

CONVERSÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO ALCALINA VIA ELETRODIÁLISE

Jaqueline Silva Albuquerque¹, Alice Branquinho² e Kepler Borges França³

1- Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - CEP 58109-970 - Campina Grande – PB – jaquealbu@bol.com.br.

2- Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - CEP 58109-970 - Campina Grande – PB.

3- Laboratório de Referência em Dessalinização - Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - CEP 58109-970 - Campina Grande – PB

Palavras-chave: Eletrodiálise, Membranas, Densidade de corrente

Área do Conhecimento: III - Engenharias

1. Resumo

A eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica no qual membranas semipermeáveis e uma diferença de potencial são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa. A separação com membranas pode, em muitos casos, melhorar a qualidade do produto final. Este processo também é usado para a produção de ácidos e bases a partir de seus respectivos sais, nesse caso com a utilização de membranas bipolares. Esse tipo de membrana promove eletricamente uma dissociação acelerada da molécula da água, fazendo com que os íons livres da água (H^+ e OH^-) se combinem com os ânions ou cátions presentes na solução. A título de procedimento experimental, foram realizadas 3 bateladas com concentrações de aproximadamente 3000, 3700 e 3800 mg/L e vazões constantes: 8,57 e 20,81 L/h para a corrente do produto e concentrado, respectivamente, utilizando-se uma diferença de potencial elétrico de 57 volts, à temperatura ambiente. Após a realização de todas as bateladas, realizou-se uma limpeza química com uma solução de ácido cítrico de pH aproximadamente 3,0. Após a limpeza química, foi repetida a batelada que teve a melhor produção de (NaOH e HCl) em função da concentração inicial da solução de NaCl, e o consumo de energia. Apoio: CNPq

2. Abstract

Electrolysis is a process of electrochemical separation in the which semipermeable membranes and a potential difference is used to separate ionic species of a watery solution. The separation with membranes can, in many cases, to improve the final product quality. This process also is used for the production of acid and bases from its respective ones you leave, in this case with the use of bipolar membranes. This type of membrane promotes a dissociation sped up of the molecule of the water electrically, making with that ions free of the water (H^+ and OH^-) if combines with anions or cations gifts in the solution. The heading of experimental procedure, had been carried through 3 bateladas with concentrations of approximately 3000, 3700 and 3800 mg/L and constant outflows: 8,57 and 20.81 L/h for the chain of the product and concentrate, respectively, using a difference of 57 electric potential of volts, to the ambient temperature. After the accomplishment of all the bateladas ones, approximately became fulfilled a chemical cleanness with an acid solution of citric of pH 3,0. After the chemical cleanness, was repeated the batelada one that it had the best production of (NaOH and HCl) in function of the initial concentration of the solution of NaCl, and the energy consumption. Financing: CNPq

3. Objetivo

O processo da eletrodialise vem sendo estudado pelo Laboratório de Referência em Dessalinização da Universidade Federal de Campina Grande, tendo em vista a produção de hidróxido de sódio a partir de uma solução de cloreto de sódio e, ou do rejeito da osmose inversa.

4. Introdução

A eletrodialise trata-se de uma tecnologia de separação que, em geral, não envolve mudança de fase, o que significa uma economia no consumo de energia, principalmente se comparado aos processos tradicionais. A separação com membranas pode, em muitos casos, melhorar a qualidade do produto final. Este processo também é usado para a produção de ácidos e bases a partir de seus respectivos sais, nesse caso com a utilização de membranas bipolares [Mani, 1991]. Esse tipo de membrana promove eletricamente uma dissociação acelerada da molécula da água, fazendo com que os íons livres da água (H^+ e OH^-) se combinem com os ânions ou cátions presentes na solução. Na indústria de soda-cloro, por exemplo, a utilização do sistema com membranas, produz uma pureza superior à obtida pela tecnologia de diafragma e comparável à do processo por mercúrio. Sabe-se que o mercúrio é um metal pesado e que pode atingir o lençol freático, contaminando-o se for descartado aleatoriamente.

