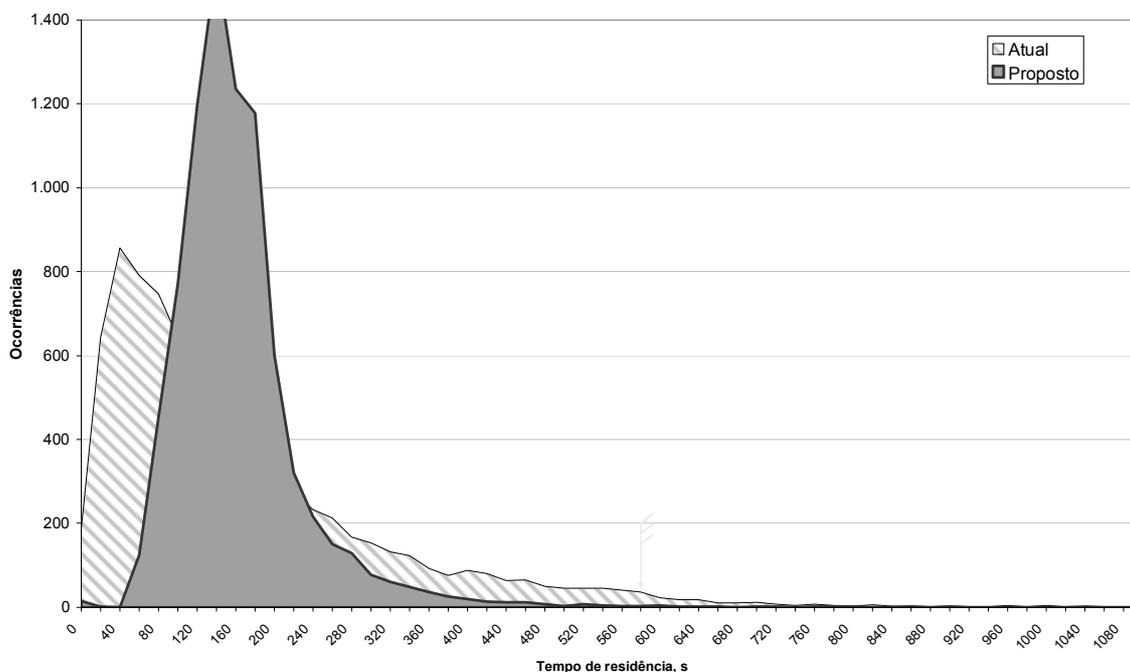


Figura 5-35 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 1.925 L/h.

Folha de Dados de Simulação

Nome da simulação:	Atual vs. Proposto – 2.500 L/h
Arquivos de simulação:	RUN05_1A_IE_VAZ_2500LPH.zip RUN10_1A_MM_VAZ_2500LPH.zip

Vazão de Salmoura:	2.500 L/h
Concentração da Salmoura:	315 g/L

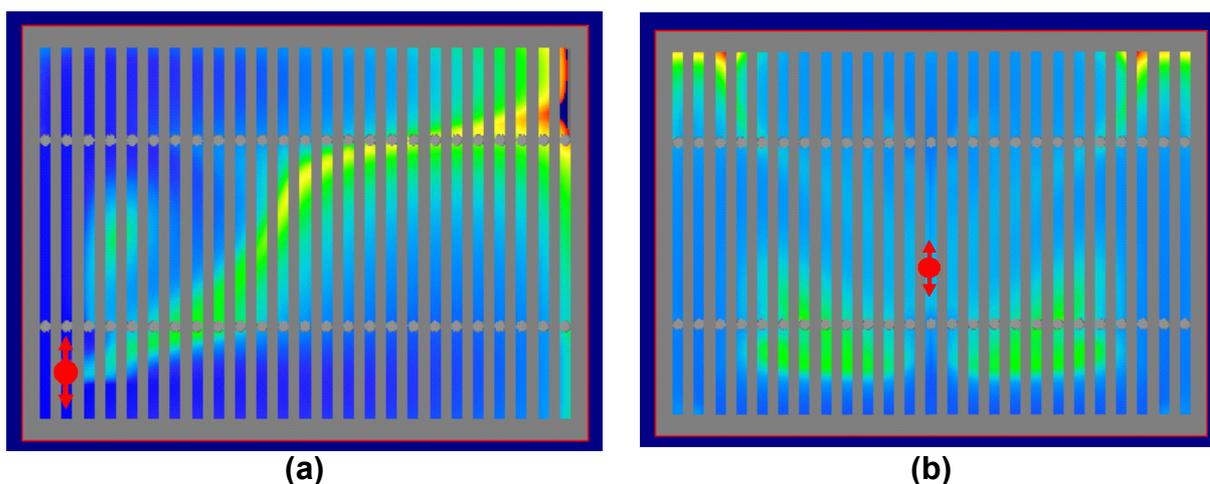


Figura 5-36 – Perfil do tempo de residência com alimentação de 2500 L/h para: (a) a configuração atual e (b) a configuração proposta (0 a 6000s).

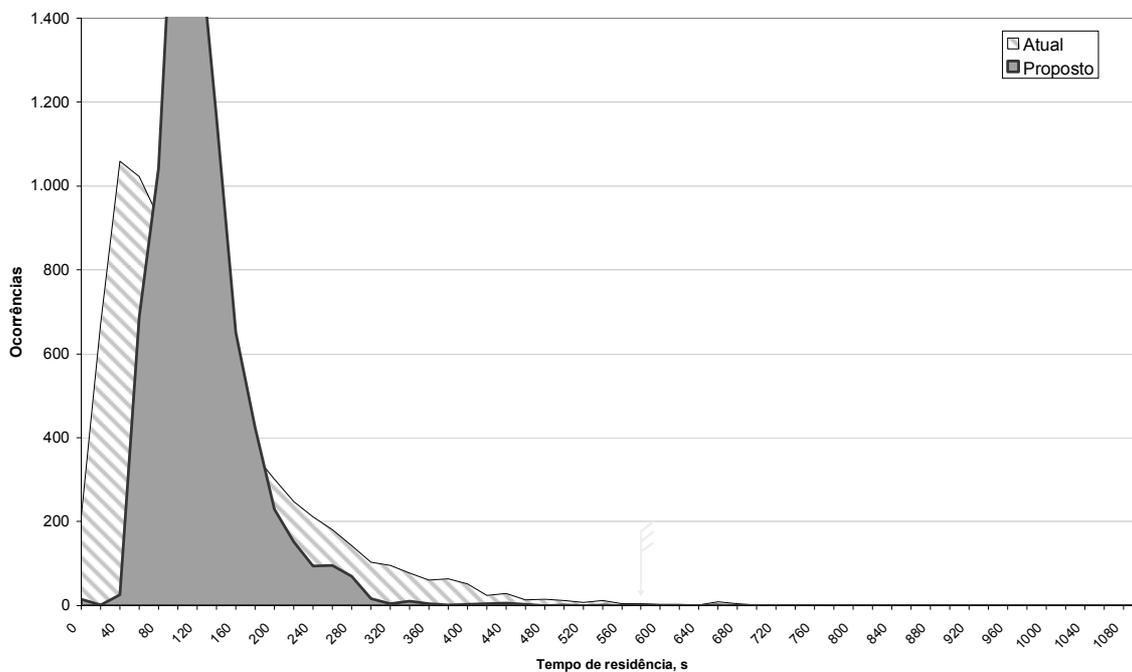


Figura 5-37 – Histogramas do tempo de residência com alimentação de 2.500 L/h.

5.2.4 Análise dos resultados

Conforme esperado, para todos os casos analisados, o desvio padrão para a alternativa proposta foi inferior ao desvio padrão (D.P) do caso atual, conforme mostrado na Figura 5-37.

