UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Raquel Araújo Nunes

O USO DE ARGILAS ATAPULGITAS COMO DOPANTE NO DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS

Campina Grande – PB 2019 **Raquel Araújo Nunes**

O USO DE ARGILAS ATAPULGITAS COMO DOPANTE NO DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira **Orientador**: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar Agência Financiadora: CNPq

> Campina Grande – PB 2019

N972u Nunes, Raquel Araújo. O uso de argilas atapulgitas como dopante do desenvolvimento de diafragmas poliméricos / Raquel Araújo Nunes. - Campina Grande, 2019. 74 f. : il. color. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019. "Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar". Referências. 1. Produção Eletroquímica de Cloro. 2. Indústria Cloro-Soda. 3. Diafragma Polimérico. 4. Atapulgita. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Vilar, Eudésio de Oliveira. III. Título. CDU 661.417/.418(043)

FICHA CATALOGRÀFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÀRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

VITAE DO CANDIDATO

• Engenheira de Materiais pela UFCG (2017).

RAQUEL ARAÚJO NUNES

O USO DE ARGILAS ATAPULGITAS COMO DOPANTE NO DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 22/08/2019

Dr. Helio de Lucena Lira Orientador PPG-CEMat/UAEMa/UFØĜ

ino Dr/ Eudésio Oliverra Vilar Orientador Externo UAEQ/UECG / locios 1101

Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo Examinador Interno PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Kuppo Condido fun ho Porte

Dr. Carlos Thiago Candido Cunha Examinador Externo UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar presente em minha vida e pelo suporte em momentos difíceis.

Agradeço aos meus pais, Maria da Conceição e José de Arimatéia, e aos meus irmãos, Angela, Arimatéa e Patrícia, pelo amor, carinho, companheirismo, ensinamentos, e pelo o que eu me tornei. E aos meus sobrinhos, Benício, Lina e Maria Luiza, por abrilhantarem e darem leveza a minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Railson por todo apoio, incentivo, compreensão e amor. Agradeço aos meus amigos pelo companheirismo, apoio, amizade, carinho e por sempre estarem presentes na vida.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr Hélio de Lucena Lira e Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar pela dedicação, oportunidade, confiança e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas do LEEq e ao Rafael Cotrim e Ygor pela ajuda e auxilio que me foi dado durante a pesquisa, e principalmente ao Celso e Rafael por toda ajuda, apoio, carinho, risadas e amizade.

Agradeço a todos os professores que eu tive durante a graduação e o mestrado que foram de extrema importância para a minha formação profissional e pessoal.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa.

Agradeço também a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e para a minha formação.

RESUMO

Dentre os processos eletroquímicos utilizados na produção eletrolítica de cloro (Cl₂) e soda cáustica (NaOH), a tecnologia de diafragma é a mais utilizada no mundo. Durante muito tempo, o amianto foi o principal material empregado na confecção de diafragmas, mas seu uso foi gradualmente banido devido ao seu efeito toxicológico no corpo humano. A fim de substituí-lo foram desenvolvidos diafragmas poliméricos. Embora existam diafragmas poliméricos de uso comercial, as aplicações deles estão limitadas por apresentarem elevados custos de mercado. Além de materiais poliméricos, é necessário o emprego de argilas e óxidos na sua confecção a fim de diminuir a permeabilidade dos diafragmas. Este trabalho teve como objetivo desenvolver diafragmas poliméricos e compara-los com o diafragma comercial Tephram®. Foram desenvolvidos onze diafragmas dopados com três tipos de argilas atapulgitas e óxido de zircônio. As argilas foram submetidas as seguintes caracterizações: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX) e Análise Granulométrica por difração de laser (AG). Os diafragmas poliméricos dopados foram caracterizados por medição de espessura, permeabilidade e resistividade. Os que apresentaram os melhores resultados dessas propriedades tiveram o seu desempenho eletroquímico analisado. Os resultados obtidos mostraram que as atapulgitas Basf e Brasil Minas apresentaram os menores diâmetros e uma larga distribuição do tamanho de partículas, a atapulgita Basf apresentou a maior concentração de MgO e CaO, e maior pureza estando presente apenas as fases cristalinas da atapulgita e do quartzo em sua composição, e os diafragmas estudados neste trabalho com 75% de argila atapulgita apresentaram os melhores resultados. Dentre esses, o diafragma D4 com 75% de atapulgita Basf apresentou resultados mais próximos ao Tephram® obtendo uma concentração de soda de 15,36 g/L e o menor teor de clorato de sódio no licor de célula (0,33 g/L).

Palavras-chave: Indústria Cloro-Soda. Diafragma Polimérico. Atapulgita.

ABSTRACT

Among the electrochemical processes used in the electrolytic production of chlorine (Cl₂) and caustic soda (NaOH), diaphragm technology is the most widely used in the world. For a long time, asbestos was the main material used in the manufacture of diaphragms, but its use was gradually banned due to its toxicological effect on the human body. Polymeric diaphragms have been developed to replace it. Although there are commercially available polymer diaphragms, their applications are limited because they present high market costs. In addition to polymeric materials, it is necessary to use clays and oxides in their preparation in order to reduce the permeability of the diaphragms. This work aimed to develop polymeric diaphragms and compare them with the Tephram® commercial diaphragm. Eleven diaphragms doped with three types of attapulgite clays and zirconium oxide were developed. The clays were submitted to the following characterizations: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence by dispersive energy (XRF) and particle size analysis by laser diffraction (GA). Doped polymeric diaphragms were characterized by thickness, permeability and resistivity measurements. The results showed that the Basf and Brazil Minas atapulgites had the smallest diameters and a wide distribution of the particle size, the Basf atapulgite showed the highest concentration of MgO and CaO, and higher purity being present only the crystalline phases of the atapulgite and the quartz in its composition, and the diaphragms studied in this work with 75% of atapulgite clay presented the best results. The obtained results showed that the diaphragms studied in this work with 75% of atapulgite clay presented the best results. Among these, the D4 diaphragm with 75% attapulgite Basf presented results closer to Tephram® obtaining a soda concentration of 15,36 g/L and the lowest content of sodium chlorate in the cell liquor (0,33 g/L).

Keywords: Chlor-Alkali Industry. Polymeric Diaphragm. Attapulgite.

PUBLICAÇÕES

NUNES, R. A.; MOURA JUNIOR, C. F.; SILVA, R. T. C.; DANTAS, R. C.; CUNHA, C. T. C; MELO, T. J. A.; VILAR, E. O.; LIRA, H. L. O uso de argilas atapulgitas como dopante no desenvolvimento de diafragmas poliméricos para aplicação na produção eletrolítica de cloro-soda. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 14, n. 2, 2019. (*Aceito para publicação*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula eletrolítica de diafragma utilizada no processo eletroquímico para
produção de cloro e soda (Eurochlor, 2018)19
Figura 2 - Detalhes da estrutura cristalina da atapulgita (Xavier et al., 2012)24
Figura 3 - Fluxograma das etapas da pesquisa27
Figura 4 - Esquema do sistema de dopagem dos diafragmas (Cunha, 2015)30
Figura 5 - Curva de aquecimento31
Figura 6 - Esquema experimental do permeâmetro de carga constante (Cunha, 2015).
Eigure 7 Esqueme de experimente realizade per Bouch et al. (1082)
Figura 7 - Esquerna do experimento realizado por Pousir et al. (1983)
Figura 8 - Sistema experimental para medição da condutividade
Figura 9 - Esquema experimental da célula eletroquímica de bancada (Viana, 2009).
Figura 10 - Desenho esquemático do reator eletroquímico com duas células acopladas
em série37
Figura 11 - Distribuição granulométrica: (a) argila atapulgita UBM, (b) atapulgita Brasil
Minas, (c) atapulgita Basf e (d) óxido de zircônio40
Figura 12 - Difratogramas de Raio-X das argilas atapulgitas
Figura 13 - Gráfico da espessura e permeabilidade dos diafragmas poliméricos49
Figura 14 - Gráfico da espessura e NMac dos diafragmas poliméricos
Figura 15 - Gráfico do NMac e permeabilidade dos diafragmas poliméricos50
Figura 16 - Concentração de soda dos diafragmas durantes as 8h de eletrólise: (a)
concentração pontual e (b) concentração total53
Figura 17- Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D471
Figura 18 - Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D772
Figura 19 - Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D1073

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Denominações e proporções das dopagens dos diafragmas	29
Tabela 2 - Distribuição granulométrica das atapulgitas e do óxido de zircônio	41
Tabela 3 - Análise química das argilas atapulgitas	42
Tabela 4 – Volume da solução dopante utilizado nos diafragmas	44
Tabela 5 – Espessura média dos diafragmas	45
Tabela 6 – Permeabilidade dos diafragmas	46
Tabela 7 - Resistividade dos diafragmas (NMac)	48
Tabela 8 - Resultados dos ensaios eletrolíticos dos diafragmas	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Análise Granulométrica por difração de laser
DCE	Dicloretano
DRX	Difração de Raios-X
E.C.	Eficiência de Corrente
EDX	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
E.E.	Eficiência de Energia
NMac	Número de MacMullim
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
PVDC	Poli (cloreto de vinilideno)
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PTFE	Politetrafluoretileno
PUs	Poliuretanos
REACH	Registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área (cm²)
h	Altura hidrostática (cm)
i	Densidade Corrente (A/cm ²)
I	Corrente (A)
β	Permeabilidade (cm²)
L	Espessura (cm)
Q	Vazão volumétrica de Percolação (cm ³ /s)
R	Resistência (Ω)
ט	Velocidade percolação (cm/s)
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (g/cm.s)
ρ	Resistividade do eletrólito (Ωcm)
ΔP	Diferença de Pressão (atm)
V	Potencial de célula (V)

SUMÁRIO

1	INT	RO	DUÇÃO	15
2	RE	VIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	2.1	Indu	lústria de cloro-soda	17
	2.2	Dia	afragmas	21
	2.3	Dop	pagem de diafragmas	23
	2.4	Cél	lulas eletrolíticas de diafragma utilizadas no processo eletroquímic	o para
	produ	ıção	de cloro e soda	18
3	MA	TEF	RIAIS E MÉTODOS	26
	3.1	Mat	teriais	26
	3.2	Met	todologia	26
	3.2	.1	Caracterização das amostras	28
	З	8.2.1	1.1 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)	28
	Э	8.2.1	I.2 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX)	28
	Э	8.2.1	I.3 Difração de Raios-X (DRX)	28
	3.2	.2	Dopagem dos diafragmas	29
	3.2	.3	Espessura	31
	3.2	.4	Caraterização físico-química dos diafragmas dopados	31
	З	8.2.4	Image: 1.1 Ensaio de permeabilidade	32
	3	3.2.4	4.2 Ensaios de condutividade – Número de MacMullin (NMac)	33
	3.2	.5	Desempenho eletroquímico dos diafragmas	35
4	RE	SUL	LTADOS E DISCUSSÃO	40
	4.1	Car	racterização das amostras	40
	4.1	.1	Análise Granulométrica das atapulgitas e do óxido de zircônio	40
	4.1	.2	Fluorescência de Raios X	41
	4.1	.3	Difração de Raios-X	42
	4.2	Vol	lume da dispersão dopante	44
	4.3	Esp	pessura média	45
	4.4	Per	rmeabilidade	46
	4.5	Res	sistividade dos diafragmas – Número de MacMullim (NMac)	47
	4.6	Ava	aliação dos Diafragmas	48
	4.7	Elet	etrólise da Salmoura	51
5	CO	NCL	LUSÃO	54

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
APÊ	ÈNDICE	60

1 INTRODUÇÃO

A indústria de cloro-soda é um dos segmentos mais importantes das indústrias eletrointensivas, onde os seus produtos são utilizados em mais de 50% de todos os processos químicos industriais. Ela geralmente produz cloro, soda cáustica e hidrogênio, por meio da eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio, que minerado como sal gema ou obtido pela evaporação da água do mar é uma matéria-prima praticamente inesgotável. Três tipos de processos eletroquímicos são utilizados na indústria de cloro-soda: mercúrio, diafragma e membrana. Dentre esses processos eletroquímicos, a tecnologia de diafragma é a mais utilizada no mundo na indústria de cloro-soda (Almeida Filho *et al.*, 2011; Lakshmanan e Murugesan, 2014).

Os diafragmas podem ser confeccionados a partir de fibra de amianto, fibras poliméricas ou uma mistura dos dois. Durante muito tempo, o amianto foi o principal material empregado na confecção de diafragmas nas células eletroquímicas, seu uso foi gradualmente banido devido à crescente preocupação com o seu efeito toxicológico no corpo humano, levando ao câncer de pulmão (Millet, 2013). A fim de substituir os diafragmas de amianto, diafragmas poliméricos foram desenvolvidos. Os diafragmas Polyramix[®] da ELTECH Systems e Tephram® da PPG Industries são diafragmas poliméricos comercialmente difundidos, embora a indústria de cloro-soda os utilize, as suas aplicações estão limitadas devido ao elevado custo de mercado.

Um dos principais desafios enfrentados pela indústria de cloro-soda é desenvolver processos mais eficientes que requeiram consumo mínimo de energia, máxima conversão eletroquímica e um bom custo e benefício. Considerando os crescentes custos de eletricidade, a rentabilidade do setor depende fortemente desses desenvolvimentos (Lima *et al.*, 2010). Para aplicações práticas, um diafragma deve ter baixo custo, ser quimicamente estável e oferecer uma durabilidade adequada (Millet, 2013).