5. Fundamentos Teóricos

Esta tecnologia utiliza membranas eletrodialíticas para separar e concentrar constituintes ácidos e básicos de uma solução salina. As membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia, entre duas fases; e podem ser utilizadas em processos de separação visando o fracionamento dos componentes de uma mistura, em função de suas diferentes taxas de permeação, ou seja, restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou de várias espécies químicas presentes nas fases (Mulder, 1991). O elemento chave neste processo é a membrana bipolar que é composta de duas camadas distintas seletiva aos íons de carga oposta [Mani, Chlanda & Byszewski, 1988]. A Figura 1 mostra uma célula de três

compartimentos usada para dissociação eletrodialítica da água. Para a produção de ácidos e bases, membranas monopolares (catiônicas e aniônicas) são usadas em conjunto com as membranas bipolares. Sob o efeito de um campo elétrico, a água difunde na membrana bipolar e se dissocia em íons H^+ e OH^- ,

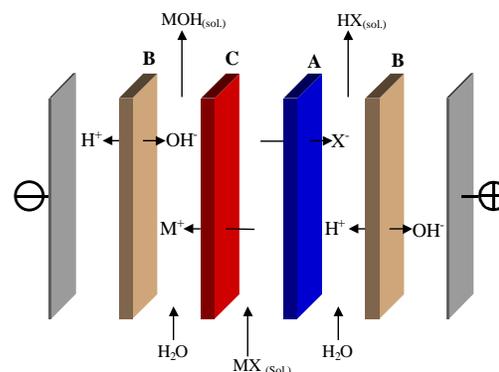


Figura 1: Sistema eletrodialítico para produção de ácidos e bases, a partir de seus correspondentes sais (B = membrana bipolar, A = membrana aniônica e C = membrana catiônica).

que são transportados através das camadas seletivas a cátions e ânions, para os compartimentos vizinhos à membrana bipolar. A solução salina é alimentada no compartimento entre as membranas monopolares, onde os cátions e ânions migrarão através das membranas catiônicas e aniônicas, conforme a definição da eletrodialise, para se combinarem com os íons hidrogênio e hidroxila. A acidificação e basificação desses compartimentos são o resultado final. A principal estrutura de uma membrana bipolar e sua função é ilustrada na Figura 2. Esta figura mostra uma membrana catiônica e uma membrana aniônica, dispostas em paralelo entre dois eletrodos, semelhante a eletrodialise convencional. Se uma solução de cloreto de sódio é colocada entre estas membranas e uma diferença de potencial é aplicada, todas as espécies iônicas serão removidas da solução. Quando não houver íons sódio e cloro na solução o transporte de cargas elétricas através das membranas é realizado exclusivamente pelos prótons e, íons hidroxila, os quais estão dispostos na água

pura numa concentração de 10^{-7} mol/l, devido ao equilíbrio de dissociação da água. A condutividade da água deionizada é muito baixa e para reduzir a alta resistência elétrica das camadas entre as duas membranas de troca iônica é necessário aproximar uma da outra, formando a membrana bipolar como ilustrado na Figura 2 c.

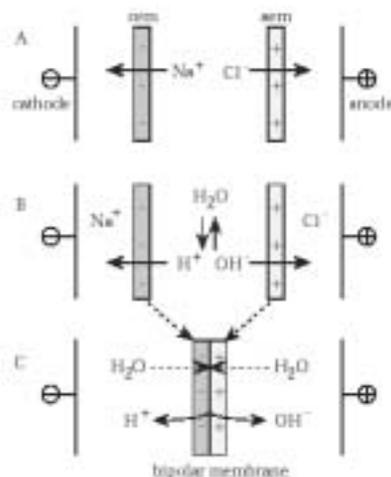


Figura 2: Princípio da membrana bipolar (cem – membrana de troca catiônica, aem – membrana de troca aniônica) (Krol, 1997).