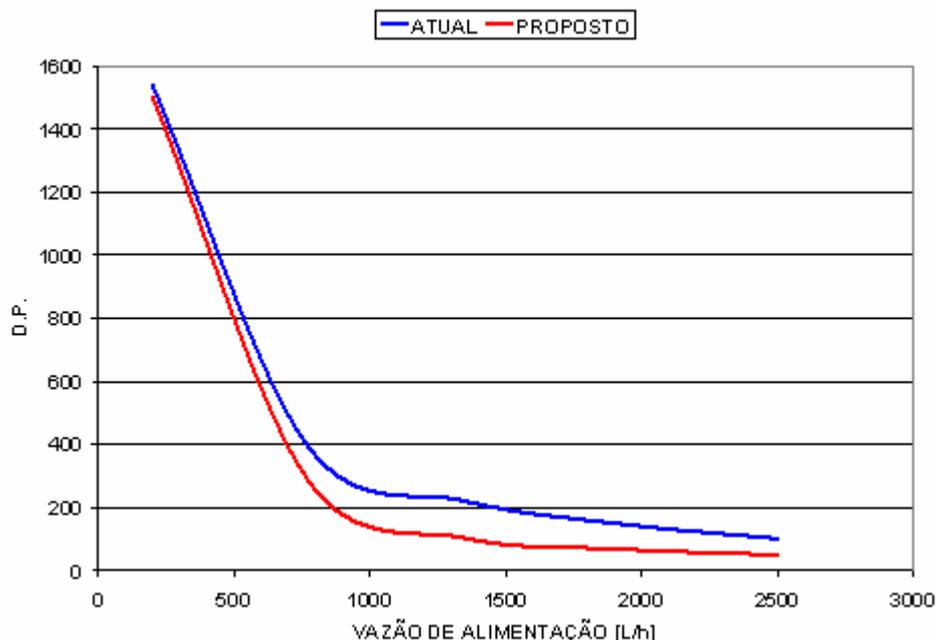


Figura 5-38 – Avaliação do desvio padrão do tempo de renovação de Salmoura.

Esta diferença é, contudo, reduzida para vazões de Salmoura inferiores a 1.000 L/h e que apresentam taxa de renovação de salmoura inadequada para ambos os casos. Sendo assim, é recomendada que a faixa operacional da alimentação de salmoura seja revista de forma a se evitar valores inferiores a este patamar.

Além do desvio padrão, foram verificados os efeitos sobre o parâmetro de forma da distribuição de Weibull, apresentados na Figura 5-38. Com estes, se constatou a existência de um ponto ótimo de operação em torno de 1.800 L/h, no qual a distribuição é a mais homogênea possível, para o conjunto de condições operacionais analisado. Infelizmente, este valor implica em condições operacionais pouco favoráveis, pois leva à diluição da concentração da soda cáustica no licor.

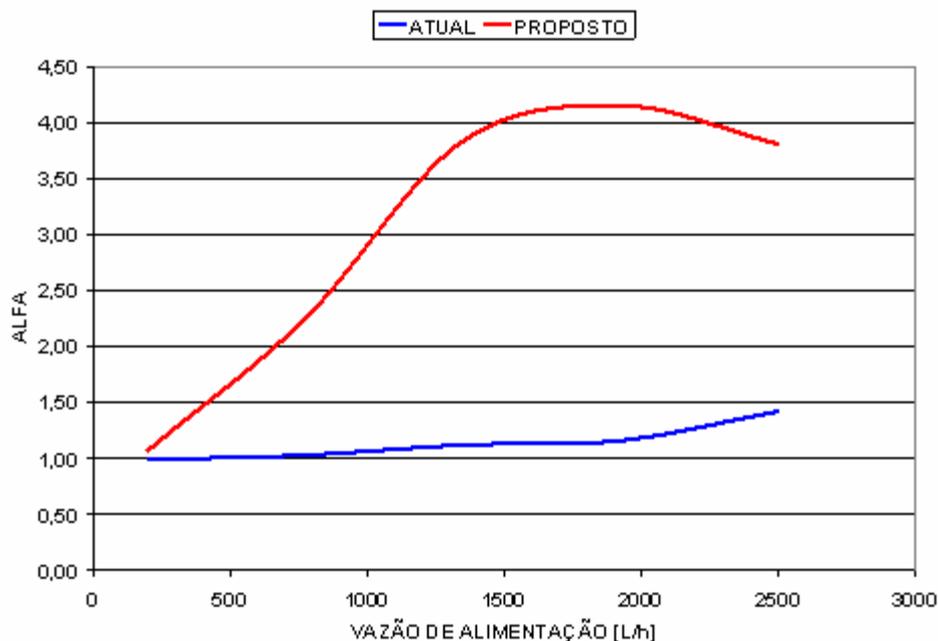


Figura 5-39 – Avaliação do parâmetro de forma da distribuição de Weibull (parâmetro α).

5.3 Resultados comparativos das celas industriais

Após os estudos de casos realizados no PHOENICS[®], realizou-se uma modificação na tampa da cela, instalando um alimentador no ponto central, conforme apresentando na quarta avaliação do sistema de alimentação de salmoura.

A comparação entre as celas padrão (CI-04A) e a modificada (CI-04B) mostrou que os resultados individuais da segunda são superiores quanto à distribuição da concentração de salmoura (conforme item 4.7.1). Como as médias das concentrações são próximas (235 g/L) em ambas, a resistividade do anólito para a célula CI-04B deve ser levemente superior, devido à melhor distribuição da salmoura.

Para comparar os resultados das quatro avaliações, normalizaram-se os dados, utilizando a metodologia descrita no item 4.3.7., utilizando como padrão as seguintes condições:

- Corrente: 94 kA
- Vazão: 1.000 L/h
- Conc. Salmoura: 315 g/L.

O teste CI-01 será desconsiderado, pois não apresentou variáveis próximas a este valor, além de ter sido realizado em uma cela tipo H2A, enquanto as demais foram realizadas no tipo H2A-50. Os testes CI-02 a 04A somam, assim, 201 dados, enquanto que a cela CI-04B soma 72.

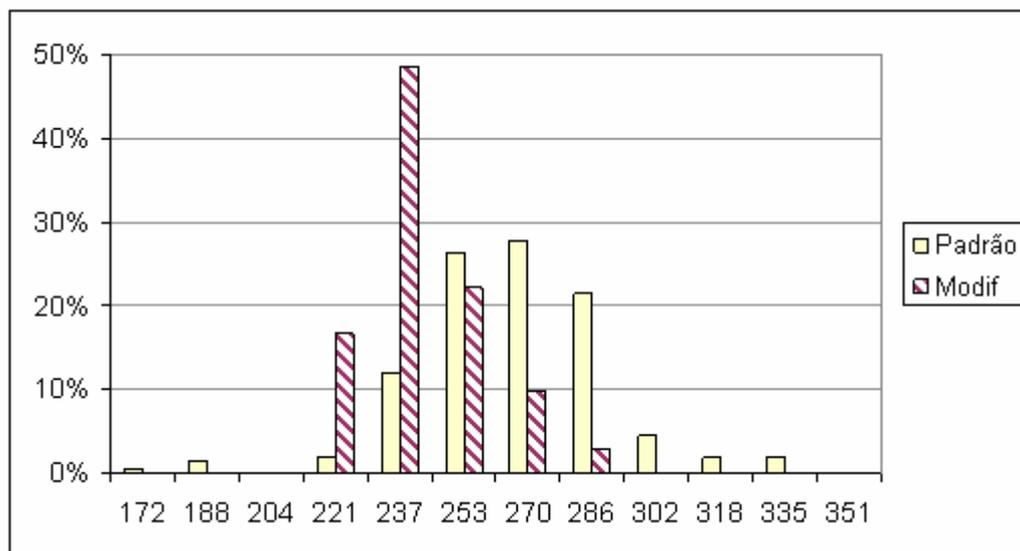


Figura 5-40 – Distribuição das concentrações de cloreto de sódio para as células padrão e modificada, sob condições operacionais nomatizadas.

A Figura 5-31 mostra que a cela modificada tem uma distribuição de concentração de cloreto de sódio mais estreita (desvio padrão de 15, contra 24 das células padrão), a qual ratifica a análise qualitativa do modelo computacional desenvolvido. A expectativa quanto à melhor homogeneidade na célula atinha-se à uma menor tensão da célula – pela minimização dos pontos de menor concentração e, portanto, maior resistividade – e à melhoria da qualidade da soda cáustica produzida – pela melhor distribuição do ácido clorídrico diluído no anólito. A comparação dos resultados das células na avaliação CI-04 pode ratificar estas expectativas.

A Figura 5-32 mostra que a diferença de potencial nas células CI-04A e CI-04B mantém uma surpreendente diferença de 50 mV, equivalente a cerca de 1,5% da tensão total da cela.

Outrossim, a comparação entre os teores de clorato de sódio no licor de célula, principal contaminante do produto, também demonstra uma melhoria pela utilização da alimentação central. Embora menos definido, conforme pode ser observado na

Figura 5-33, a média acumulada do clorato na cela modificada está 12% menor que na cela padrão. A concentração média de hidróxido de sódio no licor – fator crítico para a geração de clorato – esteve bem próxima em ambas as celas, permitindo esta comparação direta.