A maior parte dos diafragmas poliméricos são constituídos por materiais poliméricos e cargas inorgânicas (argilas e óxidos). Essas cargas inorgânicas são inseridas nos diafragmas por meio do processo de dopagem, com o objetivo de preencher os espaços vazios entre as fibras e formar uma camada superior no diafragma, e assim diminuir a sua permeabilidade. Podem ser usadas argilas com argilominerais que contêm naturalmente silicatos hidratados de ferro, magnésio e

alumínio, como a atapulgita devido ao fato de não ser afetada por eletrólitos e é particularmente efetiva em ambientes saturados com sal, como o ambiente eletrolítico. A argila atapulgita juntamente com o óxido de zircônio têm sido as cargas inorgânicas preferencialmente utilizadas no processo de dopagem de diafragmas (Cunha, 2015; Domingos *et al.*, 2012; Luz e Almeida, 2008).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de três tipos de argila atapulgita e óxido de zircônio no processo de dopagem de diafragmas poliméricos, e comparar os resultados obtidos da eletrólise para produção de cloro e soda com os do diafragma comercial Tephram®.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria de cloro-soda

A indústria de cloro-soda, geralmente produz cloro, soda cáustica e hidrogênio, por meio da eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio que, minerado como sal gema ou obtido pela evaporação da água do mar, é uma matériaprima praticamente inesgotável. Três tipos de processos eletroquímicos são utilizados na indústria de cloro-soda: mercúrio, diafragma e membrana. Em 2013, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados (Abiclor), 63% da produção brasileira do setor de cloro e soda empregou a tecnologia de diafragma (apenas 9% diafragma sem amianto), 23% a de membrana e 14% a de mercúrio (Abiclor, 2018; Lakshmanan e Murugesan, 2014).

Existem diferenças técnicas significativas entre essas três tecnologias, tanto em termos de qualidade do produto como de operação da tecnologia. O método das células de diafragma opera a uma voltagem mais baixa do que as células de mercúrio, ambas tecnologias não requerem salmoura com pureza muito alta, diferentemente das células de membrana. Para os processos das células de diafragma e mercúrio, a precipitação e a filtração são passos adequados para a purificação de salmoura, mas para o tratamento de células de membranas, o tratamento secundário de salmoura com resinas de permuta iônica deve ser realizado (Madaeni e Kazemi, 2008; Shim *et al.*, 2017).

O cloro e a soda cáustica são produtos amplamente utilizados na indústria. Eles são usados na produção detergentes, herbicidas, pesticidas, produtos farmacêuticos, plásticos e sabonetes. Estima-se que 70% de todos os produtos químicos e 85% dos produtos farmacêuticos contêm cloro ou são fabricados usando reagentes contendo cloro em pelo menos um estágio da síntese. Aproximadamente 57% do cloro gasoso produzido no Brasil é utilizado na produção de dicloroetano (DCE) e óxido de propeno, os quais são utilizados principalmente na fabricação de cloreto de vinila, precursor do PVC, e na produção de poliuretanos (PUs). O precursor do PVC é o 4º produto orgânico mais produzido em quantidade no mundo (Lakshmanan e Murugesan, 2014; Wallau *et al.*, 2015).

As aplicações da soda cáustica também são bastante diversificadas, destacando-se aplicações em sua maioria aos segmentos das indústrias química e

petroquímica, metalurgia, siderurgia e têxtil. Por possuir propriedades alcalinas é muito utilizada na neutralização de poluentes ácidos. É especialmente utilizada na produção de alumínio, papel e celulose, sabões e detergentes, e em diversas outras aplicações (Abiclor, 2018; Braga, 2009).

De acordo com Wang *et al.* (2014), a produção de 1 kg de cloro é acompanhada pela produção de 1,1 kg de soda cáustica e 0,03 kg de hidrogênio, que também são produtos importantes com uma ampla gama de aplicações. No entanto, o hidrogênio é tratado como subproduto pela indústria de cloro-soda e a maior parte não é recuperada para uso posterior e, portanto, desperdiçada.

O processo eletroquímico para produção de cloro e soda demanda um alto consumo de energia. A melhoria significativa do processo reduzindo esse consumo por meio da redução na voltagem da célula, seria benéfica economicamente e ambientalmente. Assim, a tensão da célula e a eficiência da corrente são os parâmetros de processo mais importantes, proporcionais ao consumo de energia de uma indústria de cloro-soda (Kaveh *et al.*, 2009).

Atualmente o custo da energia elétrica vem sofrendo aumentos consideráveis, e faz com que a indústria brasileira de cloro e soda enfrente dificuldades com a sua margem de lucro. Esse problema afeta negativamente e fortemente a competitividade da indústria nacional, criando espaço para a entrada do produto importado, especialmente dos Estados Unidos (Abiclor, 2018).

O crescimento e o desenvolvimento futuro desse setor estão sendo baseados principalmente na demanda do mercado, preocupações e limitações ambientais e preços de energia. Além disso, o desenvolvimento tecnológico dos processos e o ajuste do setor ao novo contexto de melhoria contínua, são fatores adicionais que determinarão o futuro da indústria de cloro-soda (Garcia-Herrero *et al.*, 2017).

2.2 Células eletrolíticas de diafragma utilizadas no processo eletroquímico para produção de cloro e soda

A primeira célula de diafragma comercial usada para produção de cloro é geralmente creditada à Companhia Griesheim na Alemanha em 1888. Segundo a literatura, a primeira célula de diafragma desenvolvida na Grã-Bretanha foi a célula Hargreaves-Bird, operada em 1890 pela United Alkali Company. Um diafragma é uma barreira porosa entre os compartimentos anódico e catódico com a finalidade permitir

o fluxo de íons de sódio para equilibrar a carga do íon hidróxido formado e completar o fluxo de eletricidade no circuito, permitindo também um acúmulo de hidróxido de sódio no compartimento catódico (Millet, 2013).

As primeiras células eletrolíticas utilizando diafragmas de amianto entraram em operação no início dos anos 90 do século XIX. Nesse processo, a salmoura introduzida no compartimento anódico passa pelo diafragma, que é permeável às moléculas de água e aos cátions sódio, para o compartimento catódico. O cloro é produzido no ânodo e no compartimento catódico se forma a soda cáustica que é removida da célula eletrolítica (Wallau *et al.*, 2015).

As células eletrolíticas de diafragma possuem um lado como o ânodo e o outro lado como o cátodo. Nas células de diafragmas modernas, os ânodos são formados por titânio e são cobertos por uma camada superficial de RuO₂. Os cátodos são formados de aço ou de ferro, que não são afetados pela solução de hidróxido (Millet, 2013; Lakshmanan e Murugesan, 2014). Na Figura 1 observa-se um esquema da célula eletrolítica de tecnologia diafragma e as reações que ocorrem no processo.



Figura 1 - Célula eletrolítica de diafragma utilizada no processo eletroquímico para produção de cloro e soda (Eurochlor, 2018).

Na eletrólise, a salmoura saturada entra pelo lado anódico das células, ao mesmo tempo em que a energia elétrica é alimentada, possibilitando o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo. Os íons de cloro se dissociam da molécula de NaCl, formando moléculas de gás na superfície do ânodo. A salmoura atravessa o diafragma na direção do lado catódico, onde ocorre a eletrólise da água, com o íon H+ se associando a outro na superfície do cátodo, formando gás H₂, e a hidroxila OH- une-se ao íon Na+ formando o NaOH (Cunha *et al.*, 2015). A principal reação que acorre no ânodo é a formação do gás cloro:

$$2Cl^- \to Cl_{2(g)} + 2e^- \tag{1}$$

Conforme Lima *et al.* (2010), o diafragma em si não é um separador totalmente eficaz, ele está sujeito ao transporte de alguns íons de hidroxila do católito (licor de célula) para o lado anódico, o chamado migração reversa (*backmigration*). Essa migração reversa diminui a eficiência do sistema devido a reações secundárias. As mais importantes destas reações secundárias são a formação do hipoclorito de sódio (2) e a formação química (3) e eletroquímica (4) do clorato de sódio.

$U_{12} + U_{11} \rightarrow U_{11} + H^2 + U_{11}U$	(2	2)
------------------------------------------------------	----	----

$2HClO + ClO^{-} \rightarrow$	$2Cl^{-} + ClO_{2}^{-}$	$+ 2H^+$	(3)
			(-/

$$6ClO^{-} + 3H_2O \rightarrow 4Cl^{-} + 6H^{+} + 3/2O_2 + 6e^{-} + 2ClO_3^{-}$$
(4)

De acordo com Viana *et al.* (2008), a salmoura saturada de íons Na⁺ em excesso, CLO^- e ClO_3^- fluem para o compartimento catódico através do diafragma onde o H₂ é liberado por decomposição eletrolítica da água nas telas do cátodo pela principal reação que acorre no cátodo:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \tag{5}$$

Os íons Na⁺ em excesso formam com os íons OH^- , CLO^- e ClO_3^- os produtos NaOH (um dos produtos principais), NaClO₃ e NaClO (reações secundárias). A mistura destes produtos com NaCl não eletrolisado e H₂O é denominada de licor de célula. O licor de célula contem entre 11-12% de NaOH e 17% NaCl que é encaminhada para a unidade de evaporação (Jardin Júnior, 2006; Viana *et al.* 2008).

Para a célula eletroquímica operar eficientemente é necessário que o diafragma seja suficientemente poroso para permitir o fluxo hidrodinâmico da salmoura e ao mesmo tempo inibir a migração reversa das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, inibir também a mistura dos gases Cl₂ (no ânodo) e H₂ (no cátodo) produzidos, evitando assim que uma mistura explosiva se forme e possuir baixa resistividade (r). Os diafragmas podem interferir no processo de eletrólise de acordo com o seu tamanho de poros, porosidade, tortuosidade do trajeto capilar, permeabilidade e condutividade superficial do diafragma (Silva, 2015; Viana, 2009).

2.3 Diafragmas

O uso de diafragmas começou em 1888, quando a célula Greisheim foi introduzida na Alemanha. O princípio básico da célula é a redução da corrente reversa e a reação dos íons hidroxílicos com o cloreto utilizando um diafragma poroso, através do qual se estabelece um gradiente hidráulico com a eficiência da célula dependendo do projeto do diafragma (Braga, 2009). O diafragma tem a função de separar a salmoura de alimentação (anólito) do católito contendo soda cáustica (Cunha, 2015).

Para a célula eletroquímica operar eficientemente é necessário que o diafragma seja suficientemente poroso para permitir o fluxo hidrodinâmico da salmoura e ao mesmo tempo inibir a migração reversa das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, e inibir também a mistura dos gases Cl₂ (no ânodo) e H₂ (no cátodo) produzidos evitando que uma mistura explosiva se forme (Viana, 2009).

Em 1925, a técnica deposição de diafragmas de amianto foi inventada. As primeiras células a utilizar o diafragma de amianto foram empregadas com sucesso entre 1928 e 1948. Desde 1977, várias melhorias foram feitas nos componentes das células, a fim de reduzir o consumo de energia. Somente em 1978 as atenções foram voltadas para melhoria do diafragma, obtido pela mistura de fibras de amianto com o politetrafluoretileno (PTFE), a fim de produzir um diafragma dimensionalmente estável. Esse diafragma surgiu com uma melhor estabilidade e não inchava (Almeida Filho *et al.*, 2011; Lakshmanan e Murugesan, 2014).

O amianto teve o seu uso banido devido à crescente preocupação com o seu efeito toxicológico no corpo humano, devido a inalação que pode ocasionar a asbestose, se agravando para o câncer de pulmão (Millet, 2013). O Supremo Tribunal Federal (2017) proibiu a extração, industrialização, comercialização e distribuição de todos os tipos de amianto no Brasil.

Na União Europeia, o uso de fibras de amianto é proibido pelo Regulamento (CE) nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 dezembro de 2006, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH).

A fim de substituir os diafragmas de amianto foram desenvolvidos diafragmas poliméricos para serem aplicados na indústria de cloro-soda. Cerca de 13% da capacidade global das fábricas de diafragma foi baseada em diafragmas poliméricos em 2010, enquanto esta percentagem foi de aproximadamente 30% na União Europeia (Garcia-Herrero *et al.*, 2017). Atualmente, um número significativo de empresas fornece diafragmas de fibra sintética fabricados basicamente com PFTE, cujo desempenho é semelhante ao dos diafragmas de amiantos e são utilizados de modo similar (Braga, 2009). Os diafragmas poliméricos Polyramix[®] da empresa ELTECH Systems e Tephram® da empresa PPG Industries são diafragmas comercialmente difundidos.

Os diafragmas sem amianto desenvolvidos até o momento são compostos de uma mistura de fibras e microfibras poliméricas e uma resina de troca iônica. A composição destes diafragmas sintéticos é basicamente: 65% - 90% em peso de fibras e microfibras e 0,5% - 2% em peso da resina de troca iônica. Materiais surfactantes também têm sido adicionados aos banhos de deposição de diafragma para promover uma melhor dispersão de seus componentes. Materiais inorgânicos também são incorporados ao diafragma polimérico para diminuir a permeabilidade da salmoura através do diafragma. Exemplos desses materiais são a argila atapulgita e os óxidos de vanádio, cromo, zircônio, nióbio, molibdênio, tântalo, titânio, tungstênio e misturas desses (Viana, 2009).

É possível encontrar na literatura predominantemente a utilização de poliolefinas na composição de diafragmas, mas também podem ser utilizados polímeros que possuem grupos CI e F e seus derivados. Dentre esses polímeros utilizados se destacam o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila

(PVC), poli (cloreto de vinilideno) (PVDC), politetrafluoroetileno, poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Cunha, 2015).