6. Metodologia

6.1 Sistema Eletrodialítico

A Figura 3 apresenta o diagrama do sistema eletrodialítico utilizado na produção de uma solução de soda cáustica a partir de uma solução de cloreto de sódio. O principal componente deste sistema é o reator eletrodialítico, que contém num total 26 membranas eletrodialíticas. Uma fonte retificadora fornece uma diferença de potencial de no mínimo dois volts por par de célula. O sistema eletrodialítico dispõe também de tanques para coleta do produto e do concentrado, um tanque de lavagem onde é colocada uma solução ácida e, que é impulsionada para dentro dos compartimentos de lavagem do reator, ou seja, as paredes dos eletrodos a fim de evitar incrustações devido à salmora. E ainda tanques de alimentação de água deionizada e de salmora que são bombeados para dentro do reator por duas bombas centrífuga como também, dois rotômetros na saída dos

efluentes para medir a vazão. O reator eletrodialítico apresenta um par de eletrodos de Titânio revestido com 5μ de Platina oferecendo uma área de troca iônica de 330 cm^2 . As membranas são separadas com espaçadores confeccionados com tela de teflon e PVC de 1 mm de espessura, para promover um sistema de fluxo linear adjacente as membranas e, conseqüentemente, gerar o efeito de turbulência no interior do reator.

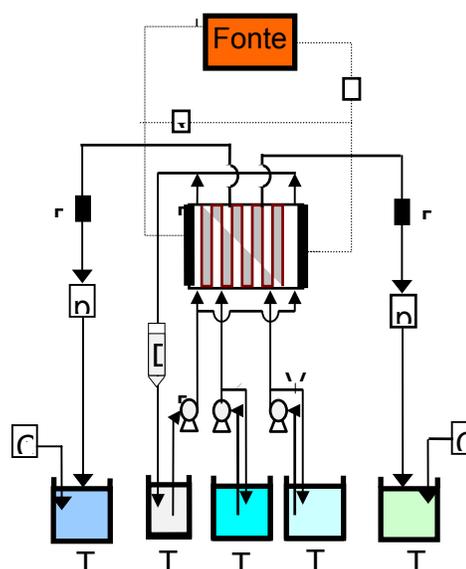


Figura 3: Sistema eletrodialítico composto das seguintes unidades: Fonte elétrica, R- reator eletrodialítico, T_H – tanque de água destilada ou hidróxido de sódio, T_A - tanque de alimentação (NaCl), T_L – tanque de lavagem, T_P – tanque do produto, T_C – tanque do concentrado, D – degaseificador, R_t – rotômetros, A – amperímetro, V – voltímetro, Cd – condutivímetros, pH – pHmetros, B – bombas centrífugas, Va – válvula de esfera.

6.2 Reator Eletrodialítico

O reator eletrodialítico utilizado neste trabalho foi desenvolvido no próprio Laboratório de Referência em Dessalinização, sendo este constituído de 12 membranas monopolares e 7 membranas bipolares num total de 23 membranas eletrodialíticas. As membranas bipolares e monopolares encontram-se dispostas de forma alternada, sendo então separadas

umas das outras por espaçadores, como mostra a Figura 4.

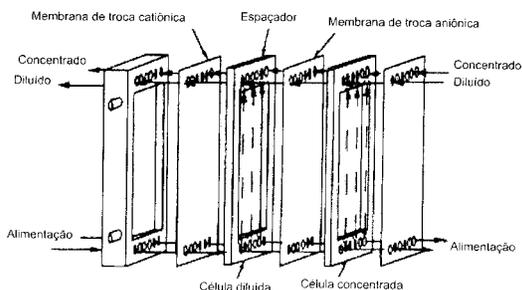


Figura 4: Reator eletrodialítico utilizando um esquema de célula tipo placa-quadrada (Strathmann, 1995).

6.3 Procedimento Experimental

Na primeira etapa, foram realizadas 3 bateladas com concentrações de aproximadamente 3000, 3700 e 3800 mg/L e vazões constantes: 8,57 L/h para a corrente do produto e 20,81 L/h para a corrente do concentrado sob um efeito de um potencial elétrico de 57 volts à temperatura ambiente. Após a realização de todas as bateladas, realizou-se uma limpeza química com uma solução de ácido cítrico de pH aproximadamente 3,0. A solução de ácido cítrico foi colocada no tanque de alimentação, enquanto que no outro tanque, colocou-se água deionizada, sendo bombeadas para dentro do reator eletrodialítico durante 13 minutos. Na segunda etapa, foram realizadas análise físico-química das soluções alcalina e ácida produzida na 1ª etapa, com o objetivo de se estudar o maior índice de pureza dos compostos obtidos. Em seguida, foi realizado um balanço mássico com o fim de determinar a melhor produção das soluções (NaOH e HCl) em função da concentração inicial da solução de NaCl e por fim a determinação do consumo de energia.