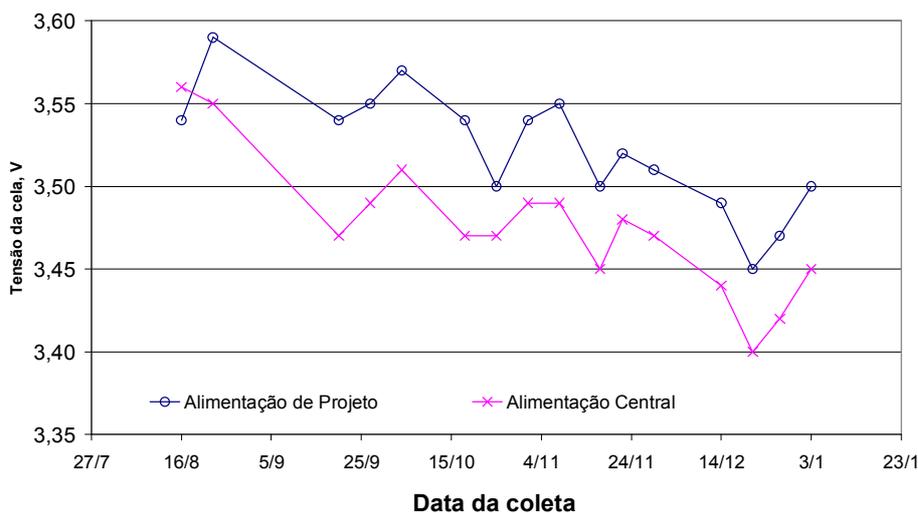


Figura 5-41 – Comparação entre a diferença de potencial total entre a cela padrão e a modificada, conforme teste CI-04.

Embora discreta, esta diferença tem um impacto importante na avaliação do produto pelos clientes, uma vez que o licor gerado na cela não é decomposto nas etapas seguintes do processo, tornando-se, portanto, um contaminante da soda cáustica vendida.

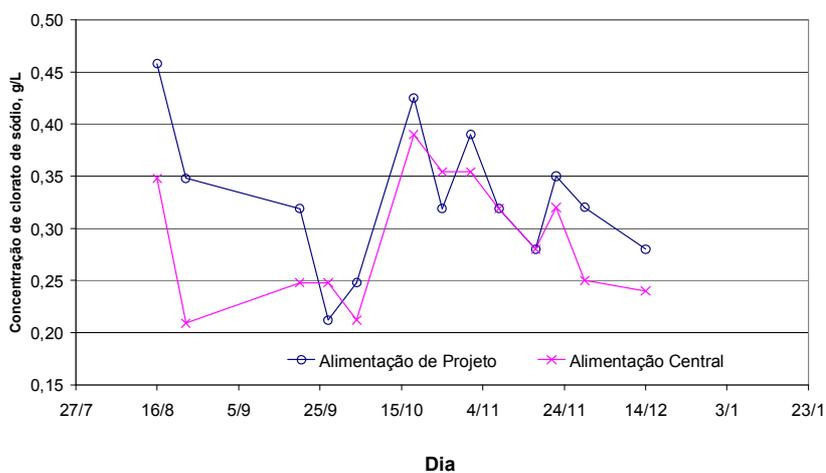


Figura 5-42 – Comparação entre as concentrações de clorato de sódio no licor das celas padrão e modificada, conforme teste CI-04.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Capítulo 6 - Conclusões

7.1.1 Conclusões referentes ao Teste CI-01

- Os tubos de teflon resistiram a 57 dias de operação, sem nenhuma alteração aparente, sendo factível o seu uso nestes tipos de teste;
- Segundo a nossa avaliação, não há nenhuma correlação entre a colocação dos tubos e o problema apresentado no diafragma da cela;
- Nos pontos de baixa vazão é esperado um abaixamento na concentração da salmoura (renovação insuficiente). Assim, apresentam baixas vazões os pontos 1 e 3 (ver Figura 4-14), que se situam na lateral mais próxima à alimentação. Aparentemente, há um escoamento preferencial na lateral oposta à alimentação.
- Os resultados para pH não foram conclusivos. A formação de ácidos fracos no anólito (HClO) pode conduzir à formação de um tampão, que atenua os efeitos de alteração do pH. Esta hipótese precisa ser comprovada por estudos posteriores.

7.1.2 Conclusões referentes ao Teste CI-02

- Os tubos de teflon resistiram a 178 dias de operação, sem nenhuma alteração aparente, sendo factível o seu uso nestes tipos de teste;
- Segundo a nossa avaliação, não há nenhuma correlação entre a colocação dos tubos e o problema apresentado no diafragma da cela;
- Em ambos os testes, CI-01 e CI-02, a região monitorada pelo tubo número 1 apresentou resultados de concentração de cloreto de sódio menores que nas demais regiões, sendo um indício de baixa renovação, isto é, uma região de baixa velocidade do anólito.

7.1.3 Conclusões referentes ao Teste CI-03

A Figura 4-21 apresenta os resultados para o teste CI-03. A avaliação é similar às anteriores, havendo variações de até 18 g/L entre dois pontos em um mesmo dia.

- Para mesmos dias (mesmas condições operacionais) a variação média da concentração de cloreto de sódio na cela CI-03 foi de 14 g/L e a máxima 21 g/L.
- As médias das concentrações são próximas a 269 g/L, não sendo muito diferentes ao longo dos dias em operação.
- O desvio padrão diário médio foi de 4,1.

7.1.4 Conclusões referentes à fluidodinâmica da alimentação

Com base nesta análise preliminar, é possível verificar que para as condições operacionais especificadas, a utilização de um distribuidor único o mais próximo possível da região central da célula é a melhor alternativa para garantir uma taxa de renovação de salmoura mais homogênea.

Para dar continuidade ao estudo, devem ser analisados para este caso e para o caso atual os perfis de tempo de residência sob diferentes condições operacionais, de modo a verificar se a solução é válida para toda a faixa de operação.

A redução média de 50 mV na célula teste, se ratificada para as demais células, equivale a uma economia de R\$2,0 milhões anuais, para uma planta com capacidade de 420 mil t/ano de soda cáustica (considerando um custo de R\$80/MW).

7.1.5 Conclusões finais

Apesar da maturidade da tecnologia, o processo de produção de cloro-soda por celas de diafragma ainda tem campo para melhorias e otimizações, haja vista que o processo produção de cloro e soda cáustica é um dos maiores consumidores de energia entre as indústrias químicas.

Através do estudo da fluidodinâmica do anólito de uma cela típica de diafragma, tanto através de ferramentas computacionais para a sua modelagem e simulação, quanto por monitoramento de células industriais, permitiu demonstrar que a atual configuração não está otimizada e que a nova configuração estrutural proposta pode auferir ganhos em energia e na qualidade dos produtos finais - principalmente a soda cáustica. O investimento para tal melhoria é marginal, basicamente uma pequena modificação na tampa de fibra de vidro.

Os estudos desenvolvidos neste trabalho colaboram com este desenvolvimento de processos mais eficientes, com menores custos operacionais da eletrólise e, conseqüentemente, alinha-se à busca de soluções para a matriz energética mundial.

CAPÍTULO 7 - DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Capítulo 7 - Desenvolvimentos Futuros

- Desenvolvimento de modelo tridimensional em CFD, incluindo a interação do gás gerado no ânodo;
- Desenvolvimento de modelo tridimensional em CFD para o cátodo;
- Otimização da chapa corrugada do cátodo;
- Avaliação da geometria da chapa catódica.