Tanto nos diafragmas de amianto, poliméricos, ou misturas destes, o processo deposição do diafragma no cátodo é praticamente o mesmo desde a sua primeira aplicação em 1928. Assim, melhorias em termos de processos são concentradas na tentativa de prever o desempenho no processo eletroquímico para produção de cloro e soda em termos de algumas características físico-químicas do diafragma, como permeabilidade, relação de fibras longas e curtas, condutividade, espessura etc (Almeida Filho *et al.*, 2011).

2.4 Dopagem de diafragmas

A maior parte dos diafragmas sintéticos são constituídos por materiais poliméricos e cargas inorgânicas (argilas e óxidos). As argilas e óxidos são inseridos nos diafragmas por meio do processo de dopagem, com o objetivo de preencher os espaços vazios entre as fibras e formar uma camada superior no diafragma, e com isso diminuir a sua permeabilidade. Na confecção de diafragmas poliméricos podem ser usadas argilas com argilominerais que contêm naturalmente silicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio, como caulim, talco, vermiculita, wollastonita, montmorilonita, ilita, glauconita, atapulgita, sepiolita e hectorita. Dentre esses argilominerais, destacam-se a hectorita (grupo das esmectitas) e a atapulgita (grupo da paligorsquita-sepiolita). A atapulgita juntamente com o óxido de zircônio têm sido as cargas inorgânicas que são preferencialmente utilizadas no processo de dopagem de diafragmas (Cunha, 2015; Silva, 2015).

Argilas são materiais terrosos de granulação fina, formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, além de argilominerais podem conter matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, mica, dolomita e outros minerais residuais e minerais amorfos (Souza Santos, 1989).

A atapulgita (Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH).4H₂O é um argilomineral com morfologia fibrosa, que apresenta uma estrutura cristalina em camada 2:1 com uma dupla camada de tetraedro de silício e uma camada central de octaedro de magnésio, alumínio ou ferro. A fórmula da atapulgita mostra que o argilomineral contém três

formas de água na sua estrutura: (a) coordenada a cátions da folha octaédrica, (b) zeolítica presente nos canais no qual interage tanto com a molécula de H₂O coordenada quanto a folha tetraédrica e (c) água na forma de hidroxila ligada à estrutura do argilomineral no centro da folha octaédrica. Na Figura 2 é possível observar a estrutura cristalina da atapulgita (Xavier et al., 2012).



Figura 2 - Detalhes da estrutura cristalina da atapulgita (Xavier et al., 2012).

Segundo Luz e Almeida (2008), a atapulgita é um silicato complexo de magnésio com uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados. Podem apresentar substituições isomórficas parciais, do magnésio pelo alumínio e/ou ferro, essas substituições resultam em um excesso de cargas negativas. As cargas negativas associadas às altas superfícies específicas tornam a atapulgita um sorvente para algumas moléculas polares ou íons positivos, a capacidade troca catiônica da atapulgita varia entre 20 e 50 meq/100g. A presença de microporos, natureza alongada das partículas, sua granulometria fina e canais em sua estrutura, conferem à atapulgita uma alta superfície específica, capacidade absorção e dessorção de diferentes tipos de materiais.

A argila atapulgita recebe esse nome por ter sido descoberta inicialmente na cidade de Attapulgus, estado da Geórgia, EUA, no entanto, seu principal argilomineral é a paligorsquita. Esse argilomineral geralmente contém materiais e minerais, como matéria orgânica, partículas de quartzo, mica, calcita, dolomita e impurezas nos canais

estruturais. A atapulgita, em comparação com outras argilas, apresenta propriedades físico-químicas que lhe conferem propriedades adequadas para vários usos industriais. Os sedimentos onde ocorrem a atapulgita podem ser lacustres, marinhos ou salinos (Domingos *et al.*, 2012; Luz e Almeida, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram as argilas atapulgitas (passadas em peneiras ABNT 200) fornecidas pelas empresas UBM, Brasil Minas e Basf. O óxido de zircônio foi fornecido pela empresa Basf. Os diafragmas poliméricos sinterizados (mistura de fibras e microfibras a base de poliolefinas, especialmente a PEUAPM) foram fornecidos pelo Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG (LEEq-UFCG). O diafragma polimérico comercial Tephram® utilizado como referência é fabricado pela empresa PPG Industries. A salmoura mineral foi utilizada com concentração em torno de 320,0 g/L.

3.2 Metodologia

Inicialmente, o óxido de zircônio e as atapulgitas foram caracterizados pela análise granulométrica com difração de laser por via úmida. As atapulgitas foram caracterizadas pela análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva e por difração de raios-X. Os diafragmas poliméricos foram dopados com as argilas atapulgitas e óxido de zircônio, e depois caraterizados por meio das propriedades como espessura, permeabilidade, resistividade. Os diafragmas com os melhores resultados tiveram o desempenho eletroquímico avaliado. Na Figura 3 é possível observar o fluxograma das etapas desta pesquisa.



Figura 3 - Fluxograma das etapas da pesquisa.

3.2.1 Caracterização das amostras

3.2.1.1 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG)

Para análise granulométrica por difração de laser, as amostras foram dispersas em água destilada, em seguida a dispersão foi colocada no equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido. As argilas foram passadas em peneira ABNT 200 (0,074 mm). O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.1.2 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX)

As análises químicas das amostras foram realizadas no equipamento EDX-720, marca SHIMADZU, com geração de raios-X feita por meio de um tubo com alvo de Rh. As argilas foram passadas em peneira ABNT 200 (0,074 mm) e prensadas em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 15mm. A partir dos espectrômetros de raios-x se determinou os elementos presentes nas amostras na forma de óxidos, tais como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro, marca SHIMADZU, modelo XRD - 6000, na faixa de $2\theta = 5^{\circ} - 40^{\circ}$, com um passo de 0,0154°, tempo de passo de 58,07s e velocidade do goniômetro de 8°/min, utilizando a radiação ka do Cobre (40kV/30mA). As argilas foram passadas em peneira ABNT 200 (0,074 mm). O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. As fases cristalinas foram identificadas usando as cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

3.2.2 Dopagem dos diafragmas

Os diafragmas poliméricos foram dopados com a inserção das argilas atapulgitas e do óxido de zincônio na forma de dispersão, com composições de 10g/1L, com proporções de 100% óxido de zircônio, 25% argila/75% óxido de zircônio, 50% argila/50% óxido de zircônio, 75% argila/25% óxido de zircônio e 100% argila. Para o processo de dopagem foi medido o volume da dispersão dopante necessário para dopar cada diafragma. Na Tabela 1 estão listadas as denominações dos diafragmas poliméricos e as suas respectivas proporções argila/óxido de zircônio utilizadas em suas dopagens.

Diafragmas	Dopagem
D1	100% óxido de zircônio
D2	25% argila atapulgita Basf/75% óxido de zircônio
D3	50% argila atapulgita Basf/50% óxido de zircônio
D4	75% argila atapulgita Basf/25% óxido de zircônio
D5	25% argila atapulgita UBM/75% óxido de zircônio
D6	50% argila atapulgita UBM/50% óxido de zircônio
D7	75% argila atapulgita UBM/25% óxido de zircônio
D8	25% argila atapulgita Brasil Minas/75% óxido de zircônio
D9	50% argila atapulgita Brasil Minas/50% óxido de zircônio
D10	75% argila atapulgita Brasil Minas/25% óxido de zircônio
D11	100% argila atapulgita Basf

Tabela 1 - Denominações e proporções das dopagens dos diafragmas.

A dopagem dos diafragmas foi realizada em um sistema semelhante ao desenvolvido por Cunha (2015), o esquema desse sistema está apresentado na Figura 4.



Figura 4 - Esquema do sistema de dopagem dos diafragmas (Cunha, 2015).

As composições argila/óxido de zircônio foram dispersas em 1L água destilada utilizando o método de agitação mecânica com rotação de 2000 rpm por 5 minutos. O agitador mecânico utilizado foi o Fisatom (modelo 713D).

Em seguida, a solução foi depositada sobre o diafragma sob condições de vácuo. Logo após a dopagem, o diafragma foi submetido a um tratamento térmico em uma mufla para favorecer a fixação das fibras, uma boa adesão da argila no diafragma e evitar sua perda durante o processo de eletrólise. A mufla utilizada foi a Barnstead/Thermolyne (modelo Furnace 47900).

A programação de aquecimento utilizada na mufla está apresentada na Figura 5, ela foi baseada no trabalho de Cunha (2015) e consiste em cinco estágios com dois platôs, o primeiro de secagem a 100°C e o segundo de sinterização, equivalente a temperatura de fusão do polímero, no caso, o PEUAPM que funde em torno de 145°C.



Figura 5 - Curva de aquecimento.

3.2.3 Espessura

Após o tratamento térmico, foram feitas medições de espessura dos diafragmas utilizando o medidor de espessura da Elecktrophysik (Minitest 4100). Foram realizadas 15 leituras em diferentes pontos representativos da área do diafragma, e em seguida calculado o valor médio e o desvio padrão das espessuras.

3.2.4 Caraterização físico-química dos diafragmas dopados

No processo eletrolítico, as propriedades do diafragma são determinadas pelo fluxo dos íons OH⁻, o qual é regido pelos mecanismos de difusão, migração e convecção (velocidade percolação).

Após um tratamento matemático, Van Zee e White (1986) desenvolveram uma equação adimensional do fluxo dos íons OH⁻ através do diafragma, essa equação está apresentada na Equação 6.

$$N_{OH-} = -\frac{D_{OH-}}{NMac} \frac{dC_{OH-}}{dx} - \frac{D_{OH-}}{NMac} C_{OH-} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} + \upsilon C_{OH-}$$

$$(6)$$

$$\bigcup_{\text{Difusão}} Migração Convecção$$

O primeiro termo da equação refere-se à contribuição da difusão dos íons OH⁻ através do diafragma, e o segundo e terceiro termos referem-se a migração e convecção destes íons, respectivamente. O fluxo de OH⁻ é definido como positivo na direção de x e v a velocidade percolação (cm.s⁻¹) (Almeida Filho *et al.*, 2011).

Este modelo foi utilizado para determinar condições operacionais e o rendimento do processo, como eficiência de corrente, energia e produção de soda da célula (Van Zee e White, 1986).

O modelo determina equações em função de parâmetros operacionais e de três propriedades do diafragma, o número de MacMullin (NMac), a permeabilidade (β) e a espessura (L). Cada uma dessas propriedades foi analisada no LEEq/ UFCG.

3.2.4.1 Ensaio de permeabilidade

De acordo com Van Zee e White (1986), a permeabilidade do diafragma segue a lei de Darcy apresentada na Equação 7, onde a velocidade de percolação através do diafragma está relacionada com a altura hidrostática (h) e a viscosidade do fluido (μ). O coeficiente de permeabilidade (β) foi definido pela quantidade salmoura que percolou o diafragma sob o cátodo para um dado intervalo de tempo. Os ensaios foram realizados a partir do permeâmetro de carga desenvolvido por Cunha (2015) que pode ser observado na Figura 6.

$$\beta = \frac{Q\mu L}{\Delta \rho gh} \tag{7}$$

onde, $\Delta P = \rho gh$ é a diferença de pressão aplicada na amostra, μ é a viscosidade dinâmica do fluido, L a espessura do meio, Q a vazão de permeação e β é a permeabilidade absoluta do meio.



Figura 6 - Esquema experimental do permeâmetro de carga constante (Cunha, 2015).

3.2.4.2 Ensaios de condutividade – Número de MacMullin (NMac)

Poush *et al.* (1983) foram os pesquisadores que propuseram inicialmente uma metodologia para caracterização do diafragma. O número de MacMullin (NMac) é baseado na relação entre resistividades, e é definido como a medida da habilidade de um meio poroso (diafragma) de prevenir o movimento de espécies dissolvidas num eletrólito. Portanto, trata-se de uma medida adimensional relativa entre o coeficiente de difusão de um íon num meio poroso e o coeficiente de difusão deste íon fora deste meio.

A metodologia utilizada neste estudo para a determinação do número de MacMullin foi baseada no trabalho realizado por Poush et al. (1983) e é possível observá-la na Figura 7.



Figura 7 - Esquema do experimento realizado por Poush et al. (1983).

Essa análise foi realizada em uma célula de condutividade associada a um sistema de aferição (gerador de sinal senoidal, voltímetro e amperímetro) que podem ser observados na Figura 8.



Figura 8 - Sistema experimental para medição da condutividade.

O sistema utilizou um sinal senoidal de frequência igual a 1,4 KHz, uma amplitude de onda de 5,0 V e um offset de 0 V. Foram realizadas leituras de voltagem (V) e corrente (i) e a partir desses valores foram calculadas as resistências do meio apenas com o eletrólito (R_0) e a resistência do meio com eletrólito/diafragma (R) por meio da 1^ª lei de Ohm (Equação 8).

$$R = \frac{V}{i} \tag{8}$$

Foi utilizado um resistor *shunt* de 98,1 Ω em paralelo aos eletrodos com o objetivo de facilitar a obtenção dos dados pelo sistema, já que a resistência do eletrólito e eletrólito/diafragma é baixa e pode acabar não sendo lida pelo equipamento. Com isso, o cálculo da resistência foi realizado utilizando a equação equivalente de resistores em paralelo (Equação 9).

$$R_m = \frac{R_d \cdot R_{shunt}}{R_d + R_{shunt}} \to R_d = \frac{R_{shunt} \cdot R_m}{R_{shunt} - R_m} = \frac{98, 1 \cdot R_m}{98, 1 - R_m}$$
(9)

onde, R_m é a resistência medida no sistema, R_{shunt} é a resistência do shunt e R_d é a resistência do diafragma.