7. Resultados e Discussões

7.1 Efeito da Condutividade Elétrica

Os gráficos 1 e 2 representam o comportamento da condutividade elétrica dos efluentes do produto e do concentrado em função do tempo com o reator trabalhando sob as seguintes condições: bateladas realizadas com soluções de NaCl de 3000 e 3800 mg/L, respectivamente. Pode-se observar que a condutividade elétrica do concentrado é sempre maior do que a condutividade elétrica do produto em todos os casos estudados. Isso ocorre devido ao projeto hidrodinâmico do reator e conseqüentemente, da forma como o processo eletrodialítico ocorre no seu interior, uma vez que a corrente do concentrado recebe uma parte do NaCl em solução que não foi convertido, desfavorecendo a taxa de produção do concentrado, que é menor. Isto mostra que a vazão para a corrente do concentrado é sempre maior que a vazão para a corrente do produto que é 20,81 e 8,57 L/h, respectivamente. Em função do potencial elétrico aplicado ocorrerá o transporte iônico para os compartimentos do produto e concentrado.

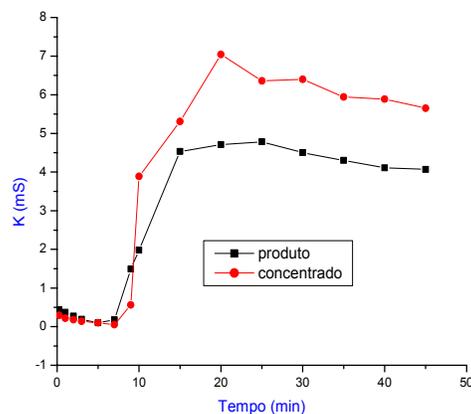


Gráfico 1 – Condutividade elétrica em função do tempo, sob as seguintes condições: Batelada realizada com uma solução de NaCl; $K_a = 5,51\text{mS}$ (2938,26 mg/L); $K_h = 0,01\ \mu\text{S}$; $Q_p = 8,57\ \text{L/h}$; $Q_c = 20,81\ \text{L/h}$; $V = 57\ \text{V}$; $T = (26 \pm 2)^\circ\text{C}$.

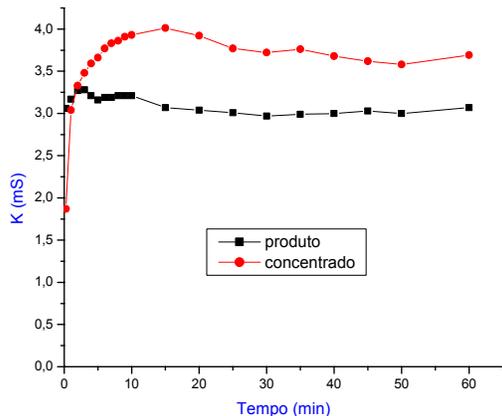


Gráfico 2 – Condutividade elétrica em função do tempo, sob as seguintes condições: Batelada realizada com uma solução de NaCl; $K_a = 7,03$ mS (3836,59 mg/L); $K_h = 12,14$ μ S; $Q_p = 8,57$ L/h; $Q_c = 20,81$ L/h; $V = 57$ V; $T = (26 \pm 2)$ °C.

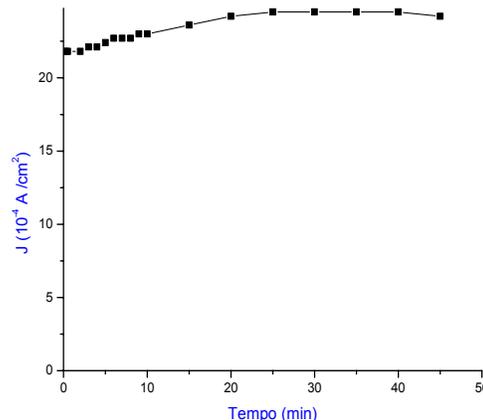


Gráfico 3 - Densidade de corrente elétrica em função do tempo, sob as seguintes condições: Batelada realizada com uma solução de NaCl; $K_a = 6,86$ mS (3735,11 mg/L); $K_h = 2,68$ μ S; $Q_p = 8,57$ L/h; $Q_c = 20,81$ L/h; $V = 57$ V; $T = (26 \pm 2)$ °C.