CAPÍTULO 8 - BIBLIOGRAFIA

Capítulo 8 - Bibliografia

- ABICLOR - Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados (Brasil). **Anuário Estatístico 2004**. 26p. São Paulo, 2005.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V. **The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes**. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 813-817, set. 2004.
- AHMED, S.; FOLLER, P. **A new diaphragm for the chlor-alkali industry**. The Electrochemical Society Interface, Pennington/NJ, v. 12, n. 4, Winter, 2003.
- ALKIRE, R. C.; BRAATZ, R. D.. **Electrochemical engineering in an age of discovery and innovation**. AIChE Journal, Hoboken/NJ, v. 50, n. 9, Sept. 2004.
- ANDRADE, M. H. S.; **Avaliação de ligas de níquel para evolução de hidrogênio**. 108 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2000.
- ANDRADE, M. H. S.; LOPES, A. C. O. **Fontes Alternativas de Energia**. Relatório Interno da BRASKEM número EPCS-0028/03, 29 p, Maceió, 2003.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). **Acesso e uso dos sistemas de transmissão e de distribuição** (Cadernos temáticos ANEEL 5, Brasília, 2005. 57 p.
- BECH, K.; JOHANSEN, S. T.; HAARBERG, A. S. T., **Coupled current distribution and convection simulator for electrolysis cells** in Light Metals 2001. The Minerals, Metals and Materials Soc. 2001, New Orleans, Proceedings..., 2001, p. 463-468.
- BEHAR, M.; SOTO, J.. **Warning: the hydrogen economy may be more distant than it appears**. Popular Science, Tampa, v. 266, n. 1, p. 64-68, Jan. 2005.
- BENGOA, C.; MONTILLET, A.; LEGENTILHOMME, P.; LEGRAND, J.. **Flow visualization and modelling of a filter-press type electrochemical reactor**. Journal of Applied Electrochemistry, Amsterdam, v. 27, n. 12, p. 1313-1322, 1997.
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Brasil). **Relato Setorial Nº 7 – Soda-Cloro**. Área de Operações Industriais 1 - AO1. Elaboração: Gerência Setorial de Complexo Químico. Brasília, 1998. 20 p.
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Brasil). **Boletim Mineração e Metalurgia**. n. 3. Brasília, 2002. 6 p.
- BODE, J. **Computational fluid dynamics applications in the chemical industry**. Computers & Chemical Engineering, London, v. 18, n. suppl., p. S247-S251, Dec. 1994.
- BOISSONNEAU, P.; BYRNE, P. **An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell**. Journal of Applied Electrochemistry, Amsterdam, v. 30, n. 7, p. 767-775, July 2000.
- BOMMARAJU, T. V.; OROSZ, P. J.. **Electrochemistry Encyclopedia**, organized by Ernest B. Yeager Center for Electrochemical Sciences (YCES) and by Chemical Engineering Department, Case Western Reserve University. Cleveland,

Ohio, novembro/2001. 29 p. Disponível em <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-b01-brine.htm>. Acesso em 25/10/2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balço energético nacional 2005: ano base 2004 - sumário executivo**. Empresa de Pesquisa Energética – EPE, Rio de Janeiro, 2005, 62 p.

BRASKEM. **Fotos das celas cloro-soda da Unidade Vinílicos/AL da BRASKEM S.A.** Maceió, 2004. 1 álbum (28 fot.): color.; 17,5 x 13 cm.

BRASKEM. **Relatório Sobre o Desempenho das Celas H2A-50**. Relatório Interno da Unidade Vinílicos/AL da BRASKEM S.A., Maceió, nov. 2001.

BYRNE, P.. **Mathematical modeling and experimental simulation of chlorate and chlor-alkali cells**. Tese (Doutorado). 58 pp. Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.

BYRNE, P.; BOSANDER, P. ; PARHAMMAR, O.; FONTES, E.. **A primary, secondary and pseudo-tertiary mathematical model of a chlor-alkali membrane cell**. Journal of Applied Electrochemistry, Amsterdam, v. 30, n. 12, p. 1361-1367, Dec. 2000.

CAVALCANTI, R. S.. **Estudo Fluidodinâmico do desprendimento de H2 em uma cela eletrolítica, utilizando o aplicativo computacional CFX**. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

CAVALCANTI, R. S.; FARIAS NETO, S. R.; VILAR, E. O.. **A computational fluid dynamics study of hydrogen bubbles in an electrochemical reactor**. Brazilian Archives of Biology and Technology, Curitiba, v. 48, n. spe. p. 219-229. Editora Tecpar, June 2005.

CHANG, P. **Computational Fuel Cell Dynamics-III Conference**. The Pacific Institute for the Mathematical Sciences, Vancouver, Proceedings...Mar. 2005, 8p.

CHAUDHARY, A. J.; DANDO S. O. V.; GRIMES S. M.. **Removal of tin from dilute solutions**, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Hoboken/NJ, v. 76, n. 1, p. 47-52, Jan. 2001.

CHEMTECH. **Introdução à fluidodinâmica computacional com o PHOENICS**. Manual, Rio de Janeiro, 2004, 48 p.

CHIKHI, M.; RAKIB, M.; VIERS, Ph.; LABORIE, S.; HITA, A.; DURAND, G.. **Current distribution in a chlor-alkali membrane cell: experimental study and modeling**. Desalination - The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification, Oxford, v. 149, n. 1-3, p. 375–381, Sept. 2002.

CHLISTUNOFF, J.. **Advanced chlor-alkali technology** (covering period: October 2001 to September 2004). US Department of Energy. Report. Los Alamos, 2004. 100 p. Disponível em http://www.eere.energy.gov/industry/imf/pdfs/1797_advancedcotechnologyfinal.pdf. Acessado em 1/11/2005.

CORTI, G.; BORGHESI, M. **Future technology based on GDE (gas diffusion electrodes) for sodium chloride and HCl electrolysis**. In: The 7th Asian Chlor-Alkali Conference, Singapore. Proceedings..., June 2002. 10 p.

COTA, N.A.F.J. **Modelos e Simulação em Sistemas de Telecomunicações**. , Apostila do Curso. Departamento de Engenharia Eletrônica e Telecomunicações e de Computadores do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 14 p. 2000 Disponível em <<http://www.deetc.isel.ipl.pt/sistemastele/MSST/arquivo/fundest.pdf>>. Acessado em 12/12/2007.

DARLINGTON, W. B.; DUBOIS, D. W. (PPG Industries). **Electrolyte permeable diaphragm including a polymeric metal oxide**. Patente US 4.680.101, 04 Nov. 1986, 14 Jul 1987.

DOTSON, R. L.; O'LEARY, K. J. (Diamond Shamrock). **Electrolytic production of high purity alkali metal hydroxide**, Patente US 4.025.405, 21 Oct.1971, 24 May 1977.

ELTECH. **Oxytech H2A cell manual**. Manual. Ohio, 1988, 427 p. (ELTECH é o nome atual da Oxytech).

EUROCHLOR. **Mercury process for making chlorine**. Relatório, Brussels, 1998, 8 p.

EUROCHLOR. **The european chlor-alkali industry - on the move towards sustainable development**. Relatório, Brussels, 19 p. 2002.

FLETCHER, D. F.; NDINISA, N. V.; WILEY, D. E.. **CFD simulations of single gas bubbles rising through stagnant liquids – validation of numerical methods**. The Fifth International Membrane Science & Technology Conference, Sydney. UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, Proceedings... 2003, 6 p.

FLORKIEWICZ, T. F. **Advanced diaphragm cell technology**. In: Modern Chlor-Alkali Technology, SCI, London, 2001, v. 8, p. 165-172.

FONTES, E.; BYRNE, P.; HERNELL, O.. **Put more punch into catalytic reactors**. Chemical Engineering Progress, New york, v. 99, n. 3, p. 48-53, Mar. 2003.

FORTUNA, A.O. **Técnicas computacionais para dinâmica de fluidos – conceitos básicos e aplicações**. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 425 p.

FRANCE. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). **BREF – Best Reference: best available techniques in the chlor-alkali manufacturing industry**. Relatório, Paris, 178 p., dez. 2001. Também disponível em: <http://aida.ineris.fr/bref/brefca/bref_gb.pdf>. Acessado em 12/11/2005.

FRIEDRICH, H.; BROCKEL, U.; SCHLAFER, D.; HOPPE, K-D.; HECKY, K.; PALM, P. (BASF). **Preparation of composite fibers and diaphragms**, Patente US 6 352 660, 21 Oct. 1998, 5 Mar. 2002.

GEMMEN, R. S.; ROGERS, W. A.; PRINKEY, M. T. **Application of a computational fluid dynamics code to fuel cells - integrated SOFC fuel cell**

and post oxidizer. Technical Notes TN128, Fluent Inc., Lebanon/NH, 10 p. Sept. 2000.

GILBERT, S.L.; HARRIS, L.; CARR, M.W.; HILLMAN, A.R.; HODGSON, D.R.. **Chlorine bubble nucleation, growth and detachment: the influence of anode structure.** In: Modern Chlor-Alkali Technology, SCI, London, v. 7, p. 55-65. 1998.

GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. **Eletroquímica – princípios e aplicações.** 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. 219 p.

GRITZNER, G.; KREYSA, G. **Nomenclature, symbols and definitions in electrochemical engineering,** Pure and Applied Chemistry, North Carolina, v. 65, n. 5, p. 1009-1020, May 1993.

GUIMARÃES, A. **Controle Estatístico da Qualidade.** 18 p. Apostila do Curso de Engenharia Mecânica. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Disponível em <[http://www.dem.isep.ipp.pt/docentes/jab/files/ControloEstatistico - Cap2.pdf](http://www.dem.isep.ipp.pt/docentes/jab/files/ControloEstatistico-Cap2.pdf)>. Acessado em 12/12/2007.