Após a determinação das resistências do eletrólito e eletrólito/diafragma, foram determinadas as resistividades do eletrólito (ρ₀) e do eletrólito/diafragma (ρ) utilizando a 2^ª lei de Ohm (Equação 10). Logo depois, determinou-se o número de MacMullim utilizando a Equação 11.

$$R = \rho \frac{L}{A} \tag{10}$$

$$N_{Mac} = \frac{\rho}{\rho_0} \tag{11}$$

3.2.5 Desempenho eletroquímico dos diafragmas

Os diafragmas que apresentaram os melhores resultados de espessura, permeabilidade e NMac foram submetidos ao ensaio eletroquímico para a produção de cloro e soda em escala de bancada. Esse sistema foi desenvolvido no LEEq e
baseia-se no processo utilizado pela indústria. Na Figura 9 observa-se o esquema da célula eletrolítica utilizada que é composta basicamente de duas semi-células, uma anódica e outra catódica, separadas pelo diafragma o que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semi-células.



Figura 9 - Esquema experimental da célula eletroquímica de bancada (Viana, 2009).

Na Figura 10 é possível observar o esquema do reator eletroquímico utilizado que consiste em duas células eletrolíticas associadas em série com a finalidade de se avaliar simultaneamente dois diafragmas em um mesmo ensaio eletrolítico.



Figura 10 - Desenho esquemático do reator eletroquímico com duas células acopladas em série.

A eletrólise foi realizada com o objetivo de investigar o desempenho eletroquímico dos diafragmas desenvolvidos. Portanto, foi avaliado a concentração de soda no licor de célula, teores de cloreto e clorato, eficiência de corrente e de energia. Cada eletrólise foi realizada durante um período de 8 horas, foram coletadas amostras do licor de célula a cada 0,5h, uma corrente média de 6,00 A foi utilizada e o reator foi alimentado com salmoura mineral. Durante todo processo tentou-se manter controlado o nível da salmoura no compartimento anódico, assegurando sua difusão para o compartimento catódico adjacente, mantendo-se a diferença de pressão hidrostática adequada durante o processo.

O produto principal formado pode estar relacionado ao cloro ou a soda produzida durante um determinado período de tempo, no caso deste estudo, o produto principal considerado foi a soda cáustica. O rendimento da eletrólise está ligado com a eficiência de corrente e eficiência de energia, que são determinados juntamente com a produção de soda cáustica. Foram determinadas as eficiências de corrente e de energia conforme o manual Basic Eletrochemistry and Diaphragm Cell Operation (Hooker, 1976). Onde, a eficiência de corrente (E.C.) é definida pela equação 12 e a eficiência de energia (E.E.) é definida pela equação 13.

$$\% E. C. = \frac{Total \ de \ produto \ formado}{Total \ teórico \ de \ produto} x100$$
(12)

$$\% E.E. = \frac{\% E.C.x2,24}{Tensão \ de \ operação \ da \ célula}$$
(13)

onde, 2,24 V corresponde ao potencial teórico de decomposição do processo, ou seja, a eficiência da energia mede a fração de energia total gasta para formar o produto de interesse.

Segundo Cunha (2015), a formação de cloreto e clorato no católito representa perda de eficiência de corrente, porque parte do produto cloro está sendo consumido em reações indesejadas. A quantificação dos índices de cloretos e cloratos no licor de célula são parâmetros para o indicativo de um bom desempenho do diafragma.

Foi determinado a massa teórica de soda com as grandezas envolvidas no processo de eletrólise, como a corrente elétrica (i), a quantidade de carga elétrica (Q) transferida no processo em um determinado tempo (t) de eletrólise.

Por definição, a carga elétrica corresponde a quantidade de elétrons transportados por uma determinada corrente constante em um determinado intervalo de tempo (Equação 14).

$$Q = i.t \tag{14}$$

Visto que:

$$n = \frac{Q}{F} \tag{15}$$

onde, n = número de mols e F= constante de Faraday (igual a 96486 C/mol).

Substituindo a equação 14 na equação 15 e rearranjando, temos:

$$\frac{m}{MM} = \frac{i.t}{F} \to m = \frac{MM.i.t}{F} = \frac{40.i.t.3600}{96486}$$
(16)

onde, m é a massa teórica de soda cáustica, MM a massa molecular de NaOH (correspondente a 40 g/mol) e 3600 corresponde ao fator de correção do tempo de segundos para horas.

Portanto, a massa teórica de NaOH é determinada pela Equação 17:

$$m = 1,4924.\,i.\,t$$
 (17)

Os índices de soda cáustica, cloretos e cloratos foram determinados utilizando a metodologia padrão de análises químicas descritas nos apêndices III a V.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das amostras

4.1.1 Análise Granulométrica das atapulgitas e do óxido de zircônio

Na Figura 11 e na Tabela 2 é possível observar a distribuição granulométrica da atapulgita UBM, atapulgita Brasil Minas, atapugita Basf e do óxido de zircônio.



Figura 11 - Distribuição granulométrica: (a) argila atapulgita UBM, (b) atapulgita Brasil Minas, (c) atapulgita Basf e (d) óxido de zircônio.

Amostras	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Diâmetro médio (µm)
Atapulgita UBM	1,37	7,64	28,76	11,50
Atapulgita Brasil Minas	0,99	6,24	22,89	9,31
Atapulgita Basf	0,80	7,68	20,26	9,30
Óxido de zircônio	0,20	3,74	8,75	4,19

Tabela 2 - Distribuição granulométrica das atapulgitas e do óxido de zircônio.

Na Tabela 2 observa-se o diâmetro médio de partícula das três argilas atapulgitas e do óxido de zircônio utilizados como dopantes nos diafragmas poliméricos. Os diâmetros médios das atapulgitas variam entre 9,30 a 11,50 μ m, provavelmente devido à presença de partículas que não estão totalmente dispersas, já que as partículas de atapulgita normalmente apresentam tamanho inferior a 2 μ m, e a presença de impurezas, como o quartzo, que possui tamanho de partícula que pode ser superior a 50 μ m (Soares, 2013). É possível observar que o óxido de zircônio tem um diâmetro médio de partículas bem menor que o das atapulgitas.

O tamanho de partículas torna-se importante no processo dopagem, porque influencia no preenchimento dos espaços vazios entre as fibras dos diafragmas. Partículas com menores diâmetros e uma larga distribuição do tamanho de partículas promove um maior preenchimento dos espaços vazios, efeito este que é possível ser alcançado nas argilas Brasil Minas e BASF, ao contrário da UBM que possui partículas com maiores diâmetros em comparação com as outras.

4.1.2 Fluorescência de Raios X

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da análise química, onde é possível observar as porcentagens dos constituintes presentes nas três argilas atapulgitas.

Amootroo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃
Amostras UBM Brasil	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
UBM	66,48	15,67	6,84	6,83	1,20	1,91	0,77	0,16	0,09
Brasil Minas	61,18	15,92	9,68	6,33	3,96	1,64	0,73	0,24	0,06
Basf	61,78	12,92	12,23	3,89	6,53	0,88	0,50	0,06	0,09

Tabela 3 - Análise química das argilas atapulgitas.

É possível observar que as argilas atapulgitas são constituídas principalmente de óxidos de silício, alumínio, magnésio e ferro. Além dos principais óxidos que constituem as argilas atapulgitas, observa-se a presença de outros óxidos em diferentes teores. A argila Basf apresenta maiores concentrações de MgO e CaO comparadas as demais, esses óxidos são utilizados como elementos dopantes. Com essas composições químicas, as argilas atapulgitas apresentam potencial para serem utilizadas como elementos dopantes durante o processo eletrolítico e provavelmente pode conferir ao diafragma uma diminuição da permeabilidade (Costa, 2011; Soares, 2013; Teixeira, 2015; Xavier *et al.*, 2012).

4.1.3 Difração de Raios-X

Na Figura 12 é possível observar os difratogramas de raios-X das argilas atapulgitas. Foram identificados os picos característicos da paligorsquita (atapulgita) (Carta JCPDS 31-0783), do quartzo (Carta JCPDS 46-1045) e da Caulinita (Carta JCPDS 78-2110) nas atalpulgitas Brasil Minas e UBM, e na atapulgita Basf foram identificados os picos característicos da atapulgita e do quartzo.



Figura 12 - Difratogramas de Raio-X das argilas atapulgitas.

Conforme Souza Santos (1989) a reflexão de maior intensidade da atapulgita está localizada a aproximadamente $2\theta = 8,50^{\circ}$ plano (110), com a distância interlamelar d = 10,50 Å, esse resultado está de acordo com este trabalho. Outros picos característicos da atapulgita foram identificadas nas três argilas atapulgitas, como em 13,9° plano (200), em 16,4° plano (130), em 19,8° plano (040), em 28,7° plano (420) e em 30,9° plano (350), assim como os picos em 20,89° plano (100) e em 26,65° plano (101) que são características da presença de quartzo e esses resultados corroboram com os documentados por Souza Santos (1989), Batista (2016) e Xavier *et al.* (2012). Nas atapulgitas Brasil Minas e UBM o pico característico principal da Caulinita foi identificado em 12,42° plano (001).

Segundo Xavier *et al.* (2012), o perfil cristalino da atapulgita possui uma alta cristalinidade, se estão presentes praticamente atapulgita e quartzo, e quando a reflexão da atapulgita apresenta uma maior intensidade em relação à reflexão do quartzo, sugere que a amostra tem uma alta pureza. O perfil cristalino da atapulgita

Basf apresenta uma alta cristalinidade, estando presente apenas a atapulgita e o quartzo, sendo o pico em 8,50° plano (110) da atapulgita de maior intensidade em relação ao do quartzo em 26,65° plano (101), o que sugere uma alta pureza na amostra. As atapulgitas Brasil Minas e UBM apresentam o pico do quartzo em maior intensidade em relação ao da atapulgita, o que sugere uma pureza menor do que a da atapulgita Basf.

4.2 Volume da dispersão dopante

Na Tabela 4 estão apresentados os volumes da dispersão dopante utilizados em cada diafragma, é possível observar que quanto maior o percentual de argila menor é a quantidade do volume de dopante utilizado. No diafragma D1 foi utilizado o maior volume de dispersão dopante, provavelmente porque o óxido de zircônio tem menores tamanhos de partículas e elas adentraram mais no diafragma em razão da sua granulometria ser menor do que a das argilas atapulgitas. O volume de dispersão dopante utilizada no processo de dopagem está ligado ao custo da confecção do diafragma, quanto maior a quantidade óxido de zircônio utilizada maior será o custo do processo de dopagem.

Diafragmas	Volume da dispersão dopante (mL)
D1	1000
D2	800
D3	500
D4	200
D5	500
D6	400
D7	200
D8	800
D9	400
D10	200
D11	100

Tabela 4 – Volume da dispersão dopante utilizado nos diafragmas.

4.3 Espessura média

As espessuras médias dos diafragmas antes e depois do processo de dopagem estão apresentadas na Tabela 5, é possível observar que a espessura dos diafragmas aumentou depois de serem dopados devido à presença de óxido de zircônio e das argilas atapulgitas na camada superior do diafragma. As espessuras dos diafragmas dopados apresentaram um valor aproximado de 2,72, exceto a do diafragma D11, onde possivelmente a argila deve ter acumulado na sua camada superior. É possivel observar que antes da dopagem os diafragmas apresentam uma espessura próxima ao do Tephram®.

Diafragmas	Espessura antes da	Espessura depois da
Dialiagilias	dopagem - L (mm)	dopagem - L (mm)
D1	2,274	2,719
D2	2,310	2,636
D3	2,291	2,610
D4	2,334	2,611
D5	2,425	2,659
D6	2,255	2,719
D7	2,390	2,709
D8	2,389	2,720
D9	2,413	2,710
D10	2,383	2,723
D11	2,397	3,121
Tephram [®]	2,	210

Tabela 5 – Espessura média dos diafragmas.

A espessura é uma propriedade importante, porque influencia diretamente na queda de potencial do processo. Diafragmas muito espessos tendem a possuir elevado NMac, uma elevada resistividade e consequentemente contribuem para um aumento na tensão de célula, e assim demandam um alto consumo de energia. É necessária a obtenção de diafragmas com menor espessura possível sem prejudicar as suas propriedades (Cunha, 2015; Viana, 2009).

4.4 Permeabilidade

Na Tabela 6 é possível observar a permeabilidade dos diafragmas. Embora as argilas atapulgitas possuam uma granulometria maior que a do óxido de zircônio, os diafragmas D4, D7 e D10 dopados com 75% argila atapulgita e 25% óxido de zircônio apresentaram as menores permeabilidades, possivelmente devido a essas proporções terem preenchido os vazios presentes nos diafragmas de modo mais eficiente. O diafragma D4 apresentou a menor permeabilidade, provavelmente isso aconteceu devido à argila atapulgita Basf apresentar uma menor granulometria e uma larga distribuição do tamanho de partículas em comparação com as outras argilas e ter conferido aos diafragmas um maior preenchimento dos espaços vazios.

Diafragmas	Permeabilidade - β x 10 ⁸ (cm ²)
D1	5,10
D2	6,93
D3	4,77
D4	2,24
D5	7,30
D6	5,44
D7	4,49
D8	6,98
D9	5,43
D10	4,06
D11	9,50
Tephram [®]	8,97

Tabela 6 – Permeabilidade dos diafragmas.

Uma alta permeabilidade do diafragma no processo de eletrólise da salmoura significa pouca resistência à migração dos íons, podendo ocasionar na migração reversa dos íons formando reações secundárias, como hipoclorito de sódio e clorato de sódio e consequentemente diminuir a eficiência do processo. Esse mecanismo de migração reversa pode ser favorecido pelas condições de operação, como pH do anólito, concentração de sal na salmoura e temperatura. Uma elevada permeabilidade

de um diafragma também contribui para a diluição do licor de célula (Lima *et al.*, 2010; Silva, 2015; Viana *et al.*, 2008).

Outra função do diafragma é manter o diferencial hidráulico entre o anólito e o católito, e juntamente com a vazão de alimentação de salmoura ajudam neste controle de pressão. Logo, se o diafragma for muito permeável além de minimizar a eficiência poderá ocasionar uma mistura explosiva entre os gases dos dois compartimentos, o cloro e o hidrogênio (Cunha, 2015; Viana, 2009).

4.5 Resistividade dos diafragmas – Número de MacMullim (NMac)

O número de MacMullim relaciona a resistividade do diafragma saturado em um eletrólito com a resistividade do eletrólito, ele caracteriza a resistividade que é oferecida pelo diafragma para o rendimento energético do processo. Portanto, quanto menor for a resistividade do diafragma, menor será número de MacMullim e menor o consumo energético do processo (Caldwell et al., 1982).

Analisando a Tabela 7, observa-se que os diafragmas D2, D3 e D4 apresentaram os menores valores do número de MacMullin, provavelmente devido a esses diafragmas apresentarem as menores espessuras em comparação aos outros diafragmas e possivelmente porque a atapulgita Basf apresenta uma alta pureza, estando presente apenas a atapulgita e o quartzo em sua composição. Enquanto o diafragma D11 apresentou o maior valor de NMac, isso pode estar diretamente associado a ele ter apresentado a maior espessura em comparação aos outros diafragmas, o que lhe confere uma maior resistência a migração de íons elevando o seu valor de NMac.

Diafragmas	NMac
D1	1,23
D2	1,05
D3	1,09
D4	1,13
D5	1,15
D6	1,18
D7	1,26
D8	1,18
D9	1,27
D10	1,31
D11	2,83
Tephram [®]	2,73

Tabela 7 - Resistividade dos diafragmas (NMac).

4.6 Avaliação dos Diafragmas

Analisando as Figuras de 13 a 15 foi possível selecionar os diafragmas dopados que apresentaram os melhores resultados para serem avaliados nos ensaios de eletrólise. A Figura 13 correlaciona a espessura com a permeabilidade dos diafragmas, a Figura 14 correlaciona a espessura com o NMac dos diafragmas e a Figura 15 correlaciona o NMac com a permeabilidade dos diafragmas.





Figura 14 - Gráfico da espessura e NMac dos diafragmas poliméricos.



Figura 15 - Gráfico do NMac e permeabilidade dos diafragmas poliméricos.

Nas Figuras de 13 a 15, os pontos de 1 a 11 da abcissa correspondem aos diafragmas dopados e o ponto 12 da abcissa corresponde ao Tephram®. Foi tomado como base de análise o intervalo da espessura de 2,6 a 2,72 mm, o intervalo da permeabilidade de 2 a 4,5 x 10⁸ cm² e o intervalo do NMac de 1 a 1,31. A partir de uma análise dos parâmetros físico-químicos mencionados anteriormente para os diafragmas poliméricos dopados e o Tephram®, os diafragmas D4, D7 e D10, os quais apresentaram valores de espessuras aproximados, as menores permeabilidades e valores intermediários de NMac, foram selecionados para serem submetidos aos ensaios de eletrólise.

4.7 Eletrólise da Salmoura

Na Tabela 8 observa-se os resultados obtidos nos ensaios de eletrólise para os diafragmas poliméricos dopados e o Tephram®.

Diafragma	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	NaOH (g/L)	NaCl Licor (g/L)	NaClO ₃ (g/L)	M _{NaOH} Produzida (g)	M _{№аОН} Teórica (g)	%E.C.	%E.E.
Tephram®	3,88	6,00	11,04	268,87	0,25	63,20	72,47	87,21	51,01
D4	6,07	6,00	15,36	209,25	0,33	68,74	71,64	95,95	44,55
D7	6,40	6,01	8,32	254,84	0,58	50,67	71,64	70,73	30,28
D10	6,22	6,00	12,08	223,28	0,44	64,27	71,87	89,41	39,18

Tabela 8 - Resultados dos ensaios eletrolíticos dos diafragmas.

É possível observar que os diafragmas D4 e D10 apresentaram concentrações de NaOH superiores ao do Tephram®, mas possuem maiores concentrações de NaClO₃ que o Tephram®. Isso acontece devido à alta queda de potencial alcançada pelo D4 e D10, respectivamente 6,07 V e 6,22V, enquanto a do Tephram® foi 3,88V. Quanto maior a queda de potencial maior a intensidade de campo elétrico, o que favorece a migração de íons hidroxila do compartimento catódico para o compartimento anódico, a chamada migração reversa. Essa migração reversa diminui a eficiência do sistema devido à formação de reações secundárias, a mais importante dessas reações é a formação de clorato de sódio (Lima *et al.*, 2010).

A eficiência de corrente (E.C.) é uma variável que relaciona a massa de soda produzida durante a eletrólise com a massa teórica (Jardin Júnior, 2006). O diafragma D4 apresentou a maior E.C. da ordem de 95,95%, em razão de ter a massa de NaOH produzida mais próxima em relação a massa de NaOH teórica. Quanto ao aspecto energético, observa-se a tensão média de célula e a eficiência de energia (E.E). Todos os diafragmas poliméricos dopados apresentaram uma tensão média superior à do Tephram®, isso explica as E.E. deles serem menores do que a do Tephram®. O diafragma dopado D4 foi o que apresentou o resultado das propriedades mais próximo do Tephram®.

A cada 0,5h foram coletadas amostras do licor de célula e a partir delas foram obtidas as concentrações de soda pontual e total durante as 8h de eletrólise. Na Figura 16 observa-se as concentrações dos diafragmas. Analisando os 4 diafragmas observa-se um aumento das concentrações de soda pontual e total produzidas até em torno de 6 horas de eletrólise após as 6h as concentrações começam a estabilizar.



(a)



Figura 16 - Concentração de soda dos diafragmas durantes as 8h de eletrólise: (a) concentração pontual e (b) concentração total.

É possível observar que os diafragmas D4 e D10 apresentaram concentrações pontual e total de NaOH superiores ao do Tephram® e do diafragma D7. Isso pode ser explicado devido aos diafragmas D4 e D10 apresentarem menores permeabilidade em comparação aos diafragmas Tephram® e D7, e uma menor permeabilidade fornece uma maior resistência a difusão dos íons, podendo contribuir para uma menor diluição do licor de célula (Viana *et al.*, 2008).

5 CONCLUSÃO

Os diafragmas poliméricos foram dopados com sucesso pelas argilas atapulgitas da UBM, Brasil Minas e Basf e com o óxido de zircônio. As atapulgitas Basf e Brasil Minas apresentaram os menores diâmetros e uma larga distribuição do tamanho de partículas, promovendo um maior preenchimento dos espaços vazios nos diafragmas. A atapulgita Basf apresentou a maior concentração de MgO e CaO, e o seu perfil cristalino apresenta uma alta cristalinidade estando presente apenas a atapulgita e o quartzo em sua composição, sendo o pico em 8,50° plano (110) da atapulgita de maior intensidade em relação ao do quartzo o que sugere uma alta pureza na amostra em comparação com as atapulgitas Brasil Minas e UBM.

As espessuras dos diafragmas poliméricos dopados apresentaram um valor aproximado de 2,72. O diafragma D4 (75% de atapulgita Basf) apresentou a menor permeabilidade e mais próxima a do diafragma Tephram®. Os diafragmas D2 (25% de atapulgita Basf), D3 (50% de atapulgita Basf) e D4 apresentaram os menores valores do número de MacMullin provavelmente porque apresentaram as menores espessuras, enquanto o diafragma D11 apresentou o maior valor de NMac isso pode está diretamente relacionado a sua maior espessura em comparação aos outros diafragmas, o que lhe confere uma maior resistência a migração de íons e elevando o seu valor de NMac. Os resultados obtidos mostram que os diafragmas D4, D7 (75% atapulgita UBM) e D10 (75% atapulgita Brasil Minas) apresentaram os melhores resultados. Dentre esses diafragmas, o diafragma D4 apresentou os resultados da eletrólise mais próximos ao do diafragma comercial Tephram® com a concentração de soda de 15,36 g/L e o menor teor de clorato de sódio no licor de célula de 0,33 g/L.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

 Avaliar economicamente os diafragmas D4, D7 e D10, analisando o seu custo e benefício em comparação ao Tephram ®.

 Realizar eletrólises em períodos maiores que 8 horas com os diafragmas D4,
D7 e D10, com o intuito de avaliar os seus desempenhos em condições mais próximas a da indústria.

• Estudar outros tipos de argilas e óxidos que possam ser utilizados no processo de dopagem dos diafragmas e avaliar as suas propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICLOR. ABICLOR, 2018. Disponível em: < http://www.abiclor.com.br/ >. Acesso em: 24/05/2018.

ALMEIDA FILHO, E. M.; VILAR, E. O.; FEITOZA, A. C. O. Physical-chemical characterization and statistical modeling applied in a chlor-alkali diaphragm-cell process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 4, p. 491-498, 2011. doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.08.007

ALMEIDA FILHO, E. M. A. Caracterização Físico-Química e Modelagem Estatística de Diafragmas de Células Eletrolíticas Utilizadas para Produção de cloro e soda. 2009. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

BATISTA, T. S. Estudo de Remoção de Óleo Emulsionado em Efluentes Sintéticos Utilizando a Argila Atapulgita como Adsorvente. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

BRAGA, J. M. F. Análise da viabilidade econômica da integração de sistemas de célula a combustível, nas plantas de cloro-soda, para utilização do hidrogênio gerado no processo. 2009. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

CALDWELL, D. L.; POUSH, K. A.; WHITE, R. E.; VAN ZEE, J. W. Mathematical model of the chlorine cell diaphragm. **Electrochemical Society 161st Meeting.** Montreal, Canadá, 1982.

COSTA, A. C. S. **Caracterização de Atapulgita Visando Aplicação para Reforço de Materiais Poliméricos.** 2011. 64f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande Do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande Do Norte.

CUNHA, C. T. C. **Desenvolvimento de diafragmas poliméricos aplicáveis na produção eletrolítica de cloro e soda**. 2015. 116f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

CUNHA, C.T.C.; FREITAS, P. A. S.; VILAR, E. O.; LIRA, H. L.; Melo, T. J. A. Influência da temperatura sobre a tensão de célula no processo eletrolítico à diafragma para produção de cloro-soda. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 2, p. 62-67, 2015.

DOMINGOS, L. G.; SILVA, A. C.; ITO, E. N.; ACCHAR, W. Caracterização da argila atapulgita natural e atapulgita tratada. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2012.

EUROCHLOR. **The diaphragm cell process**, 2018. Disponível em: < http://www.eurochlor.org >. Acesso em: 23/05/2018.

GARCIA-HERRERO, I.; MARGALLO, M.; ONANDÍA, R.; ALDACO, R.; IRABIEN, A. Environmental challenges of the chlor-alkali production: Seeking answers from a life cycle approach. **Science of The Total Environment,** v. 580, p. 147-157, 2017. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.202

HOOKER. **Basic Eletrochemistry and Diaphragm cell Operation**; Salgema Industrias Químicas S. A.; Produção, 1976.

JARDIN JÚNIOR, R. N. **Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização.** 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

KAVEH, S. N.; MOHAMMADI, F.; ASHRAFIZADEH, S. N. Prediction of cell voltage and current efficiency in a lab scale chlor-alkali membrane cell based on support vector machines. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2, p. 161-172, 2009. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.030

LAKSHMANAN, S.; MURUGESAN, T. The chlor-alkali process: Work in Progress. **Clean Technologies and Environmental Policy,** v. 16, n. 2, p. 225-234, 2014. doi: https://doi.org/10.1007/s10098-013-0630-6

LIMA, P. R.; MIRAPALHETA, A.; DOS SANTOS ANDRADE, M. H.; VILAR, E. O.; E SILVA, C. L. D. P.; TONHOLO, J. Energy loss in electrochemical diaphragm process of chlorine and alkali industry–A collateral effect of the undesirable generation of chlorate. **Energy,** v. 35, n. 5, p. 2174-2178, 2010. doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.01.039

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. Argila - atapulgita e sepiolita. **Rochas e minerais industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.223-238, 2008.

MADAENI, S. S.; KAZEMI, V. Treatment of saturated brine in chlor-alkali process using membranes. **Separation and Purification Technology,** v. 61, n. 1, p. 68-74, 2008. doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.028

MILLET, P. Chlor-alkali technology: fundamentals, processes and materials for diaphragms and membranes. **Handbook of Membrane Reactors: Reactor Types and Industrial Applications**: Elsevier, p.384-415, 2013.

POUSH, K. A.; CALDWELL, D. L.; VAN ZEE, J., WHITE, R.E. Characterization of asbestos diaphgrams for chlor-alkali electrolysis. **Modern Chlor-Alkali Technology**: Ellis Horwood Limited, v.2, 1983.

SHIM, J.-H.; JEONG, J.-Y.; PARK, J.-Y. SWRO brine reuse by diaphragm-type chloralkali electrolysis to produce alkali-activated slag. **Desalination**, v. 413, p. 10-18, 2017. doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.02.019

SILVA, M. L. G. **Obtenção e Caracterização de Argila Piauiense Paligorsquita (Atapulgita) Organofilizada para Uso em Formulações Cosméticas.** 2011. 106f. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas). Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-Piauí.

SILVA, T. M. Caracterização e Modelagem Estatística do Diafragma Sintético utilizado na Planta de cloro e soda – Maceió/AL. 2015. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

SOARES, D. S. Avaliação da Argila Atapulgita para Potencial Uso como Excipiente Farmacêutico em Formas Sólidas. 2013. 93f. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas). Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande Do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande Do Norte.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. Edgard Blücher, v. 1, 2 Ed., 1989.

Supremo Tribunal Federal. **STF reafirma inconstitucionalidade dispositivo que permitia extração de amianto crisotila**, 2017. Disponível em: < http://www.stf.jus.br/portal/cms/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=363263 >. Acesso em: 23/04/2018.

TEIXEIRA, R. N. P. Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de Efluentes de Indústrias de Galvanoplastia Usando o Sistema Híbrido Adsorção-Eletro-Flotação-Coagulação. 2015. 188f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-Ceará.

VAN ZEE, J.; WHITE, R. E. Simple Models for Diaphragm-Type Chlorine/Caustic Cells II. Effect of Acidic Anolyte on Steady-State Caustic Yield. **Journal Electrochemistry Society,** v. 133, p. 508-515, 1986. doi: https://doi.org/10.1149/1.2108610

VIANA, K. M. S. **Diafragmas de PEUAPM para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro e soda**. 2009. 113f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

VIANA, K. M. S.; VILAR, E. O.; LIRA, H. L.; Melo, T. J. A.; Filho, E. M. A. Avaliação do desempenho do compósito amianto/polietileno durante a eletrólise da salmoura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 12-19, 2008.

WALLAU, M.; BIANCHINI, D.; EBERSOL, C. P.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; BARBOZA, T. M. Química verdadeiramente verde: propriedades químicas do cloro e sua ilustração por experimentos em escala miniaturizada. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 436-445, 2015. doi: https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140314

WANG, X.; TEICHGRAEBER, H.; PALAZOGLU, A.; EL-FARRA, N. H. An economic receding horizon optimization approach for energy management in the chlor-alkali process with hybrid renewable energy generation. **Journal of Process Control**, v. 24, n. 8, p. 1318-1327, 2014. doi: https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2014.04.017

XAVIER, K. C. M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v.5, p.60-70, 2012. doi: http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.1111

APÊNDICE

APÊNDICE I – CÁLCULOS DE ESPESSURA E PERMEABILIDADE

Lei de Darcy	$\rho_{salmoura} =$	1,22	g/cm ³	µ _{salmoura} =	0,018368	g/cm.s
$Q = -kA/\mu \ \Delta P/L$ $k = -\Omega \mu L/A \Delta P = -\Omega L$	$\Delta P_1 = \rho g h$	2,59E+04	g/s	λ = μ/ <i>Α</i> Δ <i>Ρ</i> =	3,89E-08	
$n = \alpha \mu D / \Pi \Delta I = \alpha L h$	A =	18,20	cm²	> área furo	S	

Diafragma 1 (D1)

								Velocidade	
						Espessura	Vazão	de	Permeabilidade
								Percolação	
D1	Massa Medida(g)	B1/B2	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm³/s)	υ₅(cm/s)	K (cm²)
1	113,44	B1	48,23	65,210	10	2,719	5,3451	2,94E-01	5,65E-08
2	105,25	B2	48,15	57,100	10	2,719	4,6803	2,57E-01	4,95E-08
3	109,89	B1	48,23	61,660	10	2,719	5,0541	2,78E-01	5,35E-08
4	106,52	B2	48,15	58,370	10	2,719	4,7844	2,63E-01	5,06E-08
5	104,57	B1	48,23	56,340	10	2,719	4,6180	2,54E-01	4,88E-08
6	112,14	B2	48,15	63,990	10	2,719	5,2451	2,88E-01	5,55E-08
7	109,63	B1	48,23	61,400	10	2,719	5,0328	2,77E-01	5,32E-08
8	101,68	B2	48,15	53,530	10	2,719	4,3877	2,41E-01	4,64E-08
9	110,11	B1	48,23	61,880	10	2,719	5,0721	2,79E-01	5,36E-08
10	101,58	B2	48,15	53,430	10	2,719	4,3795	2,41E-01	4,63E-08
11	109,78	B1	48,23	61,550	10	2,719	5,0451	2,77E-01	5,34E-08
12	108,92	B2	48,15	60,770	10	2,719	4,9811	2,74E-01	5,27E-08
13	106,92	B1	48,23	58,690	10	2,719	4,8107	2,64E-01	5,09E-08
14	100,28	B2	48,15	52,130	10	2,719	4,2730	2,35E-01	4,52E-08
15	105,10	B1	48,23	56,870	10	2,719	4,6615	2,56E-01	4,93E-08
					MEDIA	2,72	4,8247	2,65E-01	5,10E-08
					DESVIO	0,00	0,3233	1,78E-02	3,42E-09

Diafragma 2 (D2)

	-								
						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D2	Massa Medida(g)	B1/B2	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm³/s)	υ _s (cm/s)	K (cm²)
1	135,67	B1	48,23	87,440	10	2,636	7,1672	3,94E-01	7,35E-08
2	136,84	B2	48,15	88,690	10	2,636	7,2697	3,99E-01	7,45E-08
3	124,06	B1	48,23	75,830	10	2,636	6,2156	3,42E-01	6,37E-08
4	129,10	B2	48,15	80,950	10	2,636	6,6352	3,65E-01	6,80E-08
5	135,42	B1	48,23	87,190	10	2,636	7,1467	3,93E-01	7,33E-08
6	127,91	B2	48,15	79,760	10	2,636	6,5377	3,59E-01	6,70E-08
7	133,73	B1	48,23	85,500	10	2,636	7,0082	3,85E-01	7,19E-08
8	128,79	B2	48,15	80,640	10	2,636	6,6098	3,63E-01	6,78E-08
9	130,31	B1	48,23	82,080	10	2,636	6,7279	3,70E-01	6,90E-08
10	127,34	B2	48,15	79,190	10	2,636	6,4910	3,57E-01	6,66E-08
11	132,57	B1	48,23	84,340	10	2,636	6,9131	3,80E-01	7,09E-08
12	126,95	B2	48,15	78,800	10	2,636	6,4590	3,55E-01	6,62E-08
13	133,33	B1	48,23	85,100	10	2,636	6,9754	3,83E-01	7,15E-08
14	125,67	B2	48,15	77,520	10	2,636	6,3541	3,49E-01	6,52E-08
15	131,62	B1	48,23	83,390	10	2,636	6,8352	3,76E-01	7,01E-08
					MEDIA	2,64	6,7564	3,71E-01	6,93E-08
					DESVIO	0,00	0,3190	1,75E-02	3,27E-09

Diafragma 3 (D3)

						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D3	Massa Medida(g)	81/82	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm²/s)	v _a (cm/s)	K (cm²)
1	103,95	81	48,52	55,433	10	2,61	4,5437	2,50E-01	4.61E-08
2	106,12	B2	48,25	57,870	10	2,61	4,7434	2,61E-01	4,82E-08
3	104,67	B1	48,52	56,154	10	2,61	4,6028	2,53E-01	4,67E-08
4	108,25	B2	48,25	60,003	10	2,61	4,9183	2,70E-01	4,99E-08
5	104,22	81	48,52	55,700	10	2,61	4,5656	2,51E-01	4,64E-08
6	107,50	B2	48,25	59,250	10	2,61	4,8566	2,67E-01	4,93E-08
7	108.26	B1	48,52	59,735	10	2,61	4,8963	2.69E-01	4,97E-08
8	106,33	BZ	48,25	58,075	10	2,61	4,7602	2,62E-01	4,83E-08
9	102,83	B1	48,52	54,307	10	2,61	4,4514	2,45E-01	4,52E-08
10	103,55	82	48.25	55,298	10	2,61	4.5326	2,49E-01	4.60E-08
11	107,24	81	48,52	58,719	10	2,61	4,8130	2.64L-01	4,89E-08
12	104,54	B2	48,25	56,293	10	2,61	4,6142	2,54E-01	4,68E-08
13	105,25	B1	48,52	56,729	10	2,61	4,6499	2,55E-01	4,72E-08
14	107,33	B2	48,25	59.082	10	2,61	4,8428	2.66E-01	4,92E-08
15	106,45	B1	48,52	57,932	10	2,61	4,7485	2,61E-01	4,82E-08
					MEDIA	2,61	4,7026	2.58E-01	4,77E-08
					DESVIO	0,00	0.1472	8,09E-03	1,49E-09

Diafragma 4 (D4)

						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidad
D4	Massa Medida(g)	81/82	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm*/s)	υ₂(cm/s)	K (cm*)
1	75,63	B1	48,52	27,110	10	2,611	2.2221	1,22E-01	2.26E-08
.2	74,08	82	48,25	25,832	10	2,611	2.1174	1,16E-01	2,15E-08
3	75,97	81	48,52	27,452	10	2,611	2,2502	1,24E-01	2,29E-08
4	73,82	82	48,25	25,567	10	2,611	2,0957	1,15E-01	2,13E-08
5	76,20	81	48,52	27,684	10	2,611	2,2692	1,25E-01	2,30E-08
6	73.69	82	48,25	25,443	10	2,611	2.0855	1,15E-01	2.12E-08
7	75,21	81	48,52	26,686	10	2,611	2,1874	1,20E-01	2,22E-08
8	73,99	82	48,25	25,739	10	2,611	2,1098	1,16E-01	2,14E-08
9	77.63	81	48.52	29,113	10	2,611	2,3863	1,31E-01	2,42E-08
10	74,60	B2	48,25	26,351	10	2,611	2,1599	1.19E-01	2.19E-08
11	77,34	81	48,52	28,822	10	2,611	2.3625	1,301-01	2,40E-08
12	76,19	82	48,25	27,937	10	2,611	2,2899	1,26E-01	2,33E-08
13	74,43	81	48,52	25,905	10	2,611	2,1234	1,17E-01	2,16E-08
14	77,56	82	48.25	29,307	10	2,611	2.4022	1.32E-01	2.44E-08
15	73,99	81	48,52	25,473	10	2,011	2,0880	1,15E-01	2,121-08
	and the second	1 - 5 - 6 - 6 - 6 - 6	20.00-01-24	Christian Chairman	MEDIA	2,61	2,2100	1.21E-01	2,24E-08
				1 8	DESVIO	0,00	0,1120	6,15E-03	1,14E-09

Diafragma 5 (D5)

							Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
	D5	Massa Medida(g)	81/82	Tere Béquer(g)	Messa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm*/s)	v _a (cm/s)	K (cm²)
1	1	133,13	81	48.52	84,612	10	2,659	6,9354	3,81E-01	7,17E-08
0	2	133,56	82	48.25	85,314	10	2,659	6,9930	3,84E-01	7.23E-08
	3	137,74	81	48,52	89,220	10	2,659	7,3131	4,02E-01	7,56E-08
	4	138,76	82	48,25	90,505	10	2,659	7,4184	4.08E-01	7.67E-08
	5	135.57	81	48,52	87,046	10	2,659	7.1349	3.92E-01	7,38E-08
1	6	132.09	B2	48,25	83,836	10	2,659	6,8718	3,78E-01	7,11E-08
	7	135,09	81	48,52	86,574	10	2,659	7.0962	3.90E-01	7.34E-08
1	8	134.10	82	48,25	85.848	10	2,659	7.0367	3,87E-01	7.28E-08
	9	138.21	81	48.52	89,691	10	2,659	7,3517	4.04E-01	7.60E-08
ſ	10	132.97	82	48,25	84,723	10	2,659	6,9445	3,82E-01	7.18E-08
Τ	11	133.30	81	48,52	84,780	10	2,659	6.9492	3.82E-01	7.19E-08
	12	133.49	82	48,25	85,240	10	2,659	6,9869	3,84E-01	7,23E-08
	13	134,31	81	48.52	85,793	10	2,659	7.0322	3,86E-01	7.27E-08
	14	132,12	82	48,25	83,872	10	2,659	6,8748	3,78E-01	7,11E-08
	15	132,13	81	48.52	83,612	10	2,659	6.8534	3.77E-01	7,09E-08
1					2	MEDIA	2,66	7,0528	3,88E-01	7,30E-08
Т					0	DESVIO	0.00	0.1790	9,83E-03	1.85E-09

Diafragma 6 (D6)

						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D6	Massa Medida(g)	81/82	Tere Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm*/s)	v₄(cm/s)	K (cm²)
1	114,40	81	48.52	65.883	10	2,719	5,4002	2.97E-01	5,71E-08
2	112,09	82	48,25	63,840	10	2,719	5,2328	2,88E-01	5,536-08
3	112.72	81	48,52	64,200	10	2,719	5,2623	2.891-01	5.57E-08
4	113.57	62	48,25	65.316	10	2,719	5,3538	2.94E-01	5,66E-08
5	111,83	81	48,52	63,308	10	2,719	5,1892	2,85E-01	5,49E-08
6	111,63	82	48,25	63,378	10	2,719	5,1949	2,85E-01	5,49E-08
7	111,21	81	48,52	62.694	10	2,719	5,1389	2,82E-01	5,44E-08
8	111.02	82	48,25	62,770	10	2,719	5,1451	2,830-01	5,44E-08
9	112,90	81	48,52	64,380	10	2,719	5,2770	2,90E-01	5,581-08
10	112,87	82	48,25	64.621	10	2,719	5,2968	2.91E-01	5,60E-08
3.1	109,70	81	48,52	61,178	10	2,719	5,0146	2.76E-01	5,30E-08
12	112,65	82	48,25	64,398	10	2,719	5,2785	2,906-01	5,58E-08
13	97.61	81	48.52	49.088	10	2,719	4,0236	2,216-01	4,26E-08
14	111,35	82	48,25	63.101	10	2,719	5,1722	2.84E-01	5,472-08
15	112,08	81	48,52	63,564	10	2,719	5,2102	2,86E-01	5,51E-08
					MEDIA	2,72	5,1460	2,838-01	5,44E-08
				0	DESVIO	0.00	0,3243	1,78E-02	3,43E-09

Diafragma 7 (D7)

						Espessura	Vazão	de Percolação	Permeabilidade
D7	Massa Medida(g)	B1/82	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm*/s)	v _s (cm/s)	K (cm²)
1	105,99	B1	48,52	57,468	10	2,709	4,7105	2,59E-01	4,96E-08
2	102,60	B2	48,25	54,345	10	2,709	4,4545	2,45E-01	4,69E-08
3	99,89	B1	48,52	51,371	10	2,709	4,2107	2,31E-01	4,44E-08
4	102,09	B2	48,25	53,839	10	2,709	4,4130	2,42E-01	4,65E-08
5	99,85	B1	48,52	51,329	10	2,709	4,2073	2,31E-01	4,43E-08
6	99,93	B2	48,25	51,677	10	2,709	4,2358	2,33E-01	4,46E-08
7	99,33	B1	48,52	50,805	10	2,709	4,1643	2,29E-01	4,39E-08
8	102,92	B2	48,25	54,674	10	2,709	4,4815	2,46E-01	4,72E-08
9	96,02	B1	48,52	47,499	10	2,709	3,8934	2,14E-01	4,10E-08
10	96,97	B2	48,25	48,723	10	2,709	3,9937	2,19E-01	4,21E-08
11	98,80	B1	48,52	50,281	10	2,709	4,1214	2,26E-01	4,34E-08
12	105,28	B2	48,25	57,028	10	2,709	4,6744	2,57E-01	4,93E-08
13	98,59	B1	48,52	50,065	10	2,709	4,1037	2,25E-01	4,32E-08
14	97,96	B2	48,25	49,712	10	2,709	4,0748	2,24E-01	4,29E-08
15	99,41	B1	48,52	50,887	10	2,709	4,1711	2,29E-01	4,40E-08
	-				MEDIA	2,71	4,2607	2,34E-01	4,49E-08
					DESVIO	0,00	0,2377	1,31E-02	2,51E-09

Diafragma 8 (D8)

						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D8	Massa Medida(g)	B1/B2	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm³/s)	υ₅(cm/s)	K (cm²)
1	128,85	B1	48,52	80,326	10	2,72	6,5841	3,62E-01	6,97E-08
2	128,06	B2	48,25	79,811	10	2,72	6,5419	3,59E-01	6,92E-08
3	130,06	B1	48,52	81,541	10	2,72	6,6837	3,67E-01	7,07E-08
4	122,74	B2	48,25	74,487	10	2,72	6,1055	3,35E-01	6,46E-08
5	129,09	B1	48,52	80,569	10	2,72	6,6040	3,63E-01	6,99E-08
6	129,92	B2	48,25	81,671	10	2,72	6,6943	3,68E-01	7,08E-08
7	125,93	B1	48,52	77,406	10	2,72	6,3448	3,49E-01	6,71E-08
8	130,22	B2	48,25	81,970	10	2,72	6,7189	3,69E-01	7,11E-08
9	128,47	B1	48,52	79,947	10	2,72	6,5530	3,60E-01	6,93E-08
10	127,81	B2	48,25	79,559	10	2,72	6,5212	3,58E-01	6,90E-08
11	128,17	B1	48,52	79,653	10	2,72	6,5289	3,59E-01	6,91E-08
12	126,65	B2	48,25	78,404	10	2,72	6,4266	3,53E-01	6,80E-08
13	130,53	B1	48,52	82,007	10	2,72	6,7219	3,69E-01	7,11E-08
14	131,80	B2	48,25	83,554	10	2,72	6,8487	3,76E-01	7,25E-08
15	134,92	B1	48,52	86,404	10	2,72	7,0823	3,89E-01	7,49E-08
					MEDIA	2,72	6,5973	3,62E-01	6,98E-08
					DESVIO	0,00	0,2230	1,23E-02	2,36E-09

Diafragma 9 (D9)

					-				
						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D9	Massa Medida(g)	B1/B2	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm³/s)	υ₅(cm/s)	K (cm²)
1	107,56	B1	48,52	59,037	10	2,71	4,8391	2,66E-01	5,10E-08
2	113,09	B2	48,25	64,837	10	2,71	5,3145	2,92E-01	5,60E-08
3	111,88	B1	48,52	63,355	10	2,71	5,1930	2,85E-01	5,47E-08
4	113,74	B2	48,25	65,489	10	2,71	5,3680	2,95E-01	5,66E-08
5	111,56	B1	48,52	63,037	10	2,71	5,1670	2,84E-01	5,45E-08
6	107,25	B2	48,25	58,999	10	2,71	4,8360	2,66E-01	5,10E-08
7	109,25	B1	48,52	60,729	10	2,71	4,9778	2,74E-01	5,25E-08
8	112,21	B2	48,25	63,963	10	2,71	5,2429	2,88E-01	5,53E-08
9	111,62	B1	48,52	63,103	10	2,71	5,1724	2,84E-01	5,45E-08
10	113,17	B2	48,25	64,919	10	2,71	5,3212	2,92E-01	5,61E-08
11	109,83	B1	48,52	61,305	10	2,71	5,0250	2,76E-01	5,30E-08
12	112,11	B2	48,25	63,864	10	2,71	5,2348	2,88E-01	5,52E-08
13	112,47	B1	48,52	63,954	10	2,71	5,2421	2,88E-01	5,53E-08
14	108,96	B2	48,25	60,709	10	2,71	4,9761	2,73E-01	5,25E-08
15	113,30	B1	48,52	64,779	10	2,71	5,3098	2,92E-01	5,60E-08
					MEDIA	2,71	5,1480	2,83E-01	5,43E-08
					DESVIO	0,00	0,1747	9,60E-03	1,84E-09
i				Diofra	ama 10	(D10)			

Diafragma 10 (D10)

						Espessura	Vazão	Velocidade de Percolação	Permeabilidade
D10	Massa Medida(g)	81/82	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm²/s)	υ₅(cm/s)	K (cm²)
1	92,51	B1	48,52	43,989	10	2,723	3,6057	1,98E-01	3,82E-08
2	91,08	B2	48,25	42,827	10	2,723	3,5104	1,93E-01	3,72E-08
3	95,82	81	48,52	47,302	10	2,723	3,8772	2,13E-01	4,11E-08
4	93,80	B2	48,25	45,553	10	2,723	3,7339	2,05E-01	3,96E-08
5	97,41	B1	48,52	48,894	10	2,723	4,0077	2,20E-01	4,25E-08
6	97,41	82	48,25	49,164	10	2,723	4,0298	2,21E-01	4,27E-08
7	97,03	B1	48,52	48,510	10	2,723	3,9762	2,18E-01	4,21E-08
8	95,17	B2	48,25	46,915	10	2,723	3,8455	2,11E-01	4,07E-08
9	92,60	81	48,52	44,075	10	2,723	3,6127	1,99E-01	3,83E-08
10	95,85	B2	48,25	47,599	10	2,723	3,9016	2,14E-01	4,13E-08
11	92,50	81	48,52	43,978	10	2,723	3,6048	1,98E-01	3,82E-08
12	97,33	B2	48,25	49,080	10	2,723	4,0230	2,21E-01	4,26E-08
13	95,60	B1	48,52	47,081	10	2,723	3,8591	2,12E-01	4,09E-08
14	96,12	B2	48,25	47,872	10	2,723	3,9239	2,16E-01	4,16E-08
15	97,02	81	48,52	48,499	10	2,723	3,9753	2,18E-01	4,21E-08
					MEDIA	2,72	3,8324	2,11E-01	4,06E-08
					DESVIO	0,00	0,1749	9,61E-03	1,85E-09

Diafragma 11 (D11)

						-		Velocidade	Provide the des
						Espessura	vazao	de Percolação	Permeabilidade
D11	Massa Medida(g)	B1/B2	Tara Béquer(g)	Massa Real (g)	Tempo(s)	L(mm) após dopagem	Q(cm³/s)	υ _s (cm/s)	K (cm²)
1	140,27	B1	48,23	92,040	10	3,121	7,5443	4,15E-01	9,16E-08
2	139,06	B2	48,15	90,910	10	3,121	7,4516	4,09E-01	9,05E-08
3	145,80	B1	48,23	97,570	10	3,121	7,9975	4,39E-01	9,71E-08
4	142,30	B2	48,15	94,150	10	3,121	7,7172	4,24E-01	9,37E-08
5	144,67	B1	48,23	96,440	10	3,121	7,9049	4,34E-01	9,60E-08
6	145,99	B2	48,15	97,840	10	3,121	8,0197	4,41E-01	9,74E-08
7	143,85	B1	48,23	95,620	10	3,121	7,8377	4,31E-01	9,52E-08
8	142,96	B2	48,15	94,810	10	3,121	7,7713	4,27E-01	9,43E-08
9	143,74	B1	48,23	95,510	10	3,121	7,8287	4,30E-01	9,50E-08
10	144,32	B2	48,15	96,170	10	3,121	7,8828	4,33E-01	9,57E-08
11	143,59	B1	48,23	95,360	10	3,121	7,8164	4,29E-01	9,49E-08
12	143,97	B2	48,15	95,820	10	3,121	7,8541	4,32E-01	9,54E-08
13	144,56	B1	48,23	96,330	10	3,121	7,8959	4,34E-01	9,59E-08
14	145,63	B2	48,15	97,480	10	3,121	7,9902	4,39E-01	9,70E-08
15	143,46	B1	48,23	95,230	10	3,121	7,8057	4,29E-01	9,48E-08
					MEDIA	3,12	7,8212	4,30E-01	9,50E-08
					DESVIO	0,00	0,1567	8,61E-03	1,90E-09

APÊNDICE II – CÁLCULO DA RESISTIVIDADE (NMac)

A (cm²) = 3,14

Rcal = I/V

 $\rho = \text{Rcorr}^*(A/L)$

NMac = ρ/ρ_0

L	(cm)	=	4,00
---	------	---	------

Rcorr = 98,1*Rcal/(98,1-Rcal)

Diafragma : D1 Ensaio: Solução + Diafragma Ensaio: Solução V (mV) I (mA) Reale Reorr P o V (mv) I (mA) Reale Reorr P Nmec 27,90 66,90 0,42 0,42 0,33 34,20 66,40 0,52 0,52 0,41 1,24 28,20 66,80 0,42 0,42 0,33 34,30 66,40 0,52 0,52 0,41 1,22 28,40 66,80 0,43 0,43 0,34 34,50 66,40 0,52 0,52 0,41 1,22 28,50 66,80 0,43 0,43 0,34 34,70 66,40 0,52 0,53 0,41 1,23 1,23 0,42 28,25 66,83 0,42 0,33 34,43 66,40 0,52 0,52 N_{met}^{met} Desvio 0,01 Erro 0,00

Diafragma : D2										
Ensaio: Solução										
V (mV)	L (mA)	Reale	Reorr	Po	V (mv)	L (mA)	Reale	Reorr	P	Nmee
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	28,80	65,70	0,44	0,44	0,35	1,05
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	29,00	65,70	0,44	0,44	0,35	1,05
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	29,30	65,70	0,45	0,45	0,35	1,05
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	29,50	65,70	0,45	0,45	0,35	1,05
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	29,15	65,70	0,44	0,45	Nmec	1,05
									Desvio	0,00
									Erro	0,00

	Ę	nsaio: Solu	ição		8					
/ (mV)	I (mA)	Reale	Repr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Rcorr	P	Nmat
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	30,00	66,00	0,45	0,46	0,36	1,09
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	30,10	66,00	0,46	0,46	0,36	1,08
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	30,40	66,00	0,46	0,46	0,36	1,08
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	30,60	66,00	0,46	0,47	0,37	1,09
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	30,28	66,00	0,46	0,46	Nume	1,09
									Desvio	0,00
									Erro	0,00

Diafragma	a : D4										
	E	nsaio: Sol	ução			Ensaio: S	olução + D	liafragma			
V (mV)	I (mA)	Reale	Reorr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Reorr	ρ	Nmec	
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	31,00	65,70	0,47	0,47	0,37	1,13	
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	31,20	65,70	0,47	0,48	0,37	1,13	
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	31,40	65,70	0,48	0,48	0,38	1,12	
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	31,70	65,70	0,48	0,48	0,38	1,13	
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	31,33	65,70	0,48	0,48	N _{mec} med	1,13	
									Desvio	0,00	
									Erro	0,00	

	E	nsaio: Solu	oőşu		<u>5</u>	Ensaio: Se	olução + D	iafragma		
V (mV)	I (mA)	Reale	Rcorr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Rcorr	P	Nmac
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	31,70	66,10	0,48	0,48	0,38	1,15
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	31,90	66,10	0,48	0,48	0,38	1,14
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	32,10	66,10	0,49	0,49	0,38	1,14
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	32,40	66,10	0,49	0,49	0,39	1,15
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	32,03	66,10	0,48	0,49	Nmac	1,15
					8 <u>9</u>				Desvio	0,00
									Erro	0,00

Ensaio: Solucão Ensaio: Solucão + Diafraema										
V (mV)	(mV) I (mA) Reale Reorr Po				V (mv) I (mA) Reale Rearr p					
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	32,50	66,10	0,49	0,49	0,39	1,18
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	32,70	66,10	0,49	0,50	0,39	1,17
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	32,90	66,10	0,50	0,50	0,39	1,17
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	33,20	66,10	0,50	0,50	0,40	1,18
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	32,83	66,10	0,50	0,50	Nmat	1,18
									Desvio	0,00
									Erro	0,00

Ensaio: Solução					Ensaio: Solução + Diafragma					
V (mV)	1 (mA)	Reale	Rcorr	Po	V (mv)	1 (mA)	Reale	Rcorr	P	Nmat
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	34,80	66,00	0,53	0,53	0,42	1,27
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	35,00	66,00	0,53	0,53	0,42	1,26
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	35,20	66,00	0,53	0,54	0,42	1,26
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	35,40	66,00	0,54	0,54	0,42	1,26
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	35,10	66,00	0,53	0,53	Nmac	1,26
					/34 C				Desvio	0,00
									Erro	0,00

Ensaio: Solução					Ensaio: Solução + Diafragma					
V (mV)	I (mA)	Reale	Rcorr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Rcorr	ρ	Nmac
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	32,50	65,90	0,49	0,50	0,39	1,18
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	32,70	65,90	0,50	0,50	0,39	1,18
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	32,80	65,90	0,50	0,50	0,39	1,17
28,50	66,80	0,43	0,43	D,34	33,00	65,90	0,50	0,50	0,40	1,17
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	32,75	65,90	0,50	0,50	Neter	1,18
					Q				Desvio	0,01
									Erro	0,00

Ensaio: Solução					Ensaio: Solução + Diafragma					
V (mV)	1 (mA)	Reale	Rener	Po	V (mv)	1 (mA)	Reale	Repri	P	Nmed
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	35,10	66,20	0,53	0,53	0,42	1,27
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	35,30	66,20	0,53	0,54	0,42	1,26
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	35,60	66,30	0,54	0,54	0,42	1,26
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	35,80	66,20	0,54	0,54	0,43	1,27
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	35,45	66,23	0,54	0,54	Nime	1,27
						111100000	14,500,14,5		Desvio	0,00
									Erro	0,00

Ensaio: Solução					Ensaio: Solução + Diafragma					
V (mV)	1 (mA)	Reale	Reorr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Rcorr	P	Nmac
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	36,20	66,40	0,55	0,55	0,43	1,31
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	36,50	66,40	0,55	0,55	0,43	1,30
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	36,70	66,40	0,55	0,56	0,44	1,30
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	37,10	66,50	0,56	0,56	0,44	1,31
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	36,63	66,43	0,55	0,55	Nesac	1,31
									Desvio	0,00
									Erro	0,00

Ensaio: Solução					Ensaio: Solução + Diafragma					
V (mV)	I (mA)	Reale	Rcorr	Po	V (mv)	I (mA)	Reale	Rcorr	ρ	Nmac
27,90	66,90	0,42	0,42	0,33	78,20	65,80	1,19	1,20	0,94	2,87
28,20	66,80	0,42	0,42	0,33	78,20	65,80	1,19	1,20	0,94	2,84
28,40	66,80	0,43	0,43	0,34	78,40	65,90	1,19	1,20	0,95	2,82
28,50	66,80	0,43	0,43	0,34	78,50	65,90	1,19	1,21	0,95	2,81
28,25	66,83	0,42	0,42	0,33	78,33	65,85	1,19	1,20	Nmac	2,83
					1				Desvio	0,03
									Erro	0,00

APÊNDICE III – DETERMINAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NO LICOR DE CÉLULA

REAGENTES: Titulante: Ácido clorídrico 1N

Indicador: Fenolftaleína 1%

APARELHAGEM: Pipeta graduada Erlenmeyer 250 mL Bureta digital

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



Mudança de coloração da solução titulada: rosa \rightarrow incolor

$$NaOH(g/L) = \frac{V.N.40}{Va} = \frac{V.1.40}{5} = V.8$$

V = Volume gasto de HCl Va=Volume da amostra N= Normalidade do HCI

APÊNDICE IV – DETERMINAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO (NaCI)

REAGENTES:

Titulante: Nitrato de prata 0,1 N Indicador: Cromato de potássio 5% Ácido Nítrico 3,5%

Bicarbonato de sódio em pó P.A.

APARELHAGEM:

Pipeta graduada Balão volumétrica 100 mL Erlenmeyer 250 mL Bureta de 25 ou 50 mL

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



Mudança de coloração da solução titulada: amarelo → vermelho

*Há formação de precipitado

CÁLCULO PARA DA DETERMINAÇÃO DO CLORETO DE SÓDIO

$$NaCl(g / L) = \frac{V.N.f.58,45}{Va}$$

- V = Volume gasto de nitrato de prata
- N = Normalidade de nitrato de prata
- f = Fator de diluição: Salmoura =20 ; Licor=10

Va = Volume da amostra

APÊNDICE V – DETERMINAÇÃO DE CLORATO DE SÓDIO (NaCIO3)

REAGENTES:

APARELHAGEM:

Titulante: Sulfato ferroso amoniacal 0,1 N Ácido fosfórico 1:1 Ácido sulfúrico 12 N Ácido difenilamina sulfônico 0,25% Dicromato de potássio 0,1 N

Pipeta graduada Erlenmeyer 250 mL Bureta digital

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Titulação da Amostra



Mudança de coloração da solução titulada: verde \rightarrow púrpura.



Mudança de coloração da solução titulada: verde \rightarrow púrpura.

CÁLCULO PARA DA DETERMINAÇÃO DO CLORATO DE SÓDIO

$$NaClO_3(g/L) = \frac{(B-A)xNx17,74}{Va}$$

- A = Volume gasto de dicromato de potássio na titulação da amostra.
- B = Volume gasto de dicromato de potássio na titulação do branco.
- N = Normalidade do dicromato de potássio (valor típico = 0,1 N).
- Va = Volume da amostra.

Titulação do Branco

			Diafragm	1a: D4							
Tempo	i(A)	U(I)	VHCI Pontual	NaOH Pont. (gL)	VHCI Total	NaOH Tetal (gL)	Volume (L)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	%E.C.	%EE.
0,5	6,01	8,50	0,87	6,96	0,55	4,40	0,280	1,23	4,48	27,471	7,243
1	6,02	7,49	1,09	8,72	0,71	5,68	0,555	3,15	8,98	35,088	10,496
1,5	6,00	7,37	1,28	10,24	0,85	6,80	0,835	5,68	13,43	42,273	12,852
2	5,95	7,15	1,66	13,28	1,02	8,16	1,110	9,06	17,76	51,001	15,974
25	6,00	7,15	1,78	14,24	1,25	10,00	1,390	13,90	22,39	62,092	19,447
3	6,01	6,74	1,94	15,52	1,47	11,76	1,660	19,52	26,91	72,550	24,097
3,5	5,97	5,83	2,09	16,72	1,61	12,88	1,945	25,05	31,18	80,336	30,856
4	6,03	5,69	2,23	17,84	1,67	13,36	2,215	29,59	36,00	\$2,209	32,375
45	6,15	5,47	2,31	18,48	1,73	13,84	2,480	34,32	41,30	\$3,103	34,019
5	6,01	5,33	2,39	19,12	1,78	14,24	2,760	39,30	44,85	87,637	36,845
5,5	5,93	5,23	2,46	19,68	1,82	14,56	3,050	44,41	48,67	91,234	39,061
б	5.96	5,21	2,51	20,08	1,84	14,72	3,345	49,24	53,37	92,262	39,682
6,5	6.00	5,16	2,54	20,32	1,83	14,64	3,620	53,00	58,20	91,054	39,527
7	6,04	5,04	2,58	20,64	1,86	14,88	3,900	58,03	63,10	91,970	40,876
7,5	6,03	4,90	2,58	20,64	1,91	15,28	4,190	64,02	67,49	94,858	43,399
8	6,00	4,82	2,62	20,96	1,92	15,36	4,475	68,74	71,64	95,953	44,555
	6.007	6.068				·			a		

APÊNDICE VI – RESULTADOS DAS ELETRÓLISES



Figura 17- Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D4.
			Diafragm	na: D7							
Tempo	i(A)	E (V)	VHCI Pontual	NaOH Pont. (g/L)	VHCI Total	NaOH Total (gL)	Volume (L)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	%E.C.	%E.E
0,5	6,00	8,62	0,39	3,12	0,29	2,32	0,370	0,86	4,48	19,173	4,985
1	5,99	7,99	0,47	3,76	0,34	2,72	0,720	1,96	8,94	21,907	6,140
1,5	6,04	7,49	0,52	4,16	0,39	3,12	1,110	3,46	13,52	25,613	7,662
2	5,98	7,39	0,57	4,56	0,42	3,36	1,470	4,94	17,85	27,672	8,385
2,5	6,01	7,22	0,69	5,52	0,48	3,84	1,855	7,12	22,42	31,767	9,850
3	6,00	7,01	0,83	6,64	0,51	4,08	2,230	9,10	26,86	33,869	10,82
3,5	6,03	6,82	1,01	8,08	0,55	4,40	2,625	11,55	31,50	36,670	12,051
4	6,04	6,26	1,15	9,20	0,66	5,28	2,995	15,81	36,06	43,858	15,68
4,5	6,00	5,88	1,28	10,24	0,77	6,16	3,360	20,70	40,29	51,365	19,560
5	5,97	5,69	1,34	10,72	0,83	6,64	3,745	24,87	44,55	55,820	21,98
5,5	6,00	5,52	1,39	11,12	0,88	7,04	4,135	29,11	49,25	59,108	23,980
6	6,05	5,47	1,44	11,52	0,93	7,44	4,520	33,63	54,17	62,075	25,41
6,5	6,02	5,28	1,45	11,60	0,95	7,60	4,900	37,24	58,40	63,770	27,054
7	6,02	5,30	1,50	12,00	0,99	7,92	5,290	41,90	62,89	66,619	28,135
7,5	6,01	5,26	1,49	11,92	1,01	8,08	5,680	45,89	67,27	68,224	29,07
8	6,00	5,23	1,52	12,16	1,04	8,32	6,090	50,67	71,64	70,732	30,283
	6,01	6,402				n n					hi -



Figura 18 - Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D7.

			Diafragm	a: D10							
Tempo	i(A)	E (V)	VHCI Pontual	NaOH Pont. (g/L)	VHCI Total	NaOH Total (gL)	Volume (L)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	%E.C.	%E.E.
0,5	6,02	8,69	0,54	4,32	0,38	3,04	0,320	0,97	4,49	21,6557	5,5834
1	6,00	7,63	0,61	4,88	0,47	3,76	0,660	2,48	8,95	27,7137	8,1340
15	5,98	7,37	0,73	5,84	0,52	4,16	0,990	4,12	13,39	30,7646	9,3530
2	6,01	6,91	0,87	6,96	0,66	5,28	1,310	6,92	17,94	38,5581	12,4957
25	6,01	6,53	1,01	.8,08	0,81	6,48	1,630	10,56	22,42	47,1046	16,1633
3	6,00	6,38	1,16	9,28	0,92	7,36	1,970	14,50	26,86	53,9742	18,9383
3,5	6,02	6,22	1,32	10,56	0,99	7,92	2,295	18,18	31,44	57,8040	20,8303
4	6,00	6,12	1,59	12,72	1,17	9,36	2,640	24,71	35,82	68,9895	25,2511
45	6,04	5.95	1,66	13,28	1,33	10,64	2,970	31,60	40,56	77,9047	29,3190
5	6,03	5,69	1,72	13,76	1,40	11,20	3,300	36,96	45,00	82,1409	32,3480
55	5,99	5,57	1,75	14,00	1,41	11,28	3,640	41,06	49,17	83,5095	33,5958
6	5,96	5,52	1,81	14,48	1,44	11,52	3,985	45.91	53,37	86,0197	34,9066
65	6,01	5,45	1,86	14,88	1,45	11,60	4,305	49,94	58,30	85,6561	35,2183
7	6,00	5,26	1,87	14,96	1,42	11,36	4,645	52,77	62,68	\$4,1840	35,8775
7,5	6,00	5,16	1,92	15,36	1,47	11,76	4,980	58,56	67,16	87,2045	37,8562
8	6,02	5,11	1,94	15,52	1,51	12,08	5,320	64,27	71,87	89,4143	39,1800
	6.005625	6.222			11+		111-				11111



Figura 19 - Curva de concentração pontual e total de soda versus tempo do D10.

APÊNDICE VII – RESULTADO DAS PROPRIEDADES DOS 3 DIAFRAGMAS ESCOLHIDOS E DO DE REFEÊNCIA

Diafragma	Espessura L (mm)	Permeabilidade β x 10 ⁸ (cm ²)	NMac	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	NaOH (g/L)	NaCl Licor (g/L)	NaClO₃ (g/L)	M _{№аОН} Produzida (g)	M _{№оОН} Teórica (g)	%E.C.	%E.E.
Tephram®	2,210	8,97	2,73	3,88	6,00	11,04	268,87	0,25	63,20	72,47	87,21	51,01
D4	2,611	2,24	1,13	6,07	6,00	15,36	209,25	0,33	68,74	71,64	95,95	44,55
D7	2,709	4,49	1,26	6,40	6,01	8,32	254,84	0,58	50,67	71,64	70,73	30,28
D10	2,723	4,06	1,31	6,22	6,00	12,08	223,28	0,44	64,27	71,87	89,41	39,18