7.2 Efeito da Densidade de Corrente

No presente trabalho, a densidade de corrente foi obtida através da Equação (1). O perfil da densidade de corrente representada pelo gráfico 3, com uma concentração da solução inicial de 3700 mg/L, iniciando de aproximadamente $22,5 \times 10^{-4}$ A/cm² tendendo a um nível próximo do inicial, com um certo crescimento ao longo do tempo. Observando o comportamento da densidade de corrente para todo o tempo da batelada, pode-se

verificar que a densidade de corrente procurou manter-se constante e, ou aumentar. Como exceção, alguns instantes ocorreram pontos de flexão, os quais se devem à velocidade da transferência de íons, bem como a forma como vem sendo detectada a variação de corrente durante o processo.

7.3 Considerações sobre o Efeito do pH

Os gráficos 7 e 8 são referentes ao potencial hidrogeniônico em função do tempo para a corrente do concentrado (HCl e NaCl não convertido) e o produto (NaOH). Pode-se observar com o aumento da concentração de NaCl, ou seja, da solução de alimentação, o patamar inicial do pH para a corrente do produto também aumenta. A batelada de menor concentração inicial (3000 mg/L), representada pelo gráfico 7, atinge um mesmo pH próximo de 10 para o produto em um tempo superior que a solução de alimentação de 3700 mg/L.

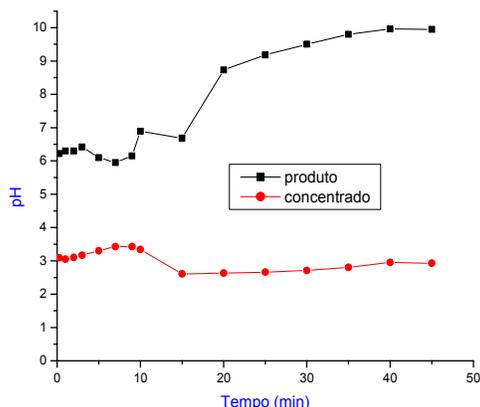


Gráfico 7 – Potencial hidrogeniônico em função do tempo, sob as seguintes condições: Batelada realizada com uma solução de NaCl; $K_a = 5,51\text{mS}$ (2938,26 mg/L); $K_h = 0,01 \mu\text{S}$; $Q_p = 8,57 \text{ L/h}$; $Q_c = 20,81 \text{ L/h}$; $V = 57 \text{ V}$; $T = (26 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

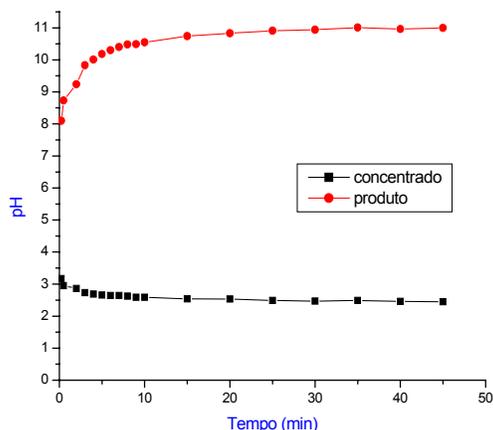


Gráfico 8 – Potencial hidrogeniônico em função do tempo, sob as seguintes condições: Batelada realizada com uma solução de NaCl; $K_a = 6,86\text{mS}$ (3735,11 mg/L); $K_h = 2,68 \mu\text{S}$; $Q_p = 83,57 \text{ L/h}$; $Q_c = 20,81 \text{ L/h}$; $V = 57 \text{ V}$; $T = (26 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

7.4 Considerações sobre a Limpeza

Química

A limpeza química é realizada no reator eletrodialítico com o fim de remover as possíveis incrustações que são formadas ao longo do tempo, como também favorecendo a neutralidade do meio, não permitindo desta forma que os resíduos das soluções de cloreto de sódio influenciem nos resultados

de outras bateladas. A limpeza química para o reator eletrodialítico utilizado, faz-se necessário no intervalo de seis meses. Este fato pode ser explicado pelo fato de que ao final de cada batelada, o reator é lavado com água deionizada. Os gráficos 9 e 10 mostram o perfil da condutividade e do potencial hidrogeniônico em função do tempo que foi realizada a limpeza química, respectivamente. Podemos observar nas curvas de condutividade elétrica, representadas pelo gráfico 10, um certo declínio, o que era previsível pelo fato de estarmos aplicando uma solução ácida no meio, tendendo a permanecer constante depois dos seis primeiros minutos. Os perfis da curva de potencial hidrogeniônico tenderam praticamente constantes desde o começo da limpeza, uma vez que em termos quantitativos não teve grande importância, ou seja, o pH permaneceu em torno de 3.

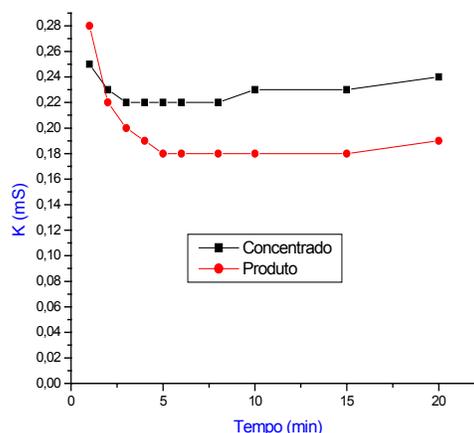


Gráfico 9 – Condutividade elétrica em função do tempo, sob as seguintes condições: Limpeza química com o reator operando com ácido cítrico ($\text{pH} \approx 3$); $K_a = 0,11\text{mS}$ (40,44 mg/L); $K_h = 0,42 \mu\text{S}$; $Q_p = 15,77 \text{ L/h}$; $Q_c = 18,15 \text{ L/h}$; $\text{pH}_w = 5,89$; $\text{pH}_a = 3$.

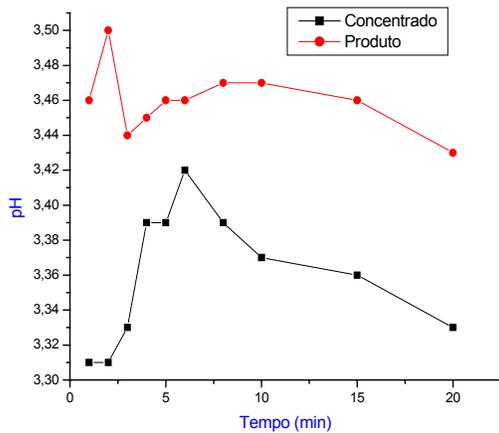


Gráfico 10 – Potencial hidrogeniônico em função do tempo, sob as seguintes condições: Limpeza química com o reator operando com ácido cítrico ($\text{pH} \approx 3$); $K_a = 0,11\text{mS}$ (40,44 mg/L); $K_h = 0,42 \mu\text{S}$; $Q_p = 15,77 \text{ L/h}$; $Q_c = 18,15 \text{ L/h}$; $\text{pH}_w = 5,89$; $\text{pH}_a = 3$.

8. Conclusões

Pode-se concluir que a variação da condutividade elétrica do produto e do concentrado depende da concentração inicial da solução. A densidade de corrente para todos os casos estudados procurou manter-se constante e seu valor aumenta em função da concentração. A variação do pH do produto e do concentrado depende da concentração da solução de alimentação, da velocidade da solução no interior do reator e conseqüentemente do potencial aplicado durante o processo. A densidade de corrente

para a concentração de 3700 mg/L, representada pelo gráfico 3, atingiu os maiores valores. A limpeza com água deionizada após cada batelada realizada evita incrustações.

9. Referências Bibliográficas

MANI, K. N. *Electrodialysis Water Splitting Technology*. Journal of Membrane Science, 1991. 58:117-138.

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1991.

MANI, K. N., CHLANDA, F. P. & BYSZEWSKI, C. H., *AQUATECH membrane technology for recovery of acid/acid values from salt streams*, Desalination, v 68, p 149-166, 1988.

STRATHMANN, H. *Electrodialysis and Related Processes*. In: Workshop CEE- Brazil on Membrane Separation Processes. Rio de Janeiro, 1992. p. 334-437

Krol, J. J., *Monopolar and bipolar ion exchange membranes – Mass transport limitations*, Ph.D. thesis, University of Twente (1997).