GURNIKI, F.. **Turbulent convective mass transfer in electrochemical systems.** 155 p. Tese (Doutorado). Department of Mechanics, Royal Institute of Technology, Stockholm. 2000.

HEITZ, E.; KREYSA, G. **Principles of electrochemical engineering. Extended version of a DECHEMA experimental course.** 1. ed. VCH, New York, 1986. 294 p.

HIRSCH, C. **Numerical computation of internal and external flows - Vol 1: Fundamentals of Numerical Discretization.** Wiley-Interscience, Hoboken/NJ, 1988. 538 p.

HRUSKA, L. W.; TSAI, S-P. (ELTECH) **Modified liquid permeable asbestos diaphragms with improved dimensional stability.** Patente US 4.447.566, 27 Jan. 1983, 8 May 1984.

JANSSEN, L. J. J; SILLEN, C. W. M. P.; BARENDRECHT, E.; VAN STRALEN, S. J. D.. **Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 29, n. 5, p. 633-642, May 1984.

KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology. **Alkali and chlorine products,** Chlorine and sodium hydroxide. 4^a ed., V. 1. Hoboken/NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1991. p. 938-1025.

KORACH, M.; FOSTER, R. T. (PPG Industries) **Electrolysis of brine using permeable membranes comprising fluorocarbon resins.** Patente US 4.025.405, 24 Oct. 1972, 10 Dec. 1974.

LAFIS – Consultoria, Análises Setoriais e de Empresas. **relatório setorial cloro / soda e álcalis.** São Paulo, 2004. 52 p.

LIPKOWSKI, J., **Challenges and opportunities of modern electrochemistry,** Canadian Chemical News, Ottawa, v. 52, n. 1, p. 12-15, Jan. 2000.

LOPEZ DE BERTODANO, M.; LAHEY, JR., R. T.; DREW, D. A. **Phase distribution in bubbly two-phase flow in vertical ducts.** International Journal of Multiphase Flow, v. 20, n. 5, p. 805-818, Nov. 1994.

- MACIEL, E. S. G.; AZEVEDOV, J. L. F.. **Solution of aerospace problems using structured and unstructured strategies**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p.155-178, 2001.
- MACMULLIN, R.B.; **Algorithms for the vapor pressure of water over aqueous solutions of salt and caustic soda**. Journal of the Electrochemistry Society, v. 116, n. 3, p. 416-?, 1969 *apud* WHITE et al., 1983b.
- MALISKA, C. R.; SOUZA, J. A. **Análise de algumas características importantes de um método de volumes finitos com sistemas de coordenadas locais**. In: 8th Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences - ENCIT, Porto Alegre, Proceedings..., 2000, p. 71-82.
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2. ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2004. 453 p.
- MCDOWALL, R.; BOYLE, C.; GRAHAM, B. **Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs (persistent organic pollutants) and the identification of promising technologies for use in developing countries**. United Nations Environment Programme; Apostila, Auckland/New Zealand, 138 p. 2004. Também acessível em: <http://www.basel.int/techmatters/index.html>
- MCINTYRE, J. A.; PHILLIPS, R. F.; LEFEVRE, J. D. **Electrolytic process using oxygen-depolarized cathodes**. Patente US 4.430.177. 22 Apr. 1982, 7 Feb. 1984.
- MCINTYRE, J.A. **100 Years of industrial electrochemistry**. Journal of The Electrochemical Society, Pennington/NJ, v. 149, n. 10, p. S79-S83, Oct. 2002.
- MEUNIER, N.; DROGUI, P.; GOURVENEK, C.; MERCIER, G.; HAUSLER, R.; BLAIS, J-F. **removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology**. Environmental Technology, London, v. 25, n. 2, pp. 235-245, Feb. 2004.
- MOINET, C.; HURVOIS, J. P.; JUTAND, A.. **Organic and metal-catalysed electrosynthesis**. Advances in Organic Synthesis, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 403-453, Mar. 2005.
- MORIMOTO, T; SUZUKI, K.; MATSUBARA, T.; YOSHIDA, N.. **Oxygen reduction electrode in brine electrolysis**. Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 45, n. 25-26, p. 4257-4262, Aug. 2000.
- MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F.. **Remédiation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation**. Engineering Geology, Amsterdam, v. 60, n. 1-4, p. 193-207, June 2001.
- NAKAYAMA, Y; BOUCHER, R. F (Editor). **Introduction to fluid mechanics**. 1. ed. London, Butterworth-Heinemann Linacre House, 2000. 344 p.
- NAVIN, T. J. **Membrane cell technology - state of the industry**. 45th Plant Operations and Safety Seminar of The Chlorine Institute, Dallas. The Chlorine Institute, Inc, 2002, 25 p.
- NEWELL, J.A.; SLATER, C.S.; FARRELL, S.; HESKETH, R.P. **Introducing emerging technologies into the curriculum through a multidisciplinary**

research experience, Chemical Engineering Education, Gainesville FL, v. 35, n. 4, p. 296-299, Fall 2001.

OLESON, J.; HAYNES, V. **Technology vision 2020: the U.S. chemical industry**. American Chemical Society, American Institute of Chemical Engineers, Chemical Manufacturers Association, Council for Chemical Research, Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association. Washington. American Chemical Society. 1996. 77p.

OTTOSEN, L. M.; HANSEN, H. K.; RIBEIRO, A. B.; VILLUMSEN, A. **Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils**. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 85, n. 3, p. 291–299, Aug. 2001.

PAREEK, V. K.; YAP, Z.; BRUNGS, M. P.; ADESINA, A. A. **Particle residence time distribution (RTD) in three-phase annular bubble column reactor**. Chemical Engineering Science, Amsterdam, v. 56, n. 21-22, p. 6063–6071, 2001.

PEQ/COPPE/UFRJ – **Apostila da Disciplina de Fluidodinâmica Computacional (COQ744)**, Curso de Mestrado do Programa de Engenharia Química da COPPE/URFJ, Rio de Janeiro, 2005.

PHILLIPS, S.; OTTO, R. J.; OZBEK, H.; TAVANA, M. **Aqueous solutions database to high temperatures and pressures - NaCl solutions**. Workshop on Techniques for Measurement of Thermodynamic Properties, Albany, Proceedings, Aug, 1979.

PHOENICS. **Manual eletrônico de Instruções da versão 3.5.1**. CHAM Ltd., Winbledon, 2004, 46 p.

PORTO, L. M. **A evolução da engenharia química - perspectivas e novos desafios**. REGEQ - Revista de Graduação da Engenharia Química, São Paulo, v.10, jul-dez 2002.

POZRIKIDIS, C. **Fluid dynamics - theory, computation, and numerical simulation**. Boston, Kluwer Academic Publishers, 2001. 668 p.

RELIASOFT, Manual do programa Weibull++ 7.0, disponível em cópia eletrônica na página da Internet. Disponível em http://www.weibull.com/LifeDataWeb/lifedataweb.htm#characteristics_of_the_weibull_distribution.htm>. Acessado em 04/01/2008.

RÖHRS, J.; LUDWIG, G.; RAHNER, D. **Electrochemically induced reactions in soils** - a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? - part 2: remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons. Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 47, n. 9, p. 1405-1414, Feb. 2002.

SCHULZ, A. C.; BOMMARAJU, T. V.; KISZEWSKI, R.; KELLER, U. **Diaphragm for an electrolytic cell**. (ELTECH) Patente US 4810345, 18 Nov. 1987, 7 Mar. 1989.

SCLIAR, C. **Amianto, mineral mágico ou maldito?** 1.ed. Belo Horizonte, CDI – Centro de Documentação e Informação LTDA, 1998. 152 p.

SOKOLICHIN, A.; EIGENBERGER, G. **Simulation of buoyancy driven bubbly flow: established simplifications and open questions**. AIChE Journal, New York, v. 50, n. 1, p. 24–45, Jan. 2004.

STADTHERR, M. A.; CERA, G. D.; ALKKE, R. C. **Optimization of an electrolytic cell with use of a GRG Algorithm.** Computers & Chemical Engineering, London, v. 7. n. 1, p. 27-34, 1983.

ST-PIERRE, J.; WRAGG, A. A. **Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells - part I.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 38, n. 10, p. 1381-1390, July 1993.

THOMPSON, T. B.; KONSTATINOS, K. **Technology Roadmap for Computational Fluid Dynamics.** Chemical Industry Vision2020 Technology Partnership, Washington, 1999. 34p.

TÓTH, K.; ŠTULÍK, K.; KUTNER, W.; FEHÉR, Z.; LINDNER, E. **Electrochemical detection in liquid flow analytical techniques: characterization and classification.** Pure and Applied Chemistry, N. Caroline, v. 76, n. 6, p. 1119–1138, 2004.

ULLMANN'S - **Encyclopedia of Industrial Chemistry.** Chlorine. v. A6. New York, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. p 399-481.

VAN ZEE, J. W.; MACCLUNEY, S. A. **An optimization analysis of a diaphragm Cell/Evaporator System for NaOH Production.** Journal of the Electrochemical Society, Pennington/NJ, v. 136, n. 9, p. 2556-2564, Sept. 1989.

VAN ZEE, J. W.; WEIDNER, J.W.; SETHURAMAN, V.A.;. **Engineering a Membrane Electrode Assembly.** The Electrochemical Society Interface, Pennington, v. 12, n. 4. p. 40-43, Winter 2003.

VOGT, H. **The problem of the departure diameter of bubbles at gas-evolving electrodes.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 34, n. 10, p. 1429-1432, Oct. 1989.

VOGT, H. **On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 25, n. 5, p. 527-531, May 1980.

VOGT, H.. **Studies on gas-evolving electrodes: the concentration of dissolved gas in electrolyte bulk.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 265-270, Feb.1985.

VOGT, H.; EIGELDINGER, J. **The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte.** Electrochimica Acta, Amsterdam, v. 45, n. 27, pp. 4449–4456, Sept. 2000.

VOGT, H.; KLEINSCHRODT, H.-D. **Ohmic interelectrode voltage drop in alumina reduction cells.** Journal of Applied Electrochemistry, Amsterdam, v. 33, n. 7, p. 563–569, July 2003.

WALSH, F.C. **Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion.** Pure and Applied Chemistry, North Carolina, v. 73, n. 12, p. 1819–1837, 2001.

WALSH, F.C.; TRINIDAD, P. **Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions,** Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. The International Journal of Engineering Education, Dublin, v. 14, n. 6, p. 431-441, 1998.

WHITE, R. E (ed.). **Electrochemical Cell Design**, Ed., Plenum Publishing Corp., New York, 1984. 400 p.

WHITE, R. E.; BAIN M.; RAIBLE, M. A., **A parallel plate electrochemical reactor model**. Symposium on Electrochemical Processes and Plant Design, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Proceedings, 1983 (a), 15 p.

WHITE, R. E.; CALDWELL, D. L.; POUSH, K. A.; VAN ZEE, J. W. **Mathematical Model of the Chlorine Cell Diaphragm**. Symposium on Electrochemical Processes and Plant Design. The Electrochemical Society, Inc, Pennington/NJ, Proceedings, 1983 (b), p. 216-231.

WHITE, R. E.; VAN ZEE, J. W. **Simple models for diaphragm type chlorine/caustic cells. II – Effect of acidic anolyte on steady-state caustic yield**. Journal of the Electrochemical Society, Pennington/NJ, v. 133, n. 3, p. 508-515, Mar. 1986.

WHITE, R. E.; VAN ZEE, J. W. **Using parameter estimation techniques with a simple model of a diaphragm type electrolyzer to predict the electrical energy cost for NaOH production**. Journal of Electrochemical Society, Pennington/NJ, v.132, n. 4, p. 818-826, Apr. 1985.

WHITE, R. E.; WATSON, A.T.; VAN ZEE, J. W.. **Simple models for diaphragm type chlorine/caustic cells. I – Dynamic behavior**. Journal of Electrochemical Society, Pennington/NJ, v. 133, n. 3, p. 501-507, Mar. 1986.

ZIENKIEWICZ, O.C.; TAYLOR, R.L. **The finite element method**, 5. ed., v. 3: Fluid Dynamics. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 340p.

Abstract

ANDRADE, M. H. S. Study and Optimization of Diaphragm-Type Chlor-alkali Cells Fluid-dynamics [Estudo e Otimização da Fluidodinâmica do Anólito de Celas de Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma]. Paraíba, Brazil, 2006. 130 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

Fluid-dynamics of a Hooker H2A modified cell type was investigated using the Phoenix[®] simulation software while validation of results was made by comparing experimental data obtained in one industrial cell from Braskem chlor-alkali plant, at Alagoas, Brazil. This work was focused at optimizing brine feeding by repositioning the feeding tube to promote internal convection. This work is justified because of the modification of parts of main components of all the cells is a very complex process and also demands very high investments.

The feeding process at the rectangular section of industrial cell occurs near from the anodic side base where acidic and saturated brine pass through twenty five pairs of anodes. This saturated brine has two main functions: (a) transport of reactants to electrode and (b) consumption of a hydroxyl ions fraction that migrates through diaphragm. Some "dead zones" of brine flow operates under (a) increasing potential due to solution ohmic drop and (b) favoring of non desirable by-products formation, like chlorate, due to pH elevation. The more adequately the anolyte is homogenized, the more expressive the cell performance.

Some Teflon[®] tubes were inserted in industrial cells, allowing to collect anolyte samples at different cell positions during normal operation. Brine concentration, pH, chlorate, etc were registered for each sample, allowing to mapping brine renovation and residence times inside the cell. These data were compared with a model obtained from fluid dynamics simulation results. The search for better residence times employed simulation considering some different position for brine feeding.

The final and optimized configuration was applied to an industrial cell, which operational potentials presented very advantageous comparing with traditional feeding position in the same cell type. The chlorate concentration was also affected and suppressed with this new configuration.

Key-words: diaphragm cell, chlorine and alkalis process, fluid-dynamics, CFD.

ANEXO I – Fotografias da Montagem das Celas Testes.

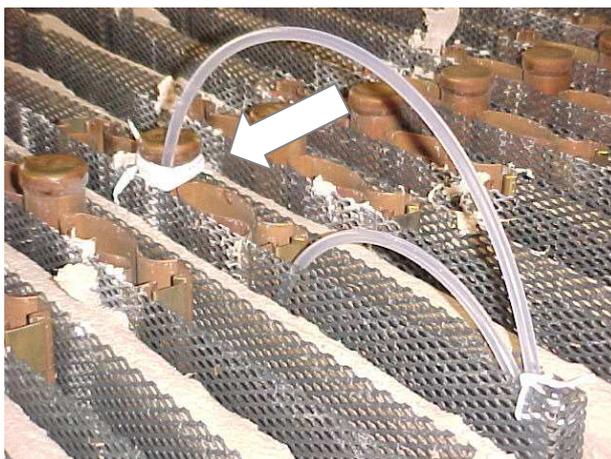
Fotografias da Cella Teste CI-01



A – Visão geral longitudinal dos ânodos e dos tubos de teflon.



B – Visão geral lateral dos ânodos e dos tubos de teflon.



C – Detalhe da fixação de um tubo, preso ao poste de um dos ânodos.



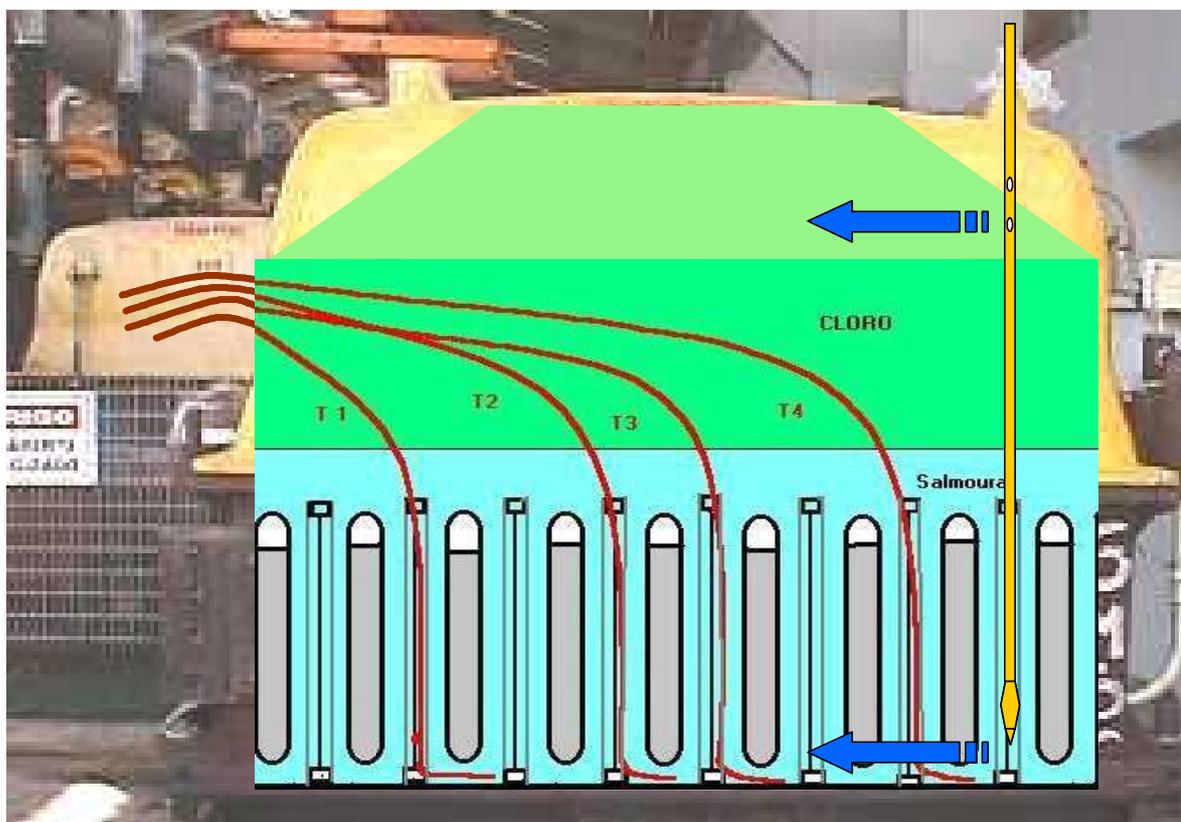
D – Detalhe da fixação de um tubo. Em primeiro plano, vê-se a mola de titânio que sustenta o ânodo e o diafragma modificado, já depositado e curado.



E – Detalhe da extremidade do tubo de teflon, na parte inferior da cela e da parte inferior das placas anódicas.



F – Cela já montada, com a tampa. No detalhe, a saída dos tubos, passando pela rolha de borracha. A vedação foi feita com borracha de silicone.



G – Esquema simplificado da cela já montada, com a tampa, sobreposto sobre uma fotografia real de uma cela H2A ou H2A-50.



G – Cella retirada após 57 dias de operação.



H – Detalhe da integridade da fita teflon utilizada para a fixação dos tubos.

Fotografias da Cella Teste CI-02



A – Numeração dos tubos.

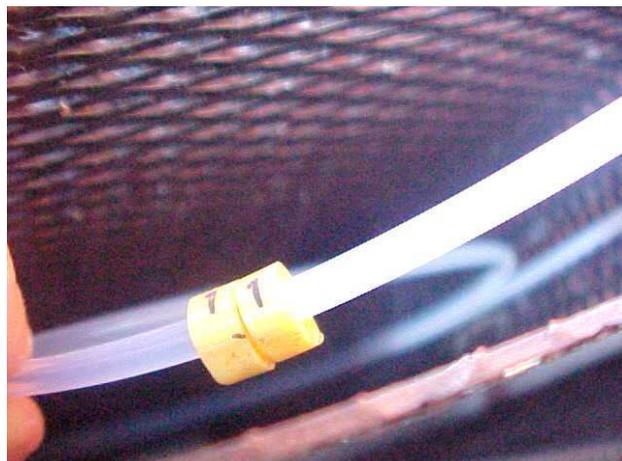


B – Montagem da tampa

Fotografias da Cella Teste CI-03



A – Visão geral longitudinal dos ânodos e dos tubos de teflon (11).



B – Marcadores utilizados na numeração



C – Detalhe da passagem dos tubos pela tampa.



D – Cella, após retirada, durante a abertura da tampa.



E – Visão de todos os tubos, durante a desmontagem.



F – Detalhe da fixação de um tubo, durante a abertura da cela retirada de operação.

ANEXO II – Desenhos da cela H2A-50.

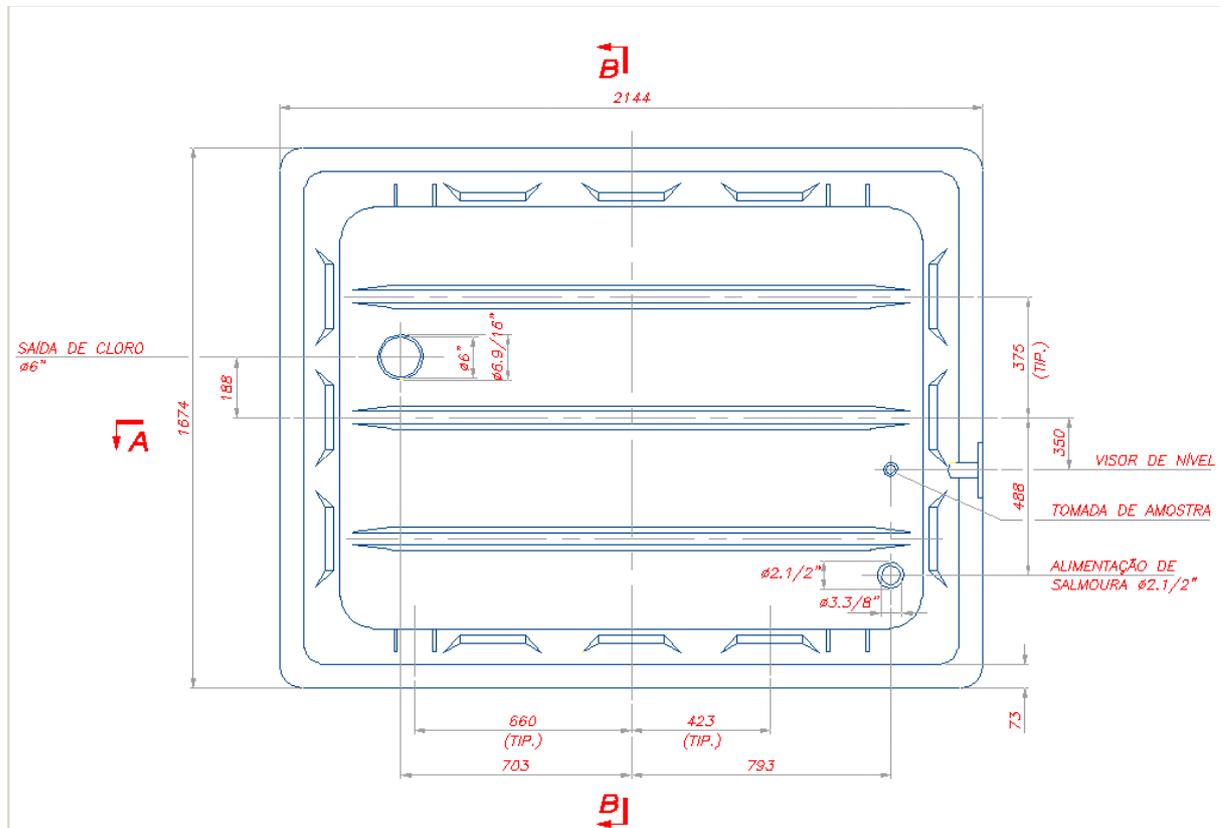


Figura II-1 – *Tampa da Cela H2A-50*

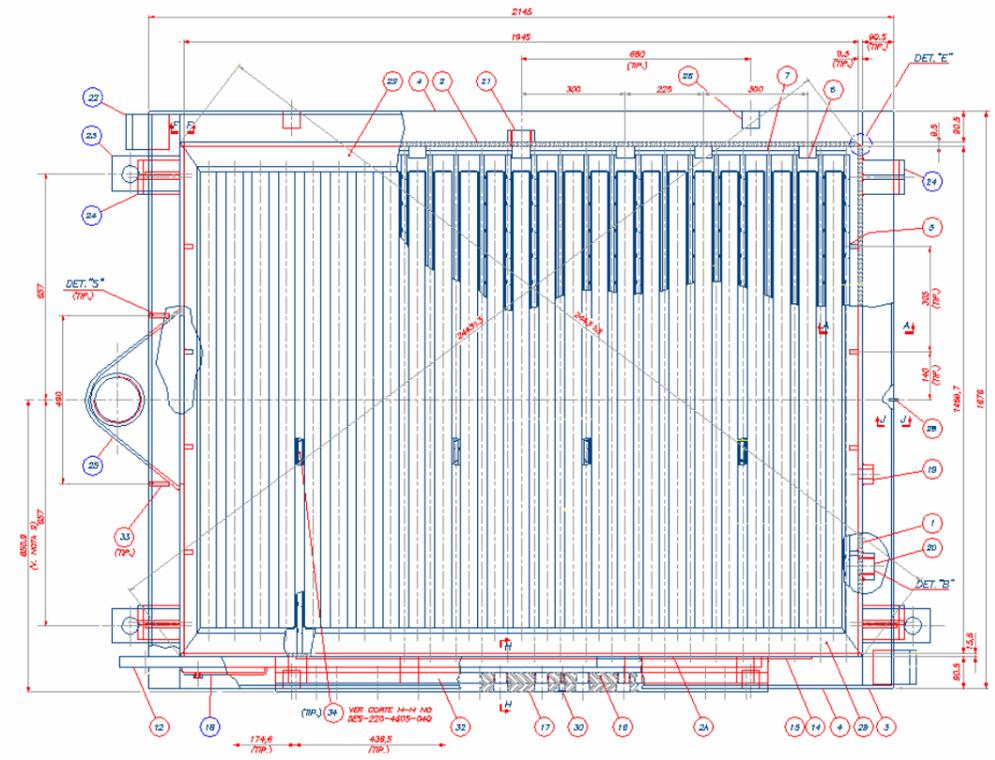


Figura II-2 – Cátodo da Cella H2A-50

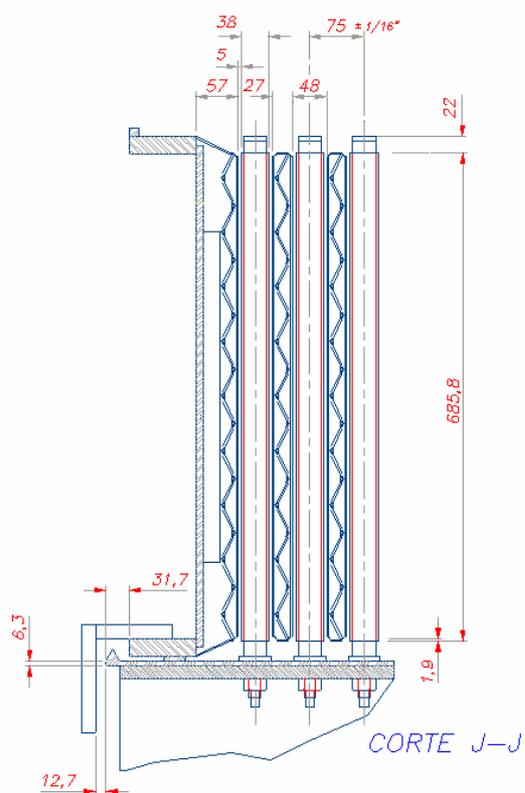


Figura II-3 – Detalhe do Acoplamento Cátodo-Ânodo na Cella H2A-50

ANEXO III - Produção Técnica

▪ **CV-Resume – Gerado pelo Sistema Interlattes**

Márcio Henrique dos Santos Andrade concluiu o mestrado em Química e Biotecnologia pela Universidade Federal de Alagoas em 2001. Cursa doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande desde 2001. Atualmente é Conselheiro Regional do Conselho Regional de Química e Engenheiro Especialista - Braskem S A. Publicou 3 artigos em periódicos especializados e 5 trabalhos em anais de eventos. Possui 1 processo ou técnica registrado e outros 4 itens de produção técnica. Participou de 5 eventos no Brasil. Recebeu 1 prêmio e/ou homenagem. Atualmente coordena 3 projetos de pesquisa.

Em suas atividades profissionais interagiu com 25 colaboradores em co-autorias de trabalhos científicos. Em seu currículo Lattes os termos mais freqüentes na contextualização da produção científica, tecnológica e artístico-cultural são: eletroquímica, hidrogênio, cátodo, cloro-soda, análise instrumental, energia, engenharia, geometria, corrosão e eletrocatalise.

• **Quadro resumo (conforme Currículo Lattes)**

Nome	Total
Trabalhos publicados em anais de eventos (Resumo)	5
Artigos publicados em periódicos (Completo)	3
Participações em eventos (Oficina)	2
Participações em eventos (Seminário)	2
Participações em eventos (Congresso)	1
Participações em banca de trabalhos de conclusão (Graduação)	1
Participações em banca de trabalhos de conclusão (Mestrado)	1
Apresentações de trabalhos (Seminário)	1
Apresentações de trabalhos (Conferência ou palestra)	1
Cursos de curta duração ministrados (Especialização)	1
Cursos de curta duração ministrados (Aperfeiçoamento)	1
Trabalhos técnicos (Elaboração de projeto)	1
Processos ou técnicas (Outra)	1
Capítulo de livro publicado	1

• **Artigos Publicados**

Título - Ano - Tipo de produção - País

- **Resumos simples em anais de eventos**

- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; VILAR, Eudésio O.; DIAS, Flora F S; LIMA, V Eliane. Estudo da distribuição de potencial catódico em eletrodos para desprendimento de hidrogênio. In: XV CONGRESSO DA SOCIEDADE IBERO-AMERICANA DE ELETROQUÍMICA - SIBAE, 2002, Évora - Portugal. Anais do: XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica. 2002.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; VILAR, E O; LIMA, V E; BONATO, A. J. A. M. Estudo da distribuição de potencial catódico em eletrodos para desprendimento de hidrogênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ, 2002, Natal. XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2002. v. 1.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; TONHOLO, Josealdo; ACIOLI, Mariana L; GOULART, Henrique F. Desempenho Eletrolítico de Ligas de Níquel para evolução de hidrogênio em meio alcalino. In: III CONGRESSO NORTE NORDESTE DE CATALISE, 2000, Maceió. Livro de Resumos. Maceió: Soc. Bras. Catalise, 2000. 2000. v. 1, p. 91-92.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; TONHOLO, Josealdo; AZEVEDO, Dayse Caldas de. Pré-Avaliação de Ligas de Níquel Para Evolução de Hidrogênio na Indústria de Cloro-Soda. In: 22A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 22a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 1999. p. EQ008.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; GOULART, Marília O F; ALCÂNTARA, Paulo Henrique; TONHOLO, Josealdo. Utilização de ânodo sacrificial de alumínio na modificação eletroquímica de organoclorados. In: 20A REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 1997, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 20 Reunião Anual da SBQ. 1997.

- **Artigos completos publicados em periódicos**

- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; ACIOLI, Mariana Lima; SILVA JUNIOR, Jose Ginaldo da; SILVA, Jose Carlos Pereira; VILAR, Eudesio Oliveira; TONHOLO, Josealdo. Preliminary investigation of some commercial

alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, v. 29, p. 235-241, 2004.

- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; TONHOLO, Josealdo; SALGADO, José Ricardo C.; SILVA, José Carlos P. A Voltammetric Study of alpha- and beta-Hydroxides over Nickel Alloys. Electrochimica Acta, v. 47, n. 12, p. 1997-2004, 2002.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; TONHOLO, Josealdo; VILAR, Eudésio O.; ALMEIDA FILHO, Edvaldo Monte. Desenvolvimento de Tecnologia na Parceria Universidade - Indústria: Um Caso Inovador no Nordeste. Revista de Administração (USP), <http://www.romanzini.com.br/me>, p. 14. 2000.
- **Capítulos de livros publicados**
 - ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; GOULART, Marília O F; NAVARRO, Marcelo; TONHOLO, Josealdo; ABREU, Fabiane C. Use of Sacrificial Anodes in the Transformation of Organic Halides Residuals From Industry. In: ELSEVIER. (Org.). Novel Trends in Electroorganic Synthesis. Japão, 1998.
- **Processos ou técnicas com registro ou patente**
 - ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; BRAGANÇA, Antonio Luiz Duarte; MORSCHBACKER, Antonio L.C. Cátodos para uso em celas eletrolíticas e aplicação do mesmo. 1999. Patente.
- **Trabalhos técnicos**
 - ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; AZEVEDO, Dayse Caldas de; TONHOLO, Josealdo; VILAR, Eudésio O. Desenvolvimento de cátodos vantajosos para a evolução de hidrogênio, com aplicação na indústria de cloro/soda. 1998.
- **Participação em Bancas Examinadoras**
 - ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos; VILAR, Eudésio O.; DIAS, Flora F S; FARIAS NETO, Severino Rodrigues. Participação em banca de Renata da Silva Cavalcanti. Seminário de Qualificação intitulado Modelagem e Simulação da Influência da Geometria do Cátodo na Evolução de H₂ Durante

- a Produção de Cloro-soda Eletrolítica. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química [C. Grande]) - Universidade Federal de C. Grande.
- ANDRADE, Márcio Henrique dos Santos. Participação em banca de Cesar Augusto Monte Nunes. Trabalho de Conclusão de Curso do Engenheiro Químico César Augusto Monte Nunes. 2002. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas.