



Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

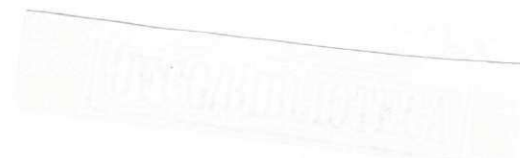
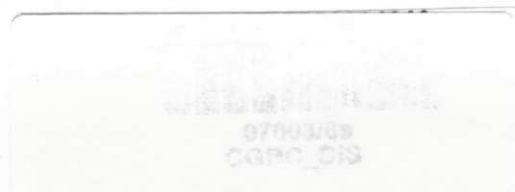
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Caracterização Físico Química e Modelagem
Estatística de Diafragmas de Células Eletrolíticas
Utilizadas para Produção de Cloro-Soda**

EDVALDO MONTE DE ALMEIDA FILHO

CAMPINA GRANDE – PARAIBA

MARÇO – 2009



**Caracterização Físico Química e Modelagem
Estatística de Diafragmas de Células Eletrolíticas
Utilizadas para Produção de Cloro-Soda**

EDVALDO MONTE DE ALMEIDA FILHO

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
MARÇO - 2009



A447c Almeida Filho, Edvaldo Monte de
Caracterizacao fisico quimica e modelagem estatistica de
diafragmas de celulas eletroliticas utilizadas para
producao de cloro-soda / Edvaldo Monte de Almeida Filho. -
Campina Grande, 2009.
47 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
e Tecnologia.

1. Diafragma de Amianto 2. Celula Eletrolitica 3.
Modelagem Estatistica 4. Dissertacao I. Vilar, Eudesio
Oliveira, Dr. II. Universidade Federal de Campina Grande -
Campina Grande (PB) III. Título

CDU 66.087(043)


**Caracterização Físico Química e Modelagem
Estatística de Diafragmas de Células Eletrolíticas
Utilizadas para Produção de Cloro-Soda**

EDVALDO MONTE DE ALMEIDA FILHO

Esta dissertação foi avaliada segundo as normas do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

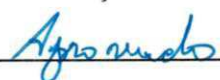
Março 2009


BANCA EXAMINADORA



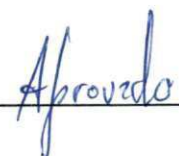
Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira (UFCG/UAEM)
(examinador externo)

Avaliação





Prof. Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto (UFCG/UAEQ)
(examinador interno)





Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar (UFCG/UAEQ) (orientador)



Para Susan, mãe das minhas
amadas filhas Thalita e Turah, sem
elas nada disto teria acontecido.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Eudésio Oliveira Vilar pela orientação ao longo do trabalho.

Ao Prof. Raimundo Carlos Silvério Freire do Laboratório de Instrumentação e Metrologia Científica – LIMC, pelo desenvolvimento do sistema de medição do número de MacMullin.

Aos colegas da Braskem que ajudaram na consolidação deste trabalho em especial, a Israel e Tiago pelo apoio na preparação das amostras e a Galileu pelo auxílio na utilização e compreensão do software estatístico.

À Braskem S.A. pelo apoio e suporte na realização do curso de mestrado para sua equipe de engenheiros.

RESUMO

Na indústria produtora de cloro-soda, a tecnologia a diafragma se destaca por ainda ser a que mais contribui em volume de produção. Seja com amianto, amianto e polímero, ou sem amianto, o diafragma é o principal componente da célula eletrolítica, sendo responsável pela segurança operacional e pela eficiência energética e do processo. Apesar disso, o modo como o diafragma é produzido não sofreu modificações significativas desde o primeiro diafragma depositado sobre o catodo da célula eletrolítica, ainda em meados da década de 1920. O aspecto mais significativo deste trabalho é o entendimento quantitativo da influência dos efeitos das variáveis envolvidas no processo de deposição do diafragma sobre o desempenho do diafragma em operação numa célula eletrolítica. As principais variáveis envolvidas no processo de deposição do diafragma consideradas nesse trabalho foram: o peso específico do diafragma, a relação entre os comprimentos das fibras de amianto e as concentrações de NaCl, NaOH e do polímero.

Utilizando-se técnicas estatísticas conhecidas, através das quais foi obtido um modelo matemático estatístico, foi possível estabelecer relações quantitativas entre as variáveis envolvidas no processo de deposição do diafragma e os parâmetros que conhecidamente caracterizam o diafragma, tais como número de MacMullin e a permeabilidade. O modelo estatístico apresentou um coeficiente de correlação de aproximadamente 100% de certeza.

Em seguida, os parâmetros calculados com o auxílio do modelo estatístico, foram aplicados a um modelo matemático existente e desenvolvido especificamente para a célula eletrolítica a diafragma. O modelo matemático calcula a eficiência de corrente e a concentração de NaOH produzida no católito da célula. Desta maneira, foi possível comparar os valores calculados da eficiência de corrente e da concentração de NaOH com os valores medidos em um grupo de 34 células em operação em escala industrial. Os resultados mostram que, para a eficiência de corrente, 75% dos dados medidos estão de acordo com os dados calculados dentro de um intervalo de $\pm 5\%$ de certeza, e para a concentração de NaOH, 74% dos dados medidos estão de acordo com os dados calculados dentro de um intervalo de $\pm 10\%$ de certeza. Portanto, foi possível relacionar as variáveis envolvidas no processo de deposição do diafragma com o seu desempenho na célula eletrolítica em escala industrial.

ABSTRACT

In the chlor-alkali industry, the diaphragm technology is still known for being the one that most contributes in industrial production. With asbestos diaphragms, asbestos with polymer diaphragms, or non-asbestos diaphragm, the diaphragm is the major component of the electrolytic cell, being responsible for the operational security and for the process and energetic efficiency. Nevertheless, the way in which the diaphragm is manufactured did not suffer any significant change since the first diaphragm deposited on cathode of the electrolytic cell, around 1920. The most significant aspect of this work is the quantitative understanding of the influence of the effects that the variables involved in the process of deposition have over the performance of the diaphragm in operation. The major variables involved in this process that were considered in this work are: the specific weight of the diaphragm, the relation between the length of the asbestos fibers and the concentrations of NaCl, NaOH and the polymer.

With the use of well known statistics techniques, through which we obtained a statistic mathematical model, it was possible to established quantitative relations between these variables and the parameters that characterize the diaphragm, such as the MacMullin number and permeability. The statistic model presented a correlation coefficient of approximately 100% of certainty.

Following this, the parameters calculated with the help of the statistic model were applied to an existing mathematical model which was developed specifically for the electrolytic diaphragm cell. The mathematical model calculates the current efficiency and the concentration of NaOH produced in the catholyte of the cell. Therefore, it was possible to compare the calculated values of the current efficiency and the concentration of NaOH with the values measured in a group of 34 cells in operation in an industrial scale. The results show that, for the current efficiency, 75% of the measured data are in accordance to the data calculated in a range of $\pm 5\%$ of certainty. For the concentration of NaOH, 74% of the measured data are in accordance to the data calculated in a range of $\pm 10\%$ of certainty. Therefore, it was possible to establish relations between the variables involved in the process of deposition with the performance of the diaphragm in operation in an electrolytic cell an industrial scale.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE TABELAS	ix
SIMBOLOGIA	x
LETRAS GREGAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Tecnologia Diafragma	3
2.2. Modelagem Matemática	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1. Célula eletrolítica	5
3.2. Modelo Matemático.....	9
3.3. Processo de deposição do diafragma	12
4. METODOLOGIA	14
4.1. Planejamento experimental.....	15
4.2. Preparação dos diafragmas	15
4.3. Medição das variáveis respostas	17
4.3.1. Número de MacMullin	17
4.3.2. Permeabilidade	19
4.3.3. Espessura do diafragma	21
4.4. Aplicação dos modelos matemáticos.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1. Efeitos principais e interações.....	24
5.2. Modelo matemático – estimativas dos coeficientes	28
6. CONCLUSÕES.....	36
7. PERSPECTIVAS:	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
ANEXO 1_Demonstração da Obtenção da Equação para C_{OH^-} - Eq. (10)	40
ANEXO 2_Laudo Técnico de Amianto Crisotila e SM-2™	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Situação da Indústria Cloro-Soda no Mundo.....	1
Figura 2 – Situação da Indústria Cloro-Soda no Brasil.....	1
Figura 3 – Esquema básico da célula a diafragma.....	5
Figura 4 – Desenho esquemático de uma célula diafragma.....	9
Figura 5 – Diagrama de blocos da metodologia empregada.....	14
Figura 6 – Aparato para deposição do diafragma.....	16
Figura 7 – Preparação da solução.....	16
Figura 8 – Deposição do diafragma.....	16
Figura 9 – Deposição do diafragma (450 torr).....	16
Figura 10 – Diafragma Depositado (a) antes e (b) após a sinterização.....	17
Figura 11 – Curva de sinterização do SM-2™.....	17
Figura 12 – Dispositivo utilizado para medição de N_{Mac}	18
Figura 13 – Dispositivo utilizado para medição da permeabilidade.....	19
Figura 14 – $\log h$ versus tempo (t).....	21
Figura 15 – Dispositivo para medição da espessura do diafragma.....	22
Figura 16 – Efeitos principais dos parâmetros operacionais no número de MacMullin.....	24
Figura 17 – Efeitos principais dos parâmetros operacionais na permeabilidade.....	25
Figura 18 – Interações dos parâmetros operacionais no número de MacMullin.....	27
Figura 19 – Interações dos parâmetros operacionais na permeabilidade.....	27
Figura 20 – Comparação entre os valores reais e calculados para N_{Mac}	30
Figura 21 – Resíduos para N_{Mac}	30
Figura 22 – Comparação entre os valores reais e calculados para β	31
Figura 23 – Resíduos para β	31
Figura 24 – Comparação entre valores reais e calculados para eficiência de corrente... ..	32
Figura 25 – Comparação entre valores reais e calculados para concentração de NaOH.....	33
Figura 26 – Eficiência de corrente versus DOL.....	34
Figura 27 – Concentração de NaOH versus DOL.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das correntes de entrada e saída da célula H2A-50	6
Tabela 2 – Variáveis e seus efeitos no processo de deposição do diafragma utilizadas neste trabalho	13
Tabela 3 – Variáveis de entrada e resposta do planejamento experimental	15
Tabela 4 – Matriz de planejamento experimental com as respostas	23
Tabela 5 – Causas dos efeitos das variáveis no número de MacMullin	25
Tabela 6 – Causas dos efeitos das variáveis na permeabilidade	26
Tabela 7 – Coeficientes do modelo matemático estatístico	28

SIMBOLOGIA

A	área do diafragma, cm^2
C_{OH^-}	concentração molar de OH^- no diafragma, mol/cm^3
$C_{\text{OH}^-, \text{eff}}$	concentração molar de OH^- no cátodo, mol/cm^3
D_{OH^-}	coeficiente de difusão dos íons OH^- no diafragma, cm^2/s
F	constante de Faraday, 26,8 A-h/mol ou 96.487 C/mol
g	aceleração da gravidade (cerca de $980 \text{ cm}/\text{s}^2$)
H	Altura do funil utilizado no dispositivo de medição da permeabilidade, cm
Δh	diferença de pressão, cm
i	densidade de corrente, A/cm^2
k_{avg}	condutividade média específica do eletrólito dentro do diafragma, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
L	espessura do diafragma, cm
LC	relação entre as quantidades de fibras de amianto longas e curtas, kg/kg
$[\text{NaCl}]$	concentração de sal na solução, kg/m^3
$[\text{NaOH}]$	concentração de soda caustica na solução, kg/m^3
ne^-	número de elétrons envolvido na reação
N_{OH^-}	fluxo de íons OH^- no diafragma, $\text{mol}/\text{cm}^2\text{-s}$
N_{Mac}	número de MacMullin, adimensional
PM_{cloro}	peso molecular do cloro, 70,9 g
ΔP	diferença de pressão entre o ânodo e o cátodo, em $\text{g}/\text{cm}/\text{s}^2$
PD	peso específico do diafragma, kg/m^3
R	constante dos gases, 8,3143 J/mol-K
$R_{S, \text{antes}}$	resistividade da célula cheia com salmoura saturada, Ω
R	resistividade com o diafragma dentro da célula, Ω
$R_{S, \text{depois}}$	resistividade da célula cheia com salmoura saturada, Ω
R_S	$(R_{S, \text{depois}} + R_{S, \text{antes}})/2$;
r_0	resistência de um volume de eletrólito de igual volume do diafragma, em Ω
S	superfície externa do diafragma, cm^2
$SM2$	Fração mássica de polímero na solução, % peso
T	temperatura, K
$V_{\text{célula}}$	voltagem da célula, Volt

v	velocidade de percolação através do diafragma, cm/s
W	vazão do fluido, cm ³ /s
x	coordenada, cm

LETRAS GREGAS

α	inclinação da reta do gráfico $\log H$ versus t
β	coeficiente de permeabilidade, cm ²
η	eficiência de corrente, %
μ	viscosidade da solução, g/cm.s
ρ	densidade, g/cm ³
ρ_e	resistividade do eletrólito, Ω .cm
ω	velocidade aparente, cm/s
ϕ	voltagem, V

1. INTRODUÇÃO

Na produção de cloro, soda e hidrogênio são utilizadas três tecnologias: mercúrio, diafragma e membrana. Dessas tecnologias a diafragma representa, no mundo, cerca de 41% (O'BRIEN et al., 2005), enquanto no Brasil essa participação chega a 72% (ABLICOR, 2007), Figuras 1 e 2.

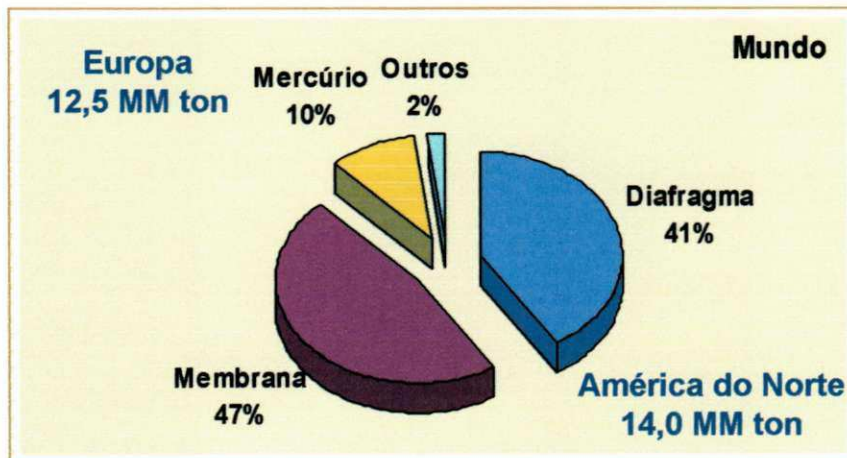


Figura 1 – Situação da Indústria Cloro-Soda no Mundo

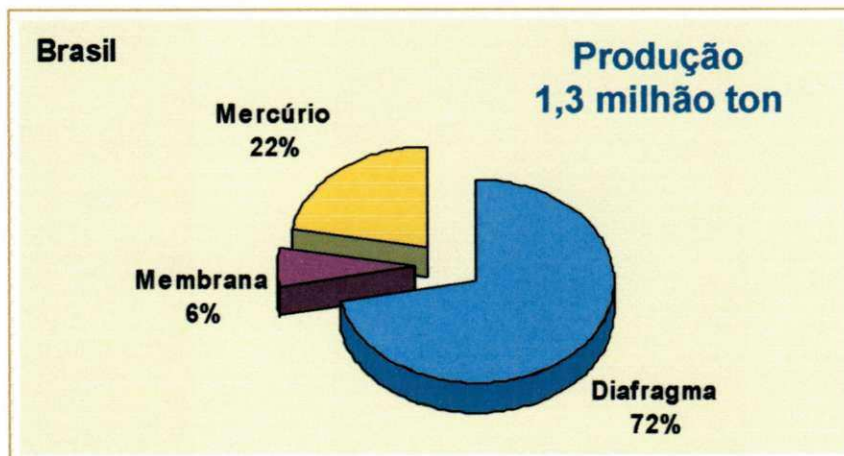


Figura 2 – Situação da Indústria Cloro-Soda no Brasil

A BRASKEM possui duas unidades eletrolíticas produtoras de soda-cloro, uma localiza-se em Camaçari – BA e utiliza células eletrolíticas a mercúrio e produz anualmente cerca de 70.000 toneladas de cloro. A outra unidade localiza-se em Maceió – AL e utiliza células eletrolíticas a diafragma produzindo anualmente cerca de 400.000 toneladas de cloro. O foco deste trabalho aplica-se a unidade cloro-soda que utiliza células a diafragma.

Nesta tecnologia o diafragma é o ponto chave do processo. Sua importância vai desde a eficiência energética até o aspecto relativo a segurança operacional passando pelos impactos ambientais relativos ao uso de amianto inerente especificamente a este processo industrial. Entretanto, como será visto adiante, o processo de obtenção do diafragma ainda é uma atividade essencialmente empírica e quase artesanal fazendo com que haja certa incerteza indesejada nos resultados operacionais de uma planta industrial.

Tal situação motivou a buscar uma maneira de reduzir as incertezas inerentes a esta atividade utilizando ferramentas estatísticas e matemáticas. Portanto, o principal objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para caracterização dos diafragmas utilizados em células eletrolíticas produtoras de cloro e soda. E, como objetivos específicos:

1º) Quantificar as relações entre as diversas variáveis monitoradas durante a confecção do diafragma e os parâmetros que caracterizem o diafragma;

2º) Utilizar técnicas estatísticas do planejamento de experimentos para obter um modelo estatístico que relacione as variáveis do processo de confecção do diafragma com os parâmetros que o caracterizem;

3º) Aplicar os parâmetros em modelos matemáticos existentes especificamente para descrever o processo eletrolítico de uma célula eletrolítica a diafragma; e

4º) Comparar os resultados obtidos através do modelo matemático com os resultados de células operando em escala industrial.

No capítulo 2 é feita uma revisão dos principais trabalhos empregando modelos matemáticos desenvolvidos para aplicação direta no processo eletrolítico a diafragma. No capítulo 3 é descrito os fundamentos teóricos do processo eletrolítico, a descrição do desenvolvimento do modelo matemático aplicado neste trabalho e detalhes do processo de deposição do diafragma sobre o catodo da célula eletrolítica.

A metodologia teórica e experimental é descrita no capítulo 4 seguido dos resultados, conclusões e perspectivas nos capítulos 5, 6 e 7, respectivamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tecnologia Diafragma

As primeiras células com diafragma de amianto tiveram sucesso entre 1928 e 1948. (O'BRIEN et al., 2005; ROMINE, 1977; CALDWELL, 1983). Até 1977 aconteceram várias melhorias nos componentes das células visando redução no consumo energético. Apenas em 1978 é que houve uma alteração no diafragma ao ser introduzido na mistura fibras de amianto um polímero com o objetivo de promover maior estabilidade física do diafragma (WINNINGS e PORTER., 1979). Ao mesmo tempo estudos eram conduzidos pela HOOKER CHEMICAL AND PLASTICS CORP. no sentido do desenvolvimento de um diafragma sem amianto (COOK et al., 1980). Algum tempo depois os primeiros diafragmas estavam no mercado: Polyramix[®] Diaphragm (FLORKIEWICZ e MATOUSEK, 1988), Tephram[®] Diaphragm (FOLLER et al., 1988) e Gore-tex[®] Diaphragm (BOWSER e GORE, 1983). Entretanto os custos envolvidos na conversão dos diafragmas a base de amianto e polímero para diafragmas sem amianto, superam economicamente os benefícios da conversão.

Tanto para diafragmas com amianto e polímero quanto para os diafragmas sintéticos (sem amianto) o processo de deposição do diafragma sobre o catodo é o mesmo desde sua primeira aplicação em 1928.

2.2. Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos desenvolvidos para células diafragma visam descrever o mecanismo de transporte dos íons hidroxila através do diafragma. Desde a década de 50 inúmeros modelos foram propostos (VAN ZEE, 1984), entretanto apenas parte deles inclui propriedades que caracterizam os diafragmas semelhantes as utilizadas neste trabalho (KOH, 1981). Todavia, KOH (1981), assim como HINE et al. (1977; 1981), usaram técnicas e experimentos de pouca utilidade prática, por exemplo, HINE et al. (1977; 1981) usaram uma relação entre a área do diafragma e a área dos poros do diafragma as quais não possuem um método direto de medição. Já no modelo proposto por Nagy (1977), utilizou-se uma relação empírica para descrever o transporte dos íons hidroxila através do diafragma sem considerar as propriedades do diafragma.

KUBASOV (1976), por sua vez, propôs uma relação entre a espessura do diafragma e um “coeficiente de sinuosidade” como parâmetro característico do diafragma, entretanto este coeficiente não é uma quantidade medida.

POUSH et al. (1983) foram quem primeiro propuseram uma metodologia para caracterização do diafragma baseado numa relação entre a condutividade de um diafragma saturado com um eletrólito e a condutividade do eletrólito. Essa relação, conhecida como número de MacMullin (N_{Mac}), é uma medida da habilidade de um meio poroso, o diafragma, de prevenir o movimento de espécies dissolvidas num eletrólito, ou seja, trata-se de uma relação entre o coeficiente de difusão de um íon num meio poroso e o coeficiente de difusão deste íon fora de um meio poroso.

Em todos os modelos matemáticos os parâmetros que caracterizam o diafragma foram utilizados sem considerar o processo de confecção dos diafragmas. Conseqüentemente em nenhum trabalho foi encontrado uma relação entre as condições operacionais envolvidas no processo de confecção do diafragma e os parâmetros que o caracterizam.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Célula eletrolítica

O diafragma de uma célula eletrolítica é um separador entre o anodo e catodo, é composto de amianto puro ou misturado com um material polimérico. Sua função principal é separar os compartimentos anódico e catódico minimizando a mistura dos gases hidrogênio e cloro, assim como o fluxo para o compartimento anódico dos íons hidroxila (OH^-) formado no compartimento catódico (Figura 3).

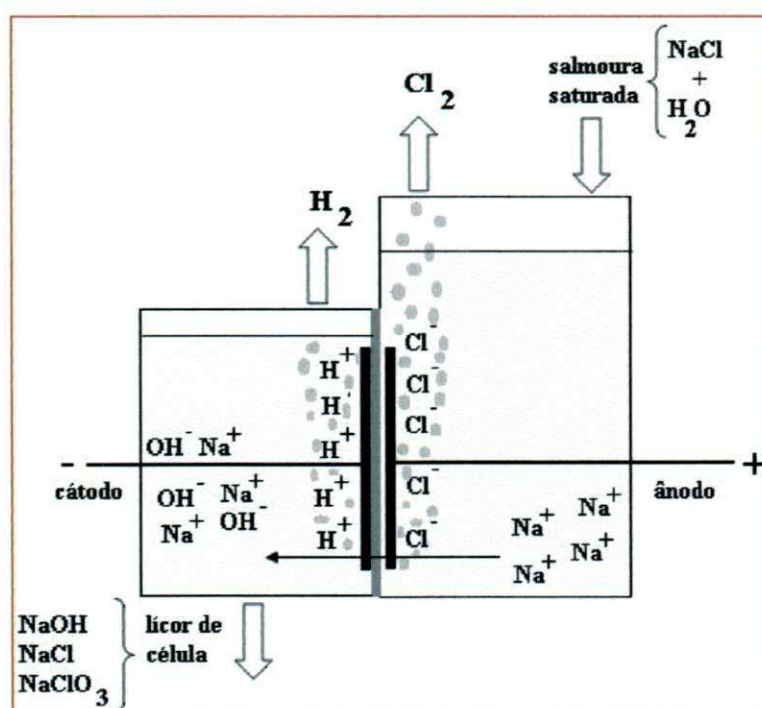
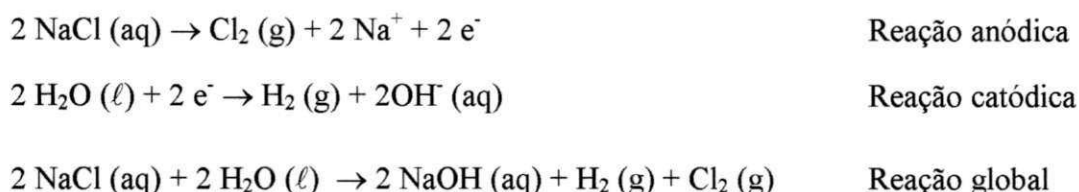


Figura 3 – Esquema básico da célula a diafragma
Fonte: VIANA (2008).

A matéria-prima desse processo eletrolítico é o cloreto de sódio (NaCl) e o principal insumo a energia elétrica. As células eletrolíticas existentes na Unidade Cloro Soda da BRASKEM em Alagoas são do tipo HOOKER modelo H2A-50. Nessa unidade, cerca de 3,1 MWh-AC e 1,7 toneladas de NaCl são necessários para produzir 1 tonelada de cloro (Cl_2), 1,13 toneladas de soda caustica (NaOH) e 0,03 toneladas de hidrogênio (H_2).

As reações que ocorrem na célula eletrolítica são:



Conforme mostrado na Figura 3, uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio (salmoura saturada) entra no compartimento anódico cobrindo os anodos e o conjunto catodo-diafragma. O gás cloro formado pela reação anódica flui para fora da célula, enquanto a salmoura percola para o compartimento catódico através do diafragma devido a diferença de nível de líquido entre os dois compartimentos. No compartimento catódico parte da água é convertida em hidrogênio e íons hidroxila (reação catódica) que, junto com os íons de sódio (Na^+) carregados pela salmoura formam o hidróxido de sódio (NaOH) e, ao mesmo tempo, o gás hidrogênio flui para fora da célula através de uma saída localizada acima do compartimento catódico. Parte do NaCl que não reagiu no compartimento anódico e que fluiu para o compartimento catódico através do diafragma, junta-se ao NaOH formando uma solução aquosa de NaCl e NaOH denominada de licor de células. As composições das correntes de entrada e saída da célula são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das correntes de entrada e saída da célula H2A-50

CORRENTE	COMPOSIÇÃO
Salmoura saturada	NaCl : 25 – 27% p/p H_2O : 73 – 75% p/p Impurezas ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) : 5 ppm máx.
Cloro gás	Cl_2 : 50 – 55% p/p H_2O : 45 – 50% p/p Inertes ($\text{O}_2, \text{H}_2, \text{CO}_2$) : 0,5 – 1,0% p/p
Hidrogênio gás	H_2 : 4 – 5% p/p H_2O : 95 – 96% p/p Inertes (CO_2, CH_4) : 0,1 – 0,5% p/p
Licor de células	NaOH : 10 – 12% p/p NaCl : 15 – 17% p/p NaClO_3 : 0,03 – 0,06% p/p H_2O : Balanço

Os principais fatores que determinam o processo eletrolítico são a eficiência de corrente, o consumo de energia elétrica e a otimização das condições de operação (ULLMANN's, 1999).

A eficiência de corrente é definida como a quantidade medida de produtos dividido pela quantidade de produtos que deveria ter sido produzido tendo como base a quantidade de energia gasta no processo. A eficiência nunca é 100% haja vista a existência de reações química e eletroquímica secundárias. Na célula diafragma a eficiência sempre é baseada na produção de cloro.

As reações secundárias que reduzem a eficiência de corrente são consequência do cloro, dissolvido no anólito, que percola pelo diafragma em direção ao católito e ao fluxo de íons hidroxila no sentido inverso. A quantidade de cloro que flui para o católito é pequena quando comparada ao fluxo inverso dos íons hidroxila (“back migration”), sendo esse o responsável pela parcela mais significativa de perda de eficiência. Dois são os mecanismos responsáveis pela “back migration”, o primeiro devido a diferença de potencial entre os íons OH^- e o anodo e, o segundo pelo gradiente de concentração desses íons existente entre os compartimentos anódico e catódico. Esses mecanismos devem se manter em equilíbrio com o fluxo de salmoura (em sentido contrário a “back migration”) através do diafragma minimizando a perda de eficiência de corrente. Resumindo, três são os fatores que, em equilíbrio dinâmico, determinam a eficiência da célula eletrolítica a diafragma:

i) Concentração de íons OH^- no católito;

Concentrações elevadas de OH^- no católito (alta concentração de NaOH no licor de células) aumenta o gradiente de concentração através do diafragma fazendo com que mais íons OH^- fluam para o compartimento anódico reduzindo a eficiência de corrente.

ii) Vazão de salmoura através do diafragma; e

Uma redução na vazão de salmoura para a célula aumenta o tempo de residência da solução no interior da célula aumentando a conversão de NaCl em NaOH com consequente aumento da concentração de OH^- no católito. Consequentemente há redução da eficiência da célula.

iii) Condição do diafragma.

A condição do diafragma é extremamente importante, por exemplo, num diafragma não-uniforme existem regiões com baixa espessura e regiões com maior espessura, regiões mais compactadas e regiões menos compactadas. Nas regiões com

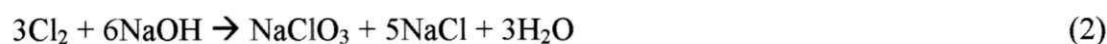
baixa espessura e menos compactadas a vazão de salmoura é maior do que nas outras, fazendo com que haja um desequilíbrio no mecanismo de “back migration” afetando negativamente a eficiência de corrente.

Os dois primeiros fatores são controlados durante a operação da célula, enquanto que o terceiro é controlado antes da célula entrar em operação durante o processo de confecção do diafragma.

Dois são os produtos que indicam ineficiência no processo eletrolítico: oxigênio no cloro gás e clorato de sódio no licor de células. Oxigênio é o resultado da oxidação dos íons hidroxila que migram do cátólito para o ânólito segundo a reação:



Clorato de sódio no licor de células é o resultado da reação do cloro com os íons hidroxila que migram do cátólito para o ânólito:



O outro fator que é influenciado pela eficiência de corrente é o consumo de energia elétrica da célula, kWh por tonelada de cloro, calculado pela equação:

$$\frac{kWh}{t_{\text{cloro}}} = \frac{V_{\text{célula}} \cdot \left(\frac{F}{\frac{PM_{\text{cloro}}}{ne^-}} \right)}{\eta} \cdot 10^5 \quad (3)$$

Onde:

$V_{\text{célula}}$ é a voltagem da célula, Volt,

F é a constante de Faraday, 26,8 A-h/mol,

PM_{cloro} é a peso molecular do cloro, 70,9 g,

ne^- é o número de elétrons envolvido na reação,

η é a eficiência de corrente, %.

Os fatores descritos anteriormente podem ser utilizados para determinar as condições ótimas de operação da célula sob o ponto de vista econômico (otimização).

As principais condições operacionais que devem ser consideradas são:

- Alta concentração de NaOH no licor de células com conseqüente redução do consumo de vapor na área de concentração de soda versus baixa eficiência de corrente com alto consumo de energia elétrica; e
- Densidade de corrente reduzida, voltagem reduzida, conseqüentemente baixo consumo de energia elétrica versus células adicionais com aumento de custos.

Cada planta produtora de cloro-soda determina em que condições ótimas deve trabalhar.

3.2. Modelo Matemático

VAN ZEE (1984) e VAN ZEE et al. (1986), propuseram um modelo matemático para o transporte de íons hidroxila através do diafragma em função de uma propriedade do diafragma. Tal propriedade, mencionada no capítulo 2, é o número de MacCullin, N_{Mac} (POUSH et al., 1983). O modelo considera que o fluxo de íons OH^- , N_{OH^-} , através do diafragma pode ser escrito como (veja Figura 4 e Equação 4):

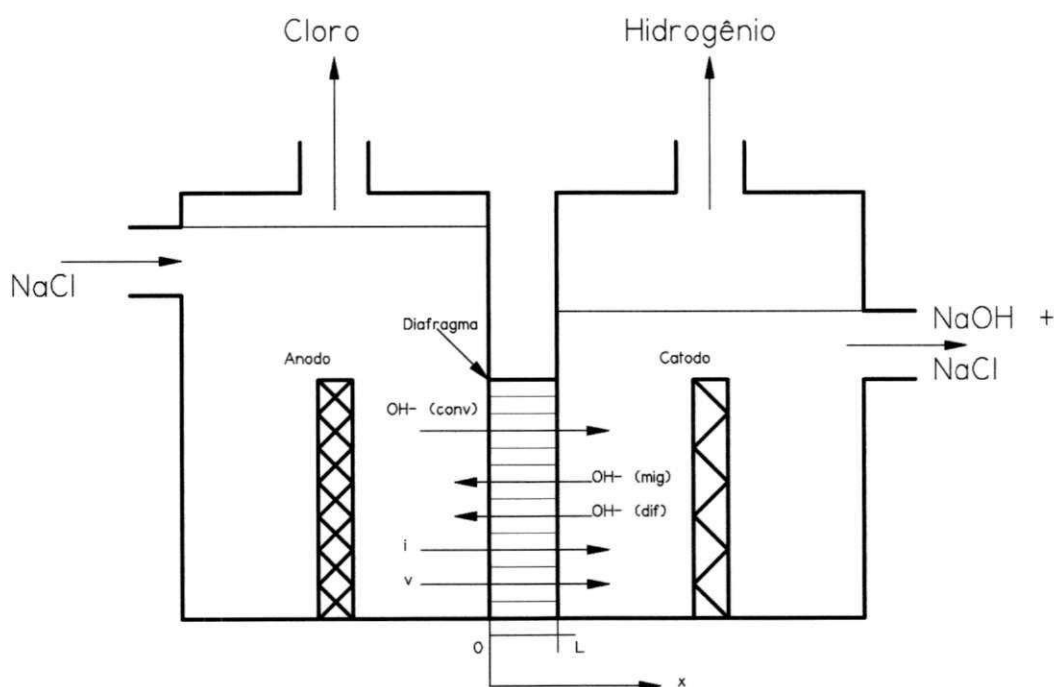


Figura 4 – Desenho esquemático de uma célula diafragma

$$N_{OH^-} = -\frac{D_{OH^-}}{N_{Mac}} \frac{dC_{OH^-}}{dx} + \frac{D_{OH^-}}{N_{Mac}} C_{OH^-} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} + vC_{OH^-} \quad (4)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (4) refere-se a contribuição da difusão dos íons OH^- através do diafragma, o 2º e 3º termos são as contribuições da migração e da convecção dos íons OH^- , respectivamente.

O fluxo de íons OH^- , dado pela Equação (4), é definido como positivo na direção x em cm , como mostrado na Figura 4, que também mostra a direção da velocidade de percolação, v em cm/s , e a densidade de corrente, i em A/cm^2 , através do diafragma de comprimento L em cm .

A Equação (4) pode ser simplificada considerando que a densidade de corrente através do diafragma está relacionado ao gradiente de potencial através do diafragma pela expressão:

$$i = -\frac{k_{avg}}{N_{Mac}} \frac{d\phi}{dx} \quad (5)$$

onde k_{avg} em $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, é a condutividade média específica do eletrólito dentro do diafragma. Substituindo (5) em (4), tem-se:

$$N_{OH^-} = -\frac{D_{OH^-}}{N_{Mac}} \frac{dC_{OH^-}}{dx} - \frac{D_{OH^-}}{k_{avg}} \frac{F \cdot i}{RT} C_{OH^-} + vC_{OH^-} \quad (6)$$

A Equação (6) pode ser usada para se obter uma expressão para a concentração de OH^- em qualquer posição dentro do diafragma resolvendo-a no equilíbrio dinâmico, ou seja,

$$\frac{d}{dx}(N_{OH^-}) = 0 \quad (7)$$

sujeita as condições de contorno:

$$\text{em } x=0, \quad C_{OH^-}=0 \quad (8)$$

$$\text{em } x=L, \quad N_{OH^-} \Big|_{x=L} + \frac{i}{F} = vC_{OH^-} \Big|_{x=L} \quad (9)$$

O resultado é, como mostrado no anexo 1 (WHITE et al., 1984):

$$C_{OH^-}(x) = \frac{\frac{i}{Fv} \left\{ 1 - \exp \left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}x}{D_{OH^-}} \right] \right\}}{\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - \exp \left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}} \right]} \quad (10)$$

A Equação (10) pode ser usada para se calcular a eficiência de corrente tendo como base a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{vC_{OH^-,eff}}{i/F} \quad (11)$$

$$\text{onde } C_{OH^-,eff} = C_{OH^-}(x=L) \text{ é a concentração de } OH^- \text{ no cátodo.} \quad (12)$$

Substituindo a Equação (10) na Equação (12) e em seguida na Equação (11), tem-se:

$$\eta = \frac{1 - \exp \left[1 - \left(\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}} \right]}{\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - \exp \left[1 - \left(\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}} \right]} \quad (13)$$

Uma vez que o diafragma de amianto pode ser considerado um meio filtrante, a teoria da filtração pode ser aplicada. Então, a velocidade de percolação da salmoura através do diafragma pode ser calculada a partir da equação de Darcy:

$$v = \frac{\beta \cdot \Delta P}{\mu L} \quad (14)$$

onde, v é velocidade de percolação em cm/s, β é a permeabilidade do diafragma em cm^2 , ΔP é diferença de pressão entre o anólito e o católito, em g/cm.s^2 , μ é viscosidade da solução em g/cm.s e L é a espessura do diafragma em cm.

3.3. Processo de deposição do diafragma

O diafragma de amianto desenvolvido pela Hooker Chemical em 1928 era o diafragma mais comum até 1971, quando a Eltech desenvolveu o diafragma modificado (SM). O diafragma modificado é uma mistura de amianto e um polímero de fluorcarbono em fibras (WININGS, 1979; ELTECH, 1995). O polímero melhora a resistência mecânica do diafragma aumentando sua vida útil. Em suas várias formulações, o diafragma modificado já é o diafragma mais comum, contendo um mínimo de 75% amianto. Apesar da evolução conseguida com a introdução do polímero na formulação do diafragma o processo de deposição da mistura amianto mais polímero sobre o catodo permanece inalterado desde 1928. Trata-se de um processo totalmente empírico, quase artesanal, que consiste na mistura de dois tipos de fibras de amianto com o polímero numa solução de licor de células. O catodo, uma chapa de aço carbono perfurada, é imerso na mistura e é aplicado uma diferença de pressão, através de uma bomba de vácuo, no sentido de fora para dentro do compartimento catódico forçando a solução passar pela chapa perfurada. O soluto (amianto mais polímero) fica retido na superfície do catodo formando o diafragma. Todo esse processo é realizado artesanalmente com o auxílio de instrumentos que medem a pressão, a variação de nível da solução, a agitação do catodo e a variação da concentração de amianto. O objetivo é obter um diafragma com espessura, porosidade e peso adequado para que seu desempenho durante a operação produza soda caustica cloro e hidrogênio com a qualidade e custo esperado. Na ausência de parâmetros que melhor caracterizem a matéria prima utilizada, principalmente o amianto, o resultado nem sempre é obtido. Além disto, durante a operação da célula o amianto sofre modificações estruturais que afetam sua eficiência. Tais mudanças são inerentes ao processo eletrolítico e independem do tipo de diafragma depositado (NAWRAT et al., 1999).

Pelo que foi mencionado anteriormente sobre o transporte de íons através do diafragma, conclui-se que a máxima eficiência de corrente será alcançada apenas numa determinada concentração de NaOH no católito e numa densidade de corrente. Não há um diafragma simples e universal que terá uma ótima eficiência em qualquer

concentração de NaOH e densidade de corrente. O diafragma deve ser feito (depositado) e otimizado para cada caso. Qualquer alteração das condições de deposição do diafragma terá efeito na eficiência do processo. São esses fatores que fazem com que a deposição do diafragma seja um processo “delicado e sensível” sendo, portanto, essencial que certas precauções devem ser seguidas com o objetivo de obter um diafragma o mais uniforme possível. Desta maneira, a deposição do diafragma pode ser considerada uma “arte” com diversas variáveis envolvidas na deposição do amianto (diafragma padrão) ou amianto mais polímero (diafragma modificado). Tal fato indica que o resultado da deposição do diafragma, ou seja, o próprio diafragma, só será conhecido quando a célula estiver operando.

As variáveis envolvidas no processo de deposição do diafragma e seus efeitos na qualidade do diafragma estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis e seus efeitos no processo de deposição do diafragma utilizadas neste trabalho

VARIÁVEL	UNIDADE	FAIXA	EFEITO (aumento do valor da variável)
Peso específico do diafragma depositado no catodo, PD	kg/m ² de área catódica	1,5-2,0	Reduz a porosidade. Quando em operação aumenta voltagem e eficiência de corrente da célula
Relação entre fibra longa e fibra curta, LC	kg/kg	2:1 – 4:1	Decresce a porosidade e aumenta a densidade da solução de amianto
Concentração de modificante SM-2 (polímero), SM2	%	15 – 25	Aumenta estabilidade e porosidade resultando em um diafragma fino
Concentração de NaCl ([NaCl])	kg/m ³	120-170	Sal reduz taxa de decantação das fibras durante deposição do diafragma. O aumento promove uniformidade do diafragma.
Concentração de NaOH ([NaOH])	kg/m ³	120-140	Soda reage com as fibras reduzindo a porosidade do diafragma.

Como pode ser observado o efeito de cada variável na caracterização do diafragma é meramente qualitativo. Isso faz com que o controle sobre a qualidade do diafragma quando em operação seja deficiente no que diz respeito aos fatores que determinam o processo eletrolítico.

4. METODOLOGIA

Conhecidas as influências entre as variáveis listadas na Tabela 2 e sua quantificação, tem-se condições de preparar um diafragma cujo resultado em operação seja conhecido antes da deposição. A maneira utilizada para conhecer e quantificar essas influências foi através de um planejamento experimental do tipo fatorial cujos parâmetros operacionais foram as variáveis listadas na Tabela 2.

O diagrama de blocos, mostrado na Figura 5, sintetiza a metodologia utilizada para caracterização dos diafragmas e aplicação do resultado na planta industrial.

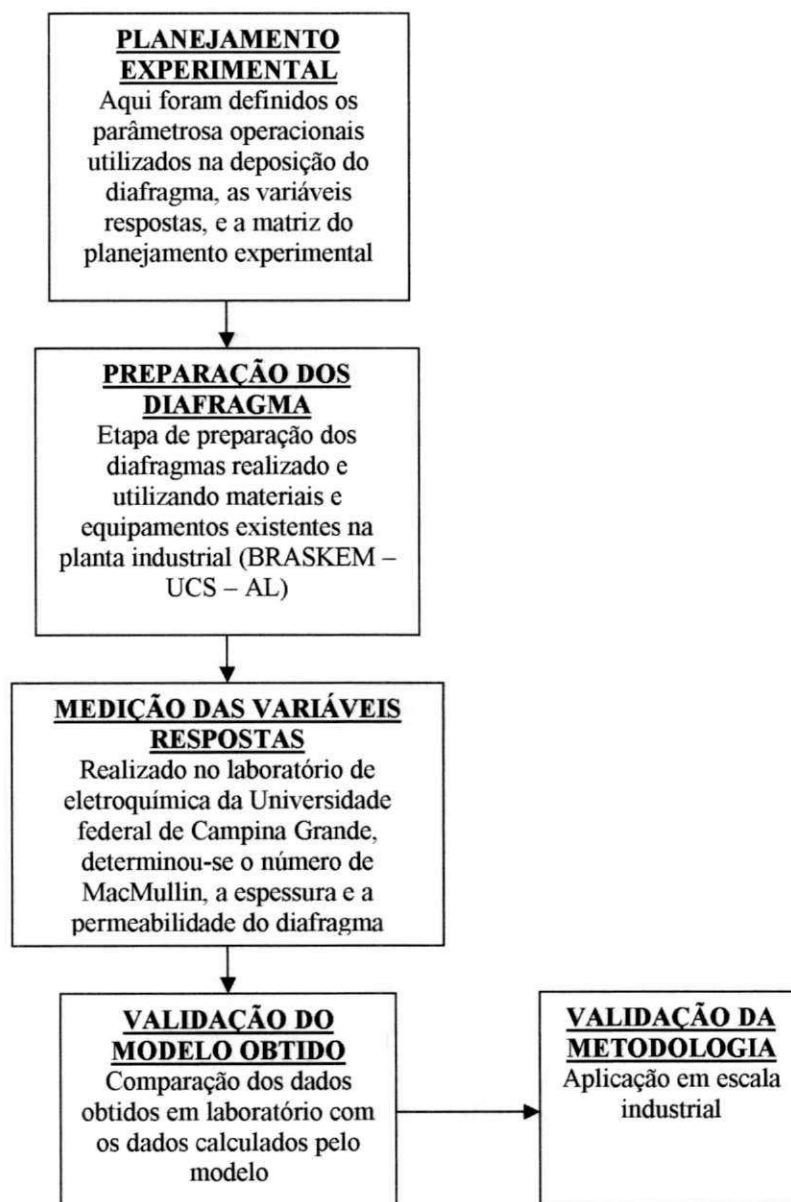


Figura 5 – Diagrama de blocos da metodologia empregada

4.1. Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados tomando como base um planejamento experimental do tipo fatorial 2^5 , totalizando 32 experimentos. Os parâmetros operacionais utilizados foram: peso específico do diafragma depositado sobre o catodo (PD), relação entre as quantidades de fibras de amianto longas e curtas (LC), concentração de sal na solução ([NaCl]), concentração de soda caustica na solução ([NaOH]), concentração de polímero na solução (SM2). As variáveis de resposta são: número de MacMullin (N_{Mac}), espessura do diafragma (L) e permeabilidade (β).

Tabela 3 – Variáveis de entrada e resposta do planejamento experimental

Parâmetros operacionais	Níveis		Respostas		
	-1	+1	N_{Mac}	β [cm ²]	L [mm]
PD [kg/m ²]	1,5	2,0			
LC [kg/kg]	2,0	4,0			
[NaCl] [kg/m ³]	120	170			
[NaOH] [kg/m ³]	120	140			
SM2 [% p/p]	15	25			

A não utilização de ponto central deve-se a nossa experiência industrial que mostra a linearidade da resposta quando variamos os níveis dos parâmetros de -1 para +1.

A análise estatística dos resultados produzirá um modelo matemático estatístico onde será possível avaliar a influência da interação das variáveis de entrada (parâmetros operacionais) sobre as variáveis que caracterizam o diafragma: relação entre condutividade elétrica do diafragma e da solução de NaCl (número de MacMullin), permeabilidade (β) e espessura (L).

4.2. Preparação dos diafragmas

Para preparação dos diafragmas foi utilizado duas fibras de amianto crisotila (longa e curta) mais o polímero (SM-2TM), cujas características são mostradas no Anexo 2. Inicialmente pesamos as quantidades de fibras e polímero e em seguida a misturamos com as soluções de sal (NaCl) e soda caustica (NaOH) previamente preparadas com as

concentrações de acordo com o planejamento experimental. Após agitação a solução é colocada no funil de buchner com papel de filtro e conectado a um kitassato ligado a uma bomba de vácuo. A deposição do diafragma sobre o papel de filtro é feita a uma pressão de 450 torr, conforme procedimento utilizado na planta industrial. A seqüência e os equipamentos para preparação dos diafragmas são mostrados nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

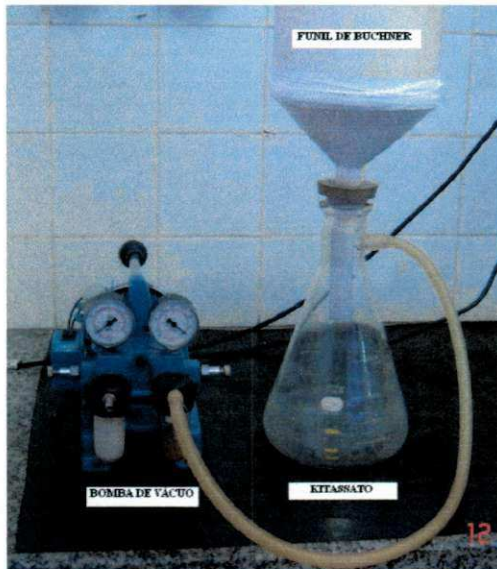


Figura 6 – Aparato para deposição do diafragma



Figura 7 – Preparação da solução

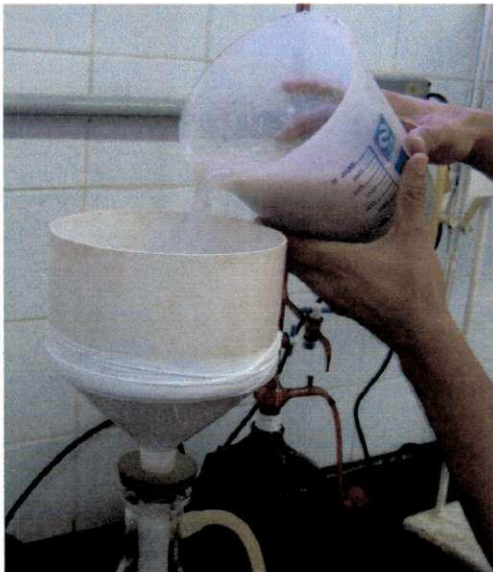


Figura 8 – Deposição do diafragma



Figura 9 – Deposição do diafragma (450 torr)

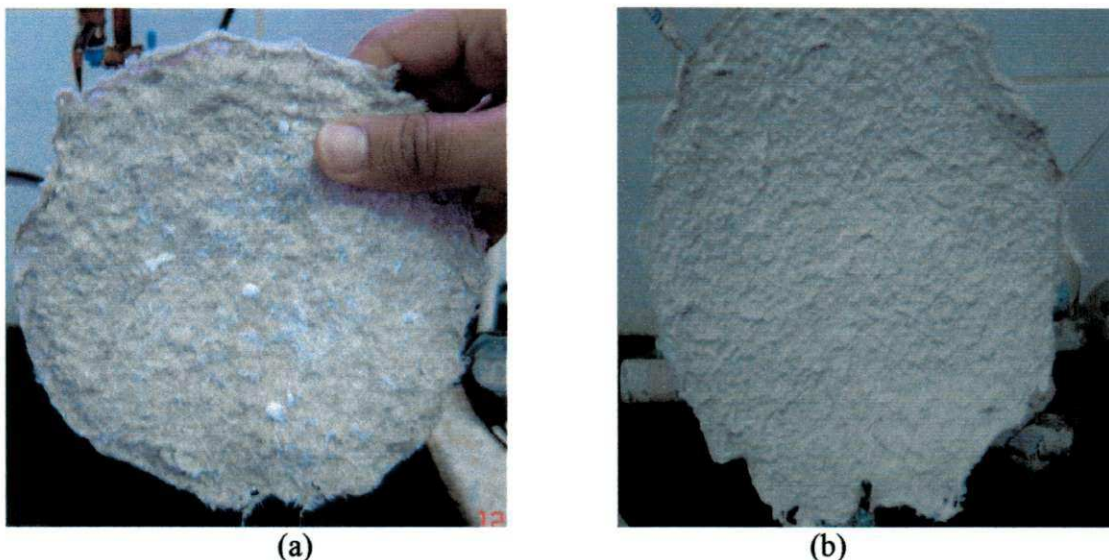


Figura 10 – Diafragma Depositado (a) antes e (b) após a sinterização

Em seguida o diafragma depositado é colocado num forno utilizado para sinterizar o polímero (SM-2™) conforme curva da Figura 11.

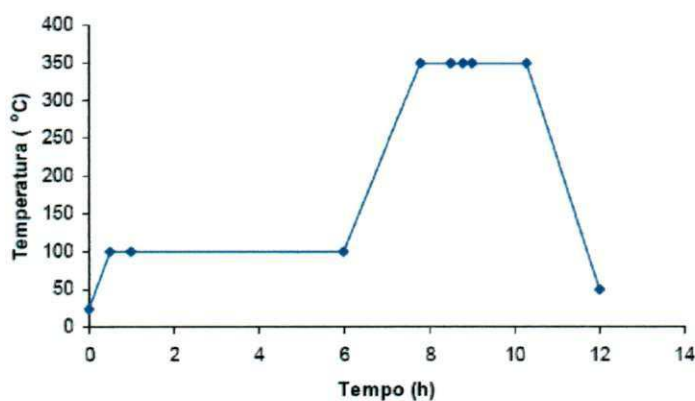


Figura 11 – Curva de sinterização do SM-2™

4.3. Medição das variáveis respostas

4.3.1. Número de MacMullin

As medidas para obtenção do número de MacMullin, N_{Mac} , foram realizadas em duplicata para cada diafragma avaliado. O procedimento consiste nas seguintes etapas: utilizando-se o aparato mostrado na Figura 12 (POUSH, 1983):

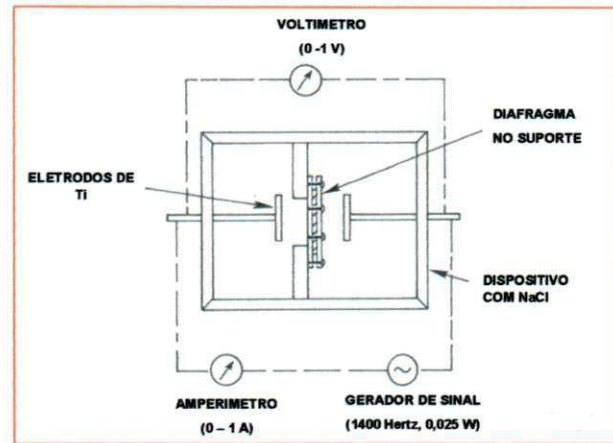
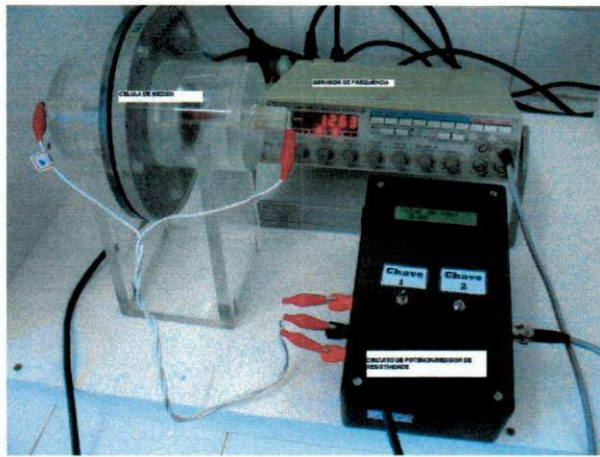


Figura 12 – Dispositivo utilizado para medição de N_{Mac}
 Fonte: Poush (1983)

1. Colocar o diafragma em salmoura com concentração de NaCl de 80 g/l durante 16-24 horas;
2. Medir a resistividade ($R_{S,antes}$ em Ω) da célula cheia com salmoura saturada sem o diafragma;
3. Colocar o diafragma dentro da célula;
4. Medir a resistividade com o diafragma dentro da célula (R em Ω);
5. Repetir o passo 2 e obter $R_{S,depois}$ em Ω . Então calcular $R_S = (R_{S,depois} + R_{S,antes})/2$;
6. Calcular N_{Mac} segundo a equação:

$$N_{Mac} = \frac{R - R_S}{r_0} + 1 \quad (15)$$

onde r_0 , a resistência de um volume de eletrólito de igual volume do diafragma, em Ω , é obtido da resistividade do eletrólito (ρ_e em $\Omega.cm$), espessura do diafragma (L em cm) e área do diafragma (A em cm^2):

$$r_0 = \rho_e \frac{L}{A} \quad (16)$$

A precisão de N_{Mac} obtido desta maneira é de aproximadamente $\pm 95\%$.

4.3.2. Permeabilidade

A metodologia empregada por GALONE (1973) para medição da permeabilidade considera que a passagem do fluido eletrolítico através do diafragma acontece sempre a uma velocidade menor do que a limite depois que se estabelece o regime tortuoso. Isto se deve a resistência ao atrito, a diferença de pressão sobre do diafragma, a viscosidade dinâmica μ (poise) de alguns fluidos que é proporcional a velocidade aparente do líquido e a espessura do diafragma.

Seja w (cm/s) a velocidade aparente, definida pela relação (W/S) entre a vazão do fluido, W , em cm^3/s , e a superfície externa do diafragma S , em cm^2 . Se a diferença de pressão é dada pelo produto de H (cm) vezes a densidade do fluido ρ (g/cm^3) e a aceleração da gravidade g (cerca de $980 \text{ cm}/\text{s}^2$), o valor do coeficiente de permeabilidade β , em cm^2 , é obtido experimentalmente da relação:

$$\beta = \frac{\mu \cdot w}{\rho \cdot g \cdot H} \quad (17)$$

O método mais utilizado a fim de determinar o coeficiente de permeabilidade consiste no isolamento do material examinado, de área S , conectado ao tubo piezométrico com um bastão de seção s , conforme aparato mostrado na Figura 13.

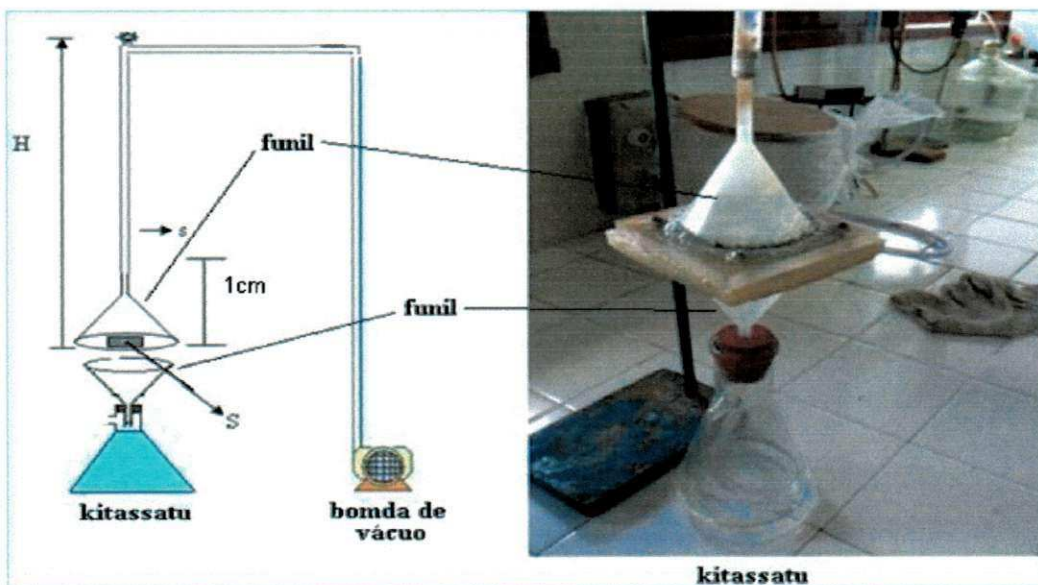


Figura 13 – Dispositivo utilizado para medição da permeabilidade
Fonte: Viana (2008)

Aspirando a extremidade superior do bastão de altura H, a área de evacuação do sistema desloca a água contida no recipiente para o espaço vazio. Depois de estabelecida a comunicação superior com a atmosfera deixa-se descer a água, medindo-se o valor da altura de H para diversos intervalos de tempo até H=1cm.

Dado que a vazão do líquido na seção s é igual a vazão na seção S , tem-se:

$$\frac{dh}{dt} \cdot s = w \cdot S \Rightarrow w = \frac{s}{S} \cdot \frac{dh}{dt} \quad (18)$$

Substituindo (18) em (17), temos:

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{dh}{dt} \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot g} \quad (19)$$

Rearranjando e integrando:

$$\beta \cdot \int_0^t dt = \frac{s}{S} \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot g} \cdot \int_h^1 \frac{dh}{h} \quad (20)$$

ou,

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot g} \cdot \left(-2,303 \cdot \frac{\log h}{t} \right) \quad (21)$$

A relação $\frac{\mu}{\rho \cdot g}$ para a água a 25°C (KREITH, 1977), é igual a:

$$\frac{\mu}{\rho \cdot g} = \frac{0,01009(g/cm \cdot s)}{0,9982(g/cm^3) \cdot 980(cm/s^2)} = 10^{-5}(cm \cdot s) \quad (22)$$

Logo (21) será:

$$\beta = \frac{s}{S} \cdot 10^{-5} \cdot \left(-2,303 \cdot \frac{\log h}{t} \right)$$

ou,

$$\log h = \left(-\frac{\beta}{\frac{s}{S} \cdot 10^{-5} \cdot 2,303} \right) \cdot t \quad (23)$$

Ao se representar graficamente os resultados de $\log h$ em função do tempo t (Figura 14), é possível obter os valores da inclinação da reta, α , e a permeabilidade β :

$$\beta = -\left(\frac{s}{S} \cdot 10^{-5} \cdot 2,303 \cdot \text{tg}(\alpha) \right) \quad (24)$$

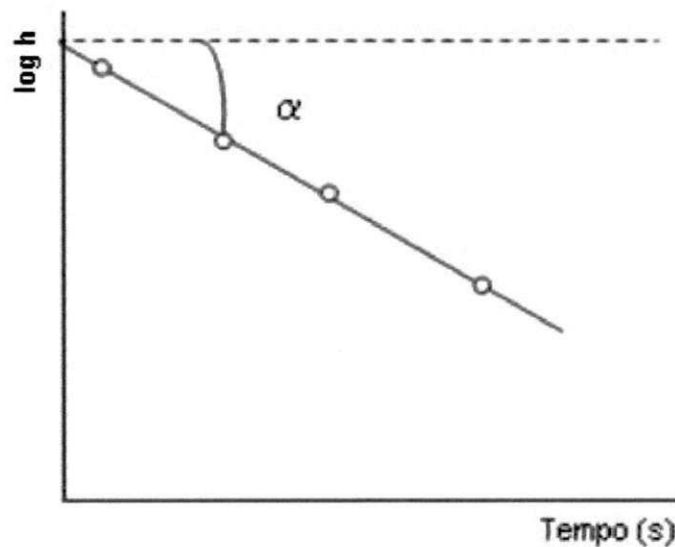


Figura 14 – $\log h$ versus tempo (t)

Fonte: Albuquerque (2006)

4.3.3. Espessura do diafragma

Para medição da espessura do diafragma foi utilizado um equipamento fabricado pela ELEKTROPHYSIC modelo digital Minitest 4100 (Figura 15). A medida baseia-se no princípio das correntes parasitas (“eddy current”), segundo a qual um campo magnético gerado por uma bobina dá origem às correntes parasitas na peça, que por sua vez geram um segundo campo magnético fornecendo indicação da espessura no aparelho. Na medição o “probe”, mostrado na Figura 15, é colocado sobre a amostra do

diafragma que está posicionado sobre uma superfície metálica. O campo magnético gerado pelo aparelho é refletido e detectado pelo dispositivo indicando a espessura do diafragma.

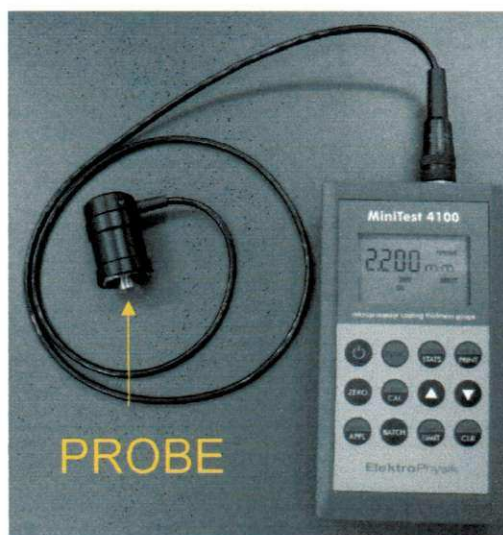


Figura 15 – Dispositivo para medição da espessura do diafragma

4.4. Aplicação dos modelos matemáticos

Medindo-se β e L obtem-se facilmente ν (Equação 14), uma vez que ΔP e μ são conhecidas.

Uma vez estabelecida a relação entre os parâmetros operacionais e as variáveis respostas (N_{Mac} , β , L) através do modelo matemático estatístico obtido, será possível caracterizar o diafragma em escala industrial. Após isso, será aplicado o resultado no modelo proposto por VAN ZEE (1984) através das Equações (10) e (13) e será comparado os resultados com os obtidos em escala industrial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4 são mostrados os resultados do planejamento experimental.

Tabela 4 - Matriz de planejamento experimental com as respostas

Experimento	Parâmetros Operacionais					Variáveis Respostas		
	PD [kg/m ²]	LC [kg/kg]	NaCl [kg/m ³]	NaOH [kg/m ³]	SM2 [% p/p]	NMac	$\beta \times 1e9$ [cm ²]	L [mm]
1	1,5	2	120	120	15	2,019	4,328	2,09
2	2	2	120	120	15	2,769	2,658	4,922
3	1,5	4	120	120	15	2,14	5,558	2,352
4	2	4	120	120	15	1,94	3,07	3,047
5	1,5	2	170	120	15	2,099	3,503	3,028
6	2	2	170	120	15	3,401	1,765	4,636
7	1,5	4	170	120	15	3,562	2,223	3,488
8	2	4	170	120	15	2,851	2,005	4,081
9	1,5	2	120	140	15	2,273	2,898	2,661
10	2	2	120	140	15	2,214	2,608	3,848
11	1,5	4	120	140	15	3,52	4,445	2,231
12	2	4	120	140	15	2,305	3,458	3,792
13	1,5	2	170	140	15	1,945	2,245	2,902
14	2	2	170	140	15	2,312	3,285	3,985
15	1,5	4	170	140	15	3,542	3,385	3,624
16	2	4	170	140	15	2,706	2,853	3,826
17	1,5	2	120	120	25	2,766	3,525	2,697
18	2	2	120	120	25	2,612	4,47	2,928
19	1,5	4	120	120	25	2,136	5,053	1,792
20	2	4	120	120	25	2,358	4,745	3,115
21	1,5	2	170	120	25	2,319	2,853	2,737
22	2	2	170	120	25	2,228	4,18	4,401
23	1,5	4	170	120	25	3,444	4,795	3,013
24	2	4	170	120	25	2,327	2,73	4,439
25	1,5	2	120	140	25	3,199	4,11	3,393
26	2	2	120	140	25	2,777	4,203	3,152
27	1,5	4	120	140	25	3,387	3,458	2,03
28	2	4	120	140	25	3,165	2,923	2,674
29	1,5	2	170	140	25	3,125	2,368	3,639
30	2	2	170	140	25	3,661	3,385	3,629
31	1,5	4	170	140	25	2,663	4,93	2,802
32	2	4	170	140	25	2,099	3,529	3,97

Para análise estatística dos resultados foi utilizado o programa “statistical software MINITAB® Release 14.12.0”.

5.1. Efeitos principais e interações

Os resultados do planejamento experimental para o número de MacMullin (N_{Mac}) e a permeabilidade (β) são apresentados nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

Na Figura 16 são apresentados os principais efeitos dos parâmetros operacionais no número de N_{Mac} . Cada quadro na Figura 16 representa como os parâmetros afetam o N_{Mac} , por exemplo, no 1º quadro acima e à esquerda da figura, quando PD varia de 1,5 para 2,0 (abscissa), N_{Mac} varia de aproximadamente 2,75 para 2,6 (ordenada).

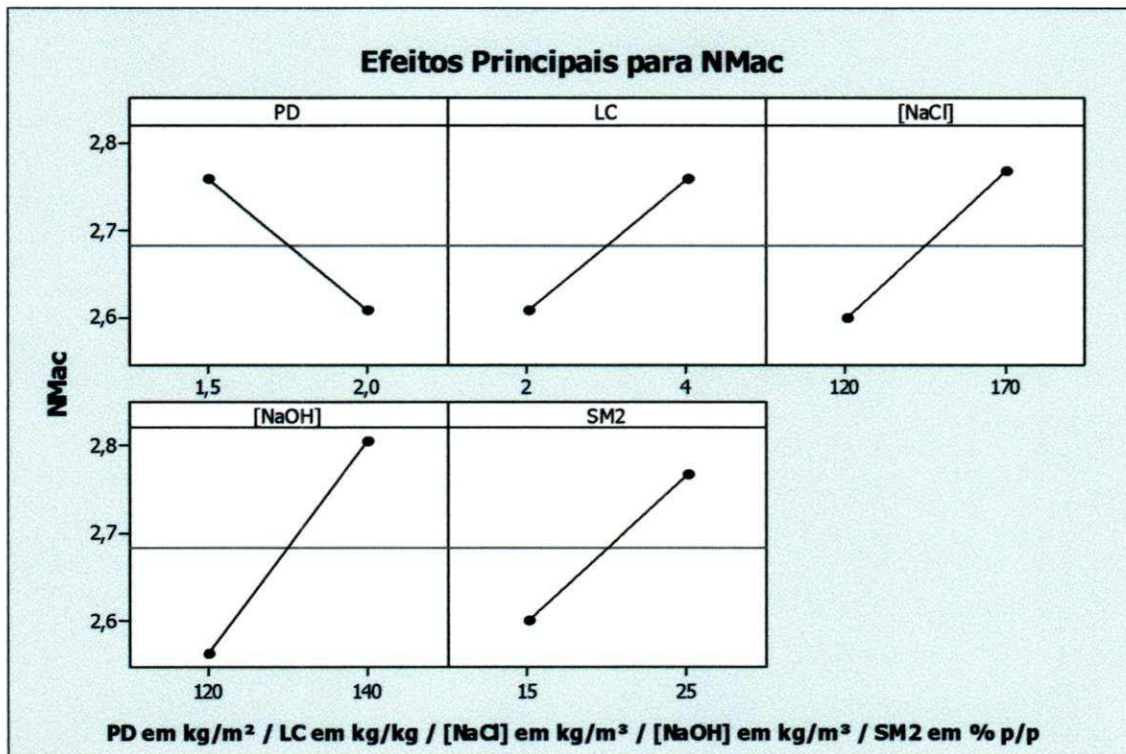


Figura 16 – Efeitos principais dos parâmetros operacionais no número de MacMullin

Pode ser visto nos quadros da Figura 16, que um aumento dos parâmetros LC, [NaCl], [NaOH] e SM2, provocam um aumento do número de N_{Mac} , enquanto um aumento de PD reduz o número de N_{Mac} . Exceto PD os efeitos das variáveis no número de MacMullin estão coerentes do ponto físico. As causas fenomenológicas são resumidas na Tabela 5:

Tabela 5 – Causas dos efeitos das variáveis no número de MacMullin

VARIÁVEL	EFEITO EM N_{Mac}	CAUSA
PD	Redução	Esse efeito não condiz com o observado na pratica. É sabido que o aumento da quantidade de fibras aumenta a espessura do diafragma causando um aumento da resistência e não sua redução como indica a variação do N_{Mac}
LC	Aumento	O aumento da quantidade de fibras longas em relação a quantidade de fibras curtas provoca um aumento da espessura e do empacotamento do diafragma e, conseqüentemente da resistência
[NaCl]	Aumento	O aumento de Cristais sólidos de NaCl na estrutura do diafragma fazem com que sua resistência aumente
[NaOH]	Aumento	A soda caustica reage com o amianto provocando uma “gelatificação” das fibras. Como conseqüência desta reação há um aumento da resistência
SM2	Aumento	A presença do polímero no diafragma aumenta a resistência haja visto a incapacidade do polímero de conduzir a corrente elétrica

Na Figura 17 são apresentados os principais efeitos dos parâmetros operacionais na permeabilidade do diafragma. As figuras mostram que um aumento dos parâmetros LC e SM2, provoca um aumento da permeabilidade do diafragma, enquanto um aumento de PD, [NaCl] e [NaOH] reduzem a permeabilidade do diafragma.

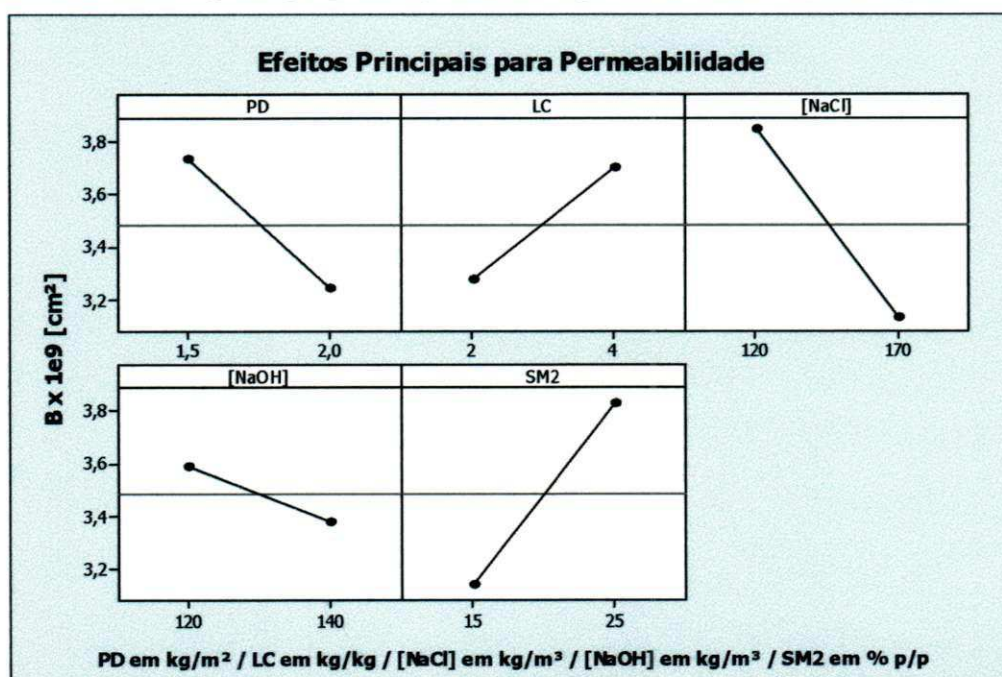


Figura 17 – Efeitos principais dos parâmetros operacionais na permeabilidade

Os efeitos das variáveis na permeabilidade estão coerentes do ponto físico. As causas fenomenológicas são resumidas na Tabela 6:

Tabela 6 – Causas dos efeitos das variáveis na permeabilidade

VARIÁVEL	EFEITO EM β	CAUSA
PD	Redução	O aumento da quantidade de fibras no diafragma reduz o espaço vazio entre fibras com conseqüente redução da permeabilidade
LC	Aumento	O aumento da quantidade de fibras longas em relação a quantidade de fibras curtas provoca um aumento da espessura e do empacotamento do diafragma e, conseqüentemente da permeabilidade
[NaCl]	Redução	O aumento de Cristais sólidos de NaCl na estrutura do diafragma fazem com que sua porosidade diminuam
[NaOH]	Redução	A soda caustica reage com o amianto provocando uma “gelatificação” das fibras. Como conseqüência desta reação há uma redução da permeabilidade
SM2	Aumento	A adição de SM2 provoca uma maior aglutinação anisotrópica ou isolada das fibras fazendo com que haja um aumento da permeabilidade

Nas Figuras 18 e 19, além das interações principais apresentadas anteriormente, são mostrados como as interações entre os parâmetros operacionais influenciam no valor de N_{Mac} . No primeiro conjunto de figuras da Figura 18, por exemplo, para PD=1,5 kg/m², aumento de LC, [NaCl], [NaOH] e SM2, provocam um aumento de N_{Mac} . Das 20 interações 70% são diretamente proporcionais a N_{Mac} , 20% inversamente proporcionais e apenas 10% não influenciam significativamente N_{Mac} e, são elas: para LC=2 kg/kg com [NaCl] variando de 120 gpl a 170 gpl; e para [NaCl]=170 gpl com [NaOH] variandode 120 gpl a 140 gpl.

Para a permeabilidade, a Figura 19 mostra que para as 20 interações entre os parâmetros operacionais 40% são diretamente proporcionais a β , 45% inversamente proporcional e 15% não influenciam β . Aqui, por exemplo, vemos claramente que em qualquer situação um aumento da concentração de SM2 provoca um aumento da permeabilidade do diafragma.

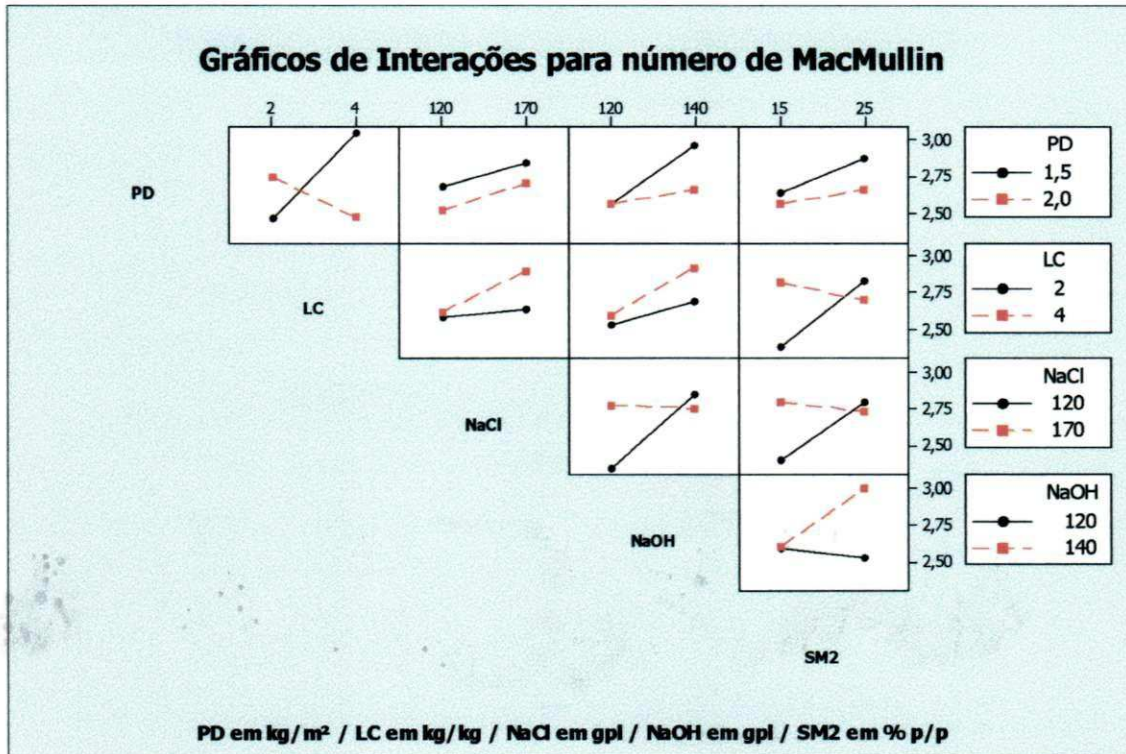


Figura 18 – Interações dos parâmetros operacionais no número de MacMullin

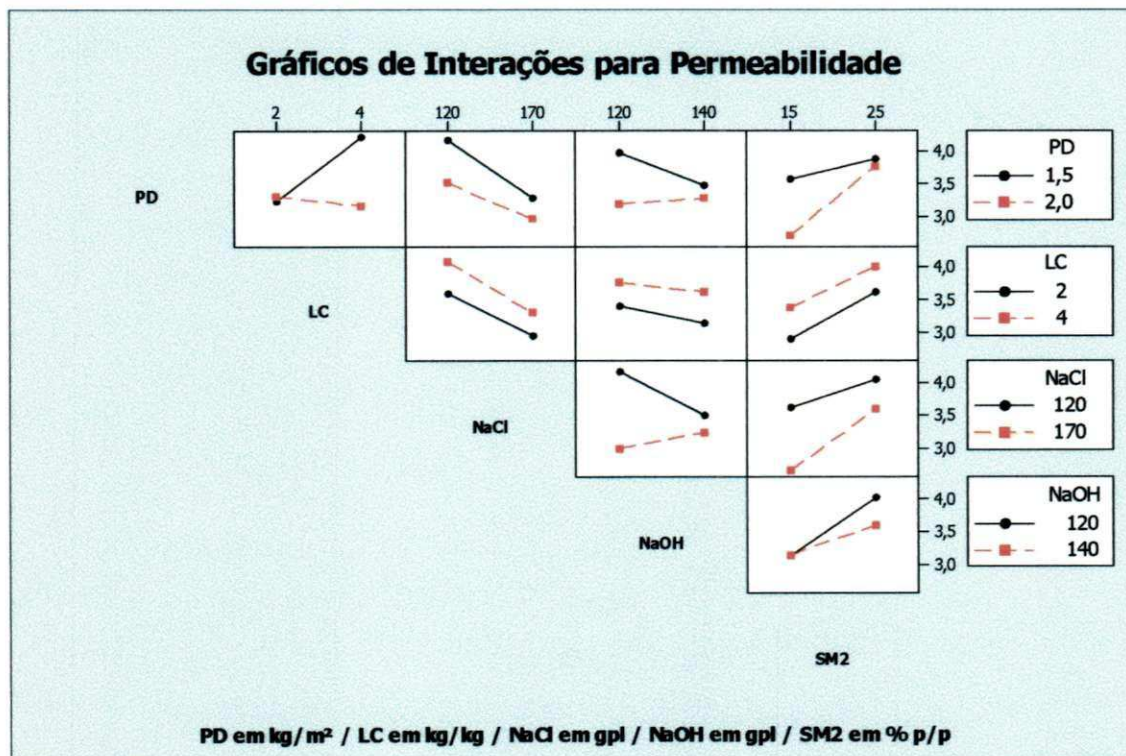


Figura 19 – Interações dos parâmetros operacionais na permeabilidade

5.2. Modelo matemático – estimativas dos coeficientes

Na Tabela 7 estão os coeficientes das equações dos modelos matemático estatístico que relacionam N_{Mac} e β com os parâmetros operacionais.

Tabela 7 – Coeficientes do modelo matemático estatístico

Parâmetro	Coeficientes	
	N_{Mac}	β
Constante	-62,78910	317,70300
PD	4,58380	-107,39500
LC	12,00600	-18,97430
NaCl	0,00899	-0,22913
NaOH	0,38569	-2,72497
SM2	5,40933	-23,40150
PD*LC	-0,18720	-7,00290
PD*NaCl	0,33136	-0,31062
PD*NaOH	0,03855	0,93812
PD*SM2	-0,58307	8,94751
LC*NaCl	-0,03000	-0,32339
LC*NaOH	-0,04332	0,35337
LC*SM2	-2,34683	3,87832
NaCl*NaOH	-0,00017	0,00466
NaCl*SM2	-0,02003	0,07222
NaOH*SM2	-0,03148	0,19898
PD*LC*NaCl	-0,05989	0,28167
PD*LC*NaOH	-0,03393	-0,03801
PD*LC*SM2	0,60269	-0,85651
PD*NaCl*NaOH	-0,00261	0,00110
PD*NaCl*SM2	-0,01139	-0,01318
PD*NaOH*SM2	-0,00157	-0,07628
LC*NaCl*NaOH	0,00018	0,00090
LC*NaCl*SM2	0,01425	-0,00475
LC*NaOH*SM2	0,01422	-0,04047
NaCl*NaOH*SM2	0,00012	-0,00074
PD*LC*NaCl*NaOH	0,00056	-0,00143
PD*LC*NaCl*SM2	-0,00159	-0,00539
PD*LC*NaOH*SM2	-0,00214	0,01143
PD*NaCl*NaOH*SM2	0,00011	0,00019
LC*NaCl*NaOH*SM2	-0,00009	0,00012

Os modelos matemático estatístico para N_{Mac} e β são:

$$\begin{aligned}
N_{Mac} = & -62,78910 + 4,58380*PD + 12,00600*LC + 0,00899*[NaCl] + 0,38569*[NaOH] \\
& + 5,40933*SM2 - 0,18720*PD*LC + 0,33136*PD*[NaCl] + 0,03855*PD*[NaOH] - \\
& 0,58307*PD*SM2 - 0,0300*LC*[NaCl] - 0,04332*LC*[NaOH] - 2,34683*LC*SM2 - \\
& 0,00017*[NaCl]*[NaOH] - 0,02003*[NaCl]*SM2 - 0,03148*[NaOH]*SM2 - \\
& 0,05989*PD*LC*[NaCl] - 0,03393*PD*LC*[NaOH] + 0,60269*PD*LC*SM2 - \\
& 0,00261*PD*[NaCl]*[NaOH] - 0,01139*PD*[NaCl]*SM2 - \\
& 0,00157*PD*[NaOH]*SM2 + 0,00018*LC*[NaCl]*[NaOH] + \\
& 0,01425*LC*[NaCl]*SM2 + 0,01422*LC*[NaOH]*SM2 + \\
& 0,00012*[NaCl]*[NaOH]*SM2 + 0,00056*PD*LC*[NaCl]*[NaOH] - \\
& 0,00159*PD*LC*[NaCl]*SM2 - 0,00214*PD*LC*[NaOH]*SM2 + \\
& 0,00011*PD*[NaCl]*[NaOH]*SM2 - 0,00009*LC*[NaCl]*[NaOH]*SM2 \quad (25)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\beta = & -317,70300 - 107,39500*PD - 18,97430*LC - 0,22913*[NaCl] - \\
& 2,72497*[NaOH] - 23,40150*SM2 - 7,00290*PD*LC - 0,31062*PD*[NaCl] + \\
& 0,93812*PD*[NaOH] + 8,94751*PD*SM2 - 0,32339*LC*[NaCl] + \\
& 0,35337*LC*[NaOH] + 3,87832*LC*SM2 + 0,00466*[NaCl]*[NaOH] + \\
& 0,07222*[NaCl]*SM2 + 0,19898*[NaOH]*SM2 + 0,28167*PD*LC*[NaCl] - \\
& 0,03801*PD*LC*[NaOH] - 0,85651*PD*LC*SM2 + 0,00110*PD*[NaCl]*[NaOH] - \\
& 0,01318*PD*[NaCl]*SM2 - 0,07628*PD*[NaOH]*SM2 + \\
& 0,00090*LC*[NaCl]*[NaOH] - 0,00475*LC*[NaCl]*SM2 - \\
& 0,04047*LC*[NaOH]*SM2 - 0,00074*[NaCl]*[NaOH]*SM2 - \\
& 0,00143*PD*LC*[NaCl]*[NaOH] - 0,00539*PD*LC*[NaCl]*SM2 + \\
& 0,01143*PD*LC*[NaOH]*SM2 + 0,00019*PD*[NaCl]*[NaOH]*SM2 + \\
& 0,00012*LC*[NaCl]*[NaOH]*SM2 \quad (26)
\end{aligned}$$

Os coeficientes de correlação para N_{Mac} e β são 99,73% e 98,65%, respectivamente. As Figuras 20 e 22 mostram a comparação entre os valores reais e os resultados calculados com o auxílio do modelo matemático estatístico obtido no planejamento experimental – Equações (25) e (26).

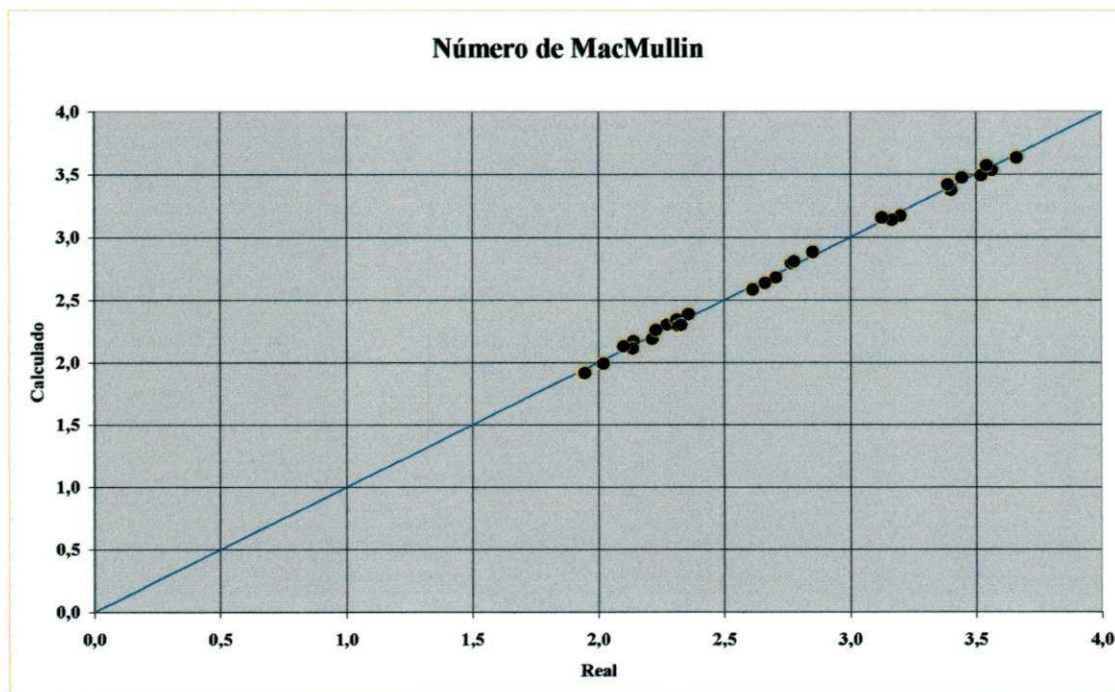


Figura 20 – Comparação entre os valores reais e calculados para N_{Mac}

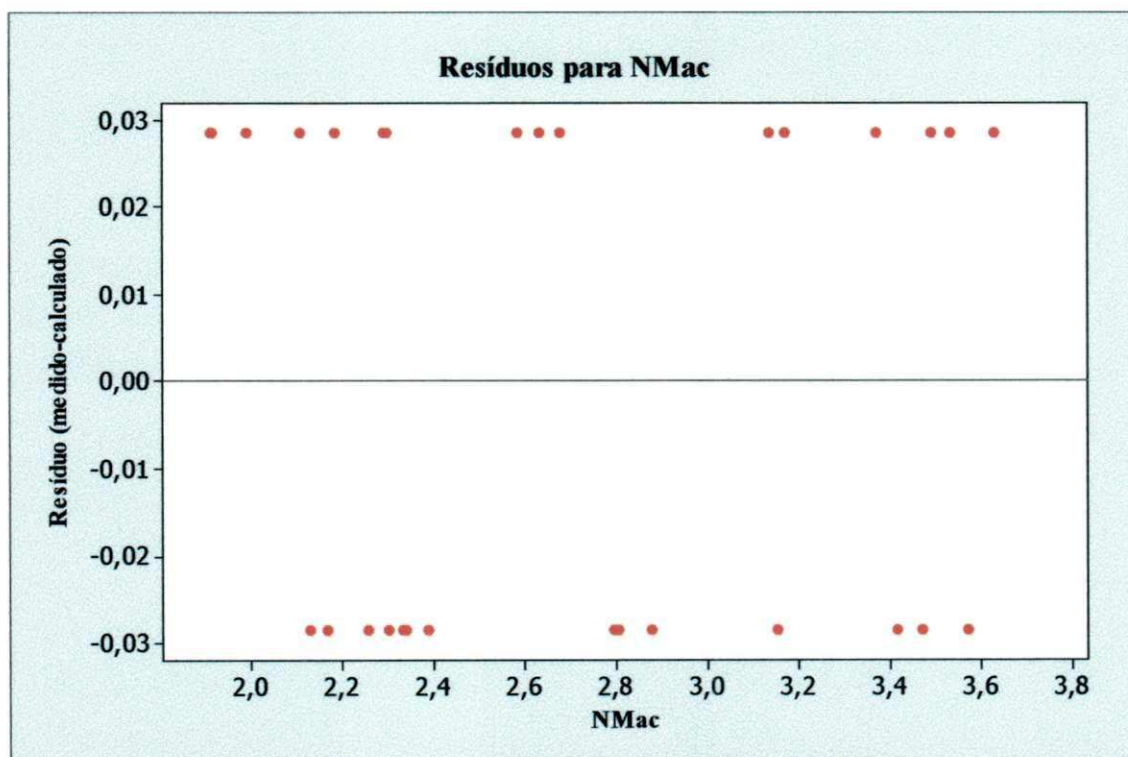


Figura 21 – Resíduos para N_{Mac}

A Figura 21 mostra que o desvio entre os valores calculados pela Equação (25), e os valores reais estão entre -3% e +3%.

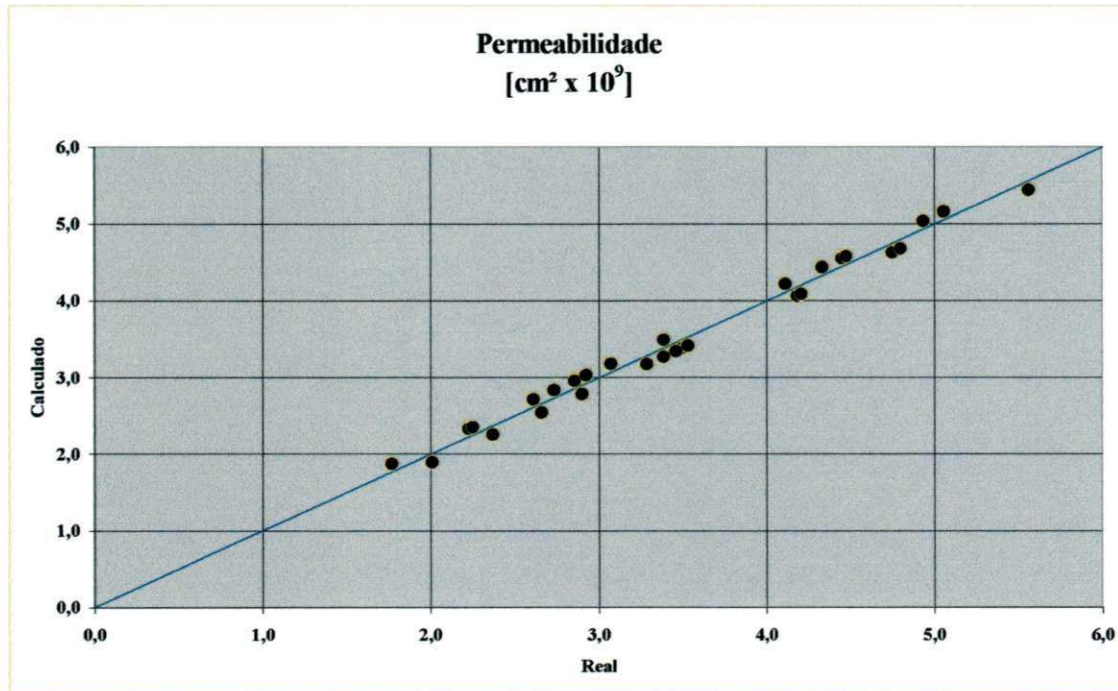


Figura 22 – Comparação entre os valores reais e calculados para β

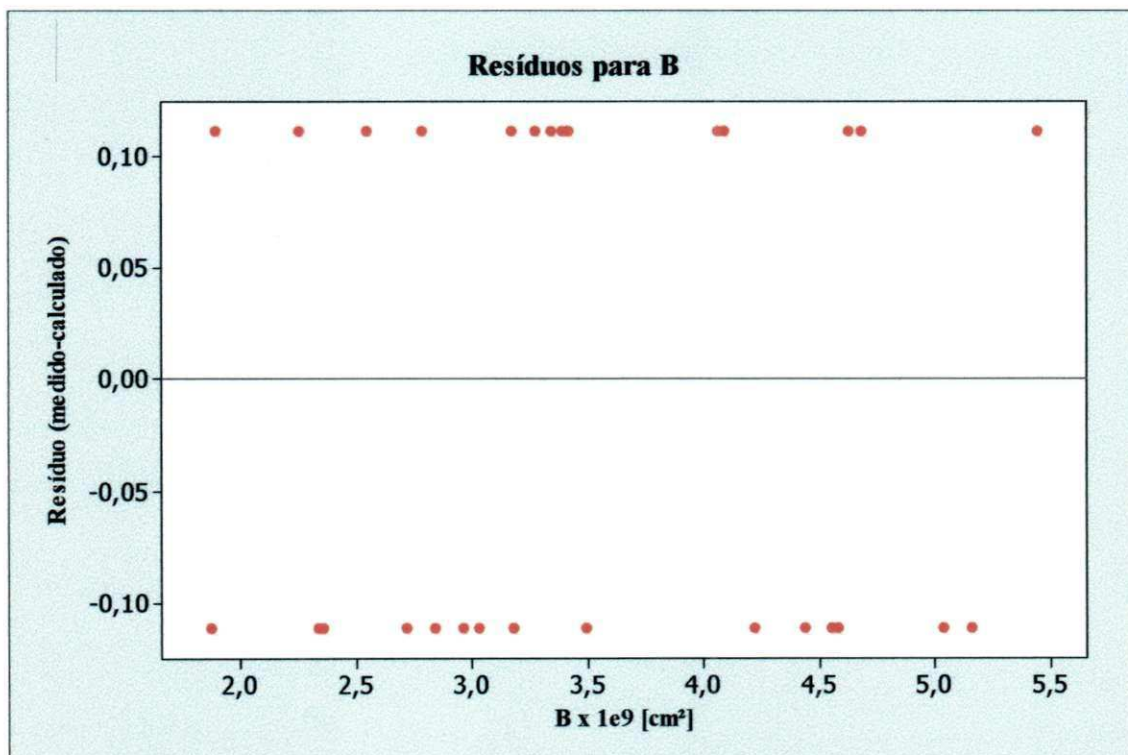


Figura 23 – Resíduos para β

A Figura 23 mostra que o desvio entre os valores calculados pela Equação (26) e os valores reais estão entre -11% e +11%.

A utilização de N_{Mac} e β , calculados através das Equações (25) e (26) acima descritos, foi aplicada numa amostra de 34 células eletrolíticas a diafragma operando na planta industrial. Com os valores de N_{Mac} e β calculados aplicou-se o modelo matemático proposto por VAN ZEE (1984) para obtenção da eficiência de corrente, Equação (13) e da concentração de soda caustica, Equação (10). Para isso foram utilizados $D_{OH^-} = 3,05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg.}$ (REID et al., 1989) e $k_{avg} = 0,5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (VAN ZEE, 1984). Os resultados são apresentados na Figura 24.

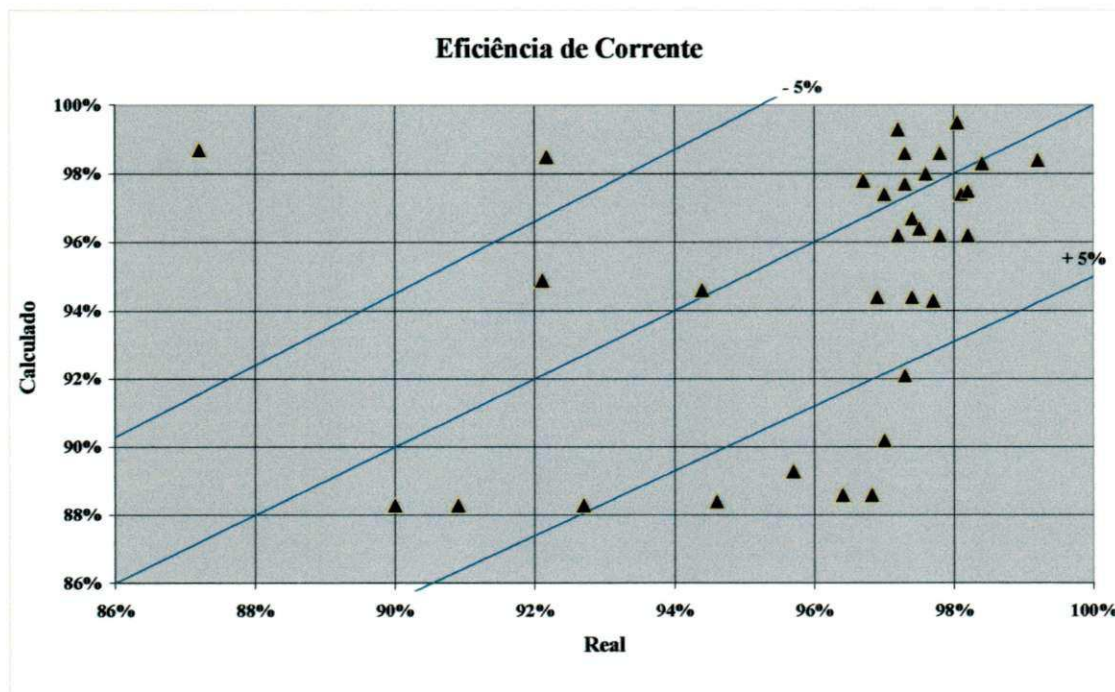


Figura 24 – Comparação entre valores reais e calculados para eficiência de corrente

Dentro de um intervalo de -5% a +5%, 75% dos dados de campo de eficiência de corrente estão de acordo com o modelo matemático proposto por VAN ZEE (1984).

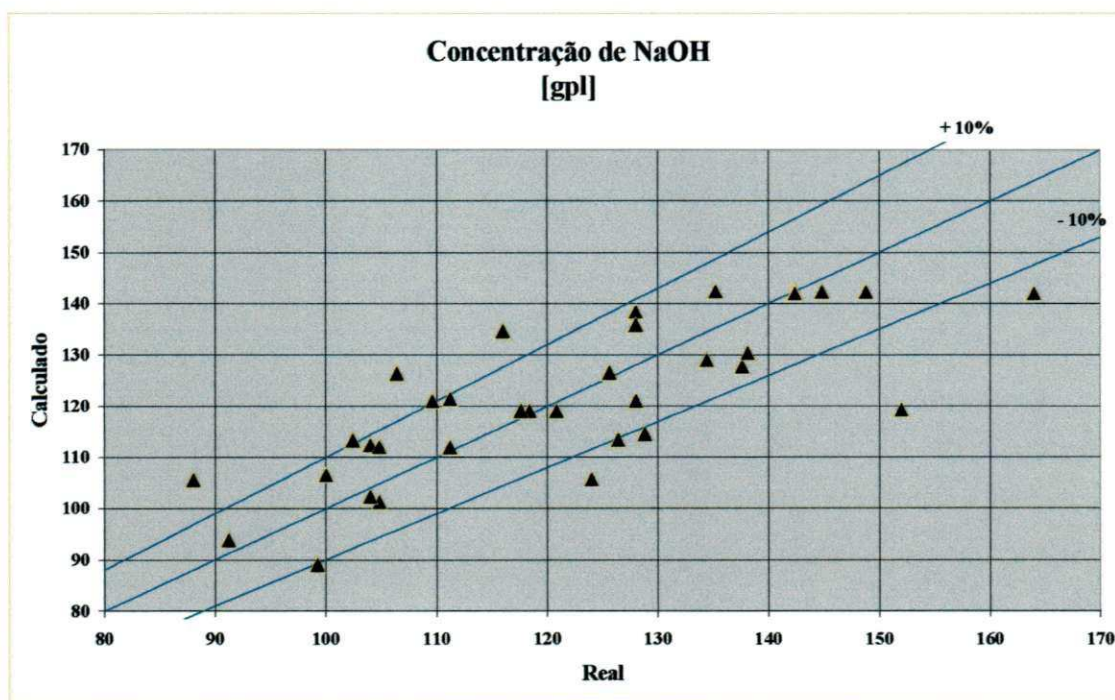


Figura 25 – Comparação entre valores reais e calculados para concentração de NaOH

Dentro de um intervalo de -10% a +10%, 74% dos dados de campo de concentração de NaOH no licor de células estão de acordo com o modelo matemático proposto por VAN ZEE (1984).

Além disso, foi comparado os dados de campo de eficiência de corrente e concentração de NaOH com os calculados pelo modelo matemático proposto por VAN ZEE (1984) para aquele grupo de 34 células considerando o tempo de operação do diafragma (DOL) como variável independente. O intervalo de tempo de 1 a 60 dias foi escolhido aleatoriamente. Os resultados, Figuras 26 e 27, mostram uma boa aproximação entre as variáveis reais e as calculadas pelo modelo matemático proposto por VAN ZEE (1984).

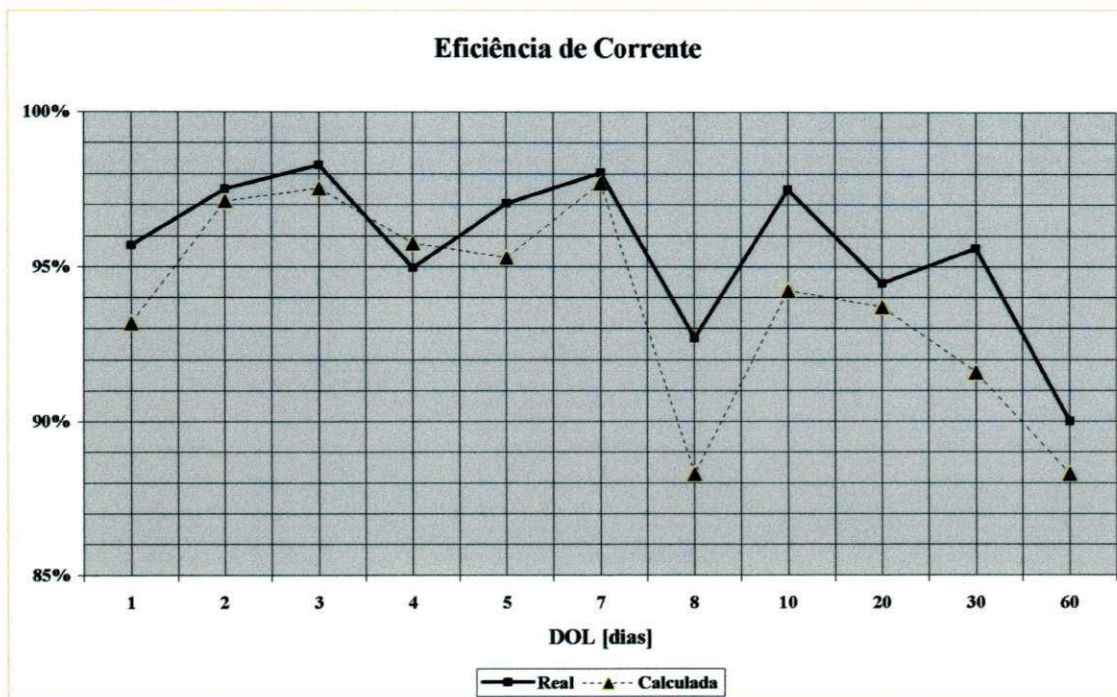


Figura 26 – Eficiência de corrente versus DOL

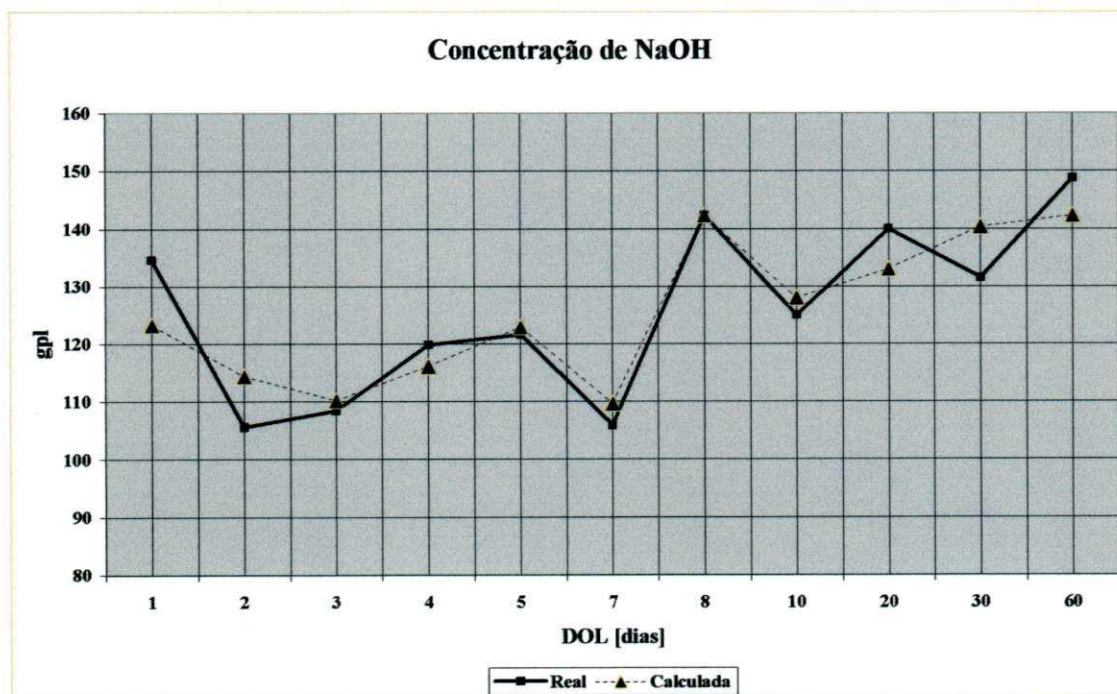


Figura 27 – Concentração de NaOH versus DOL

Os desvios encontrados nas Figuras 24, 25, 26 e 27 podem ser atribuídos a mudança do diafragma quando em operação. Sabe-se que a qualidade da salmoura, a corrente elétrica, a geração dos gases e descontinuidades operacionais afetam a estrutura

do diafragma fazendo com que parte das características iniciais do diafragma sejam alteradas (NAWRAT et al., 1999; HINE et al, 1981; HINE et al., 1977).

6. CONCLUSÕES

- As relações entre as variáveis monitoradas durante a confecção do diafragma foram quantificadas e relacionadas aos parâmetros que caracterizam o diafragma. Os efeitos principais dos parâmetros operacionais em relação ao número de MacMullin e a permeabilidade do diafragma correspondem aos conhecidos empiricamente;
- Foi obtido um modelo matemático estatístico, através de planejamento experimental, que relaciona as variáveis envolvidas no processo de confecção do diafragma com os parâmetros que o caracterizam. Esse modelo matemático estatístico representa os dados experimentais com quase 100% de certeza;
- Os parâmetros obtidos através do modelo matemático estatístico foram aplicados a um modelo matemático que calcula os principais fatores do processo eletrolítico de uma célula a diafragma, ou seja, a eficiência de corrente e a concentração de soda caustica produzida;
- A utilização de N_{Mac} e β obtidos pelo modelo matemático estatístico e aplicado no modelo matemático de Van Zee mostram uma excelente aplicabilidade na planta industrial, haja vista os resultados preliminares obtidos para 34 células escolhidas aleatoriamente;
- O efeito das interações entre os parâmetros operacionais representa uma nova perspectiva em relação à confecção do diafragma. Agora é possível mensurar o efeito combinado dos parâmetros na qualidade do diafragma depositado e, com isso, programar qual o perfil desejado de eficiência de corrente e concentração de NaOH no licor de células antes da célula eletrolítica entrar em operação.

7. PERSPECTIVAS:

- Verificar se a metodologia utilizada pode ser aplicada ao diafragma sem amianto utilizado em células eletrolíticas na indústria de cloro-soda;
- Aplicar a metodologia proposta a um modelo matemático dinâmico da célula eletrolítica a diafragma.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABLICOR – Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados – Anuário estatístico, 2007.

Albuquerque, I.L.T., *Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da água em meio alcalino*. Dissertação de Mestrado, UFCG, Paraíba, Brasil, 2006.

Bowser, J.J., e Gore, W.L., *Synthetic Diaphragm for Chlorine Cells*, in C. Jackson (ed.), *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 2, Ellis Horwood Limited, 1983.

Caldwell, D.L., *Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology*, R.C. Alkire e Der-Tau Chin, editors, p.3, *AIChE Symposium Series*, 229: 79, 1983.

Cook, E.H, Lazarz, C.A., e Schulz, A.C., *Development of a Microporous Polymeric Diaphragm for Chlor-Alkali Cells*, Hooker Chemicals and Plastics Corp., Niagara Falls, New York 14302, Presented at the 157TH Meeting of THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, St. Louis, Missouri, 1980.

ELTECH Systems Corporation: *ELTECH Modified Diaphragm Cells*, ELTECH Systems Corporation, Chardon, Ohio 1995. – Catálogos comerciais da Eltech Systems.

Florkiewicz, T.F., e Matousek, R.C., *Polyramix[®]: A Depositabile Replacement for Asbestos Diaphragm*, in Chlorine Institute 31st Plant Manager's Seminar, New Orlean, LA, 1988.

Foller, P.C., Dubois, D.W., e Hutchins, J., *PPG's Tephram[®] Diaphragm. The Adaptable Non-Asbestos Diaphragm*, In S. Sealey (ed.), *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 7, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1988.

Gallone, P., *Trattato di Ingegneria Elettrochimica*, Tamburini Edotore, Milano, 1973.

Gritte, R., *Optimizing Diaphragms to Match Plant Objectives*, in Electrode Corporation's 14th Annual Chlorine/Chlorate seminar, 1998, Cleveland, Ohio.

Hine, F., Yasuda, M., e Tanaka, T., *Mass Transfer Through the Deposited Asbestos Diaphragm in Chlor-Alkali Cells*, *Electrochimica Acta*, Vol. 22, pp. 429-437, 1977.

Hine, F., Yasuda, M., e Fujita, K., *Effects of the Brine Impurities on the Cell Performance of the Diaphragm-Type Chlor-Alkali Cell*, *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 128, n° 11, pp. 2314, 1981.

Koh, W.H., *Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology*, R.C. Alkire e T.R Beck, editors, p.213, *AIChE Symposium Series*, 204: 77, 1981.

Kreith, F., *Princípios de transmissão de calor*, Editora Edgard Blucher Ltda, 3ª edição, São Paulo, 1977.

Kubasov, V.L., *Estimations of the Thickness of the Filtering Diaphragm of Electrolysis Vessels for the Preparation of Chlorine and Alkali*, Translated from *Elektrokhimiya*, Vol. 12, N° 1, pp. 76-79, Moscow, January, 1976.

Nagy, Z., *A Mechanistic Model for the Calculation of Material Balance for a Diaphragm-Type Chlorine Caustic Cell*, *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 124, n° 1, pp. 91, 1977.

Nawrat, G., Buczec-Karczewska, T., Gonet, M., e Kerczynski, A., *The influence of diaphragm structure on the performance of a diaphragm chlorine cell*, Institute of Inorganic chemistry and technology, Silesian Technical University, Gliwice (Poland), 1999.

O'Brien, T.F., Bommaraju, T.V., e Hine, F., *Handbook Of Chlor-Alkali Technology*, Springer, New York, 2005.

Poush, K.A., Caldwell, D.L., Van Zee, J., e White, R.E., *Characterization of Asbestos Diaphragms for Chlor-alkali Electrolysis*, *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol.2, Edited by C. Jackson. Ellis Horwood Limited, 1983.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., e Poling, B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, fourth edition, 2nd printing, McGraw-Hill International Editions, 1989.

Romine, R., *Diaphragm Cell Technology*, Oxytech Systems, Inc., Chardon, Ohio USA, Presented at the Electrode Corp. Chlorine/Chlorate Seminar, São Paulo, Brasil, 1977

ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry, sixth edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 1999.

Van Zee, J.W., *Sodium-Hydroxide Production in Diaphragm-Type Electrolyzers*, PH.D. Dissertation, Texas A&M University, 1984.

Van Zee, J.W., White, R.E., e Watson, A.T., *Simple Models for Diaphragm-Type Chlorine/Caustic Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (3), 501, 1986.

Viana, K.M., *desenvolvimento de diafragmas alternativos para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro-soda*, Tese de Doutorado, UFCG, Paraíba, Brasil, 2008.

White, R.E., Beckerdite, J.S., e Van Zee, J.W., *Electrochemical Cell Design*, R.E. White, Ed., Plenum Press, NY, 1984.

Winings, J.V., e Porter, D.H., *Evolutionary Development of Hooker H-Cells 1975-1980*, *Advances in Chlor-Alkali Technology*, London, June 1979.

ANEXO 1

Demonstração da Obtenção da Equação para C_{OH^-} - Eq. (10)

A equação dada no texto para C_{OH^-} é obtida a partir da expressão

$$\frac{dN_{OH^-}}{dx} = 0 \quad (A-1)$$

onde

$$N_{OH^-} = -\frac{D_{OH^-}}{N_{Mac}} \times \frac{dC_{OH^-}}{dx} - \frac{D_{OH^-}}{k_{avg}} \times \frac{Fi}{RT} \times C_{OH^-} + v \times C_{OH^-} \quad (A-2)$$

sujeita as condições de contorno

$$\text{em } x=0, \quad C_{OH^-} = 0 \quad (A-3)$$

$$\text{em } x=L, \quad N_{OH^-} \Big|_{x=L} + \frac{i}{F} = vC_{OH^-} \Big|_{x=L} \quad (A-4)$$

O primeiro passo é integrar a Equação (A-1):

$$N_{OH^-} = \lambda \quad (A-5)$$

onde λ é uma constante. O próximo passo é integrar a Equação (A-5) aplicando a condição de contorno (A-3):

$$\int_0^{C_{OH^-}(x=L)} \frac{dC_{OH^-}}{\frac{N_{Mac}\lambda}{D_{OH^-}} - \left(\frac{vN_{Mac}}{D_{OH^-}} - \frac{N_{Mac}Fi}{RTk_{avg}} \right) C_{OH^-}} = - \int_0^L dx \quad (A-6)$$

Integrando (A-6) e rearranjando, tem-se:

$$\frac{N_{Mac}L\lambda}{D_{OH^-}} = \frac{1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}} C_{OH^-(x=L)}}{1 - \exp\left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v}\right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}}\right]} \quad (A-7)$$

Para obter a expressão para $C_{OH^-}(x=l)$ e λ , substituímos (A-5) em (A-4), obtendo

$$\lambda = vC_{OH^-}(x=L) - i/F \quad (A-8)$$

e substituindo (A-8) em (A-7), tem-se:

$$C_{OH^-}(x=L) = \frac{\frac{i}{Fv} \left\{ 1 - \exp\left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v}\right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}}\right] \right\}}{\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - \exp\left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v}\right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}}\right]} \quad (A-9)$$

e

$$\lambda = \frac{-\left(\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - 1\right) vC_{OH^-}(x=L)}{1 - \exp\left[-\left(\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - 1\right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}}\right]} \quad (A-10)$$

A expressão para $C_{OH^-}(x)$ pode ser obtida de maneira similar. Neste caso a integral (A-6) é realizada de $0 \rightarrow C_{OH^-}(x)$ e $0 \rightarrow x$:

$$\int_0^{C_{OH^-}(x)} \frac{dC_{OH^-}}{\frac{N_{Mac}\lambda}{D_{OH^-}} - \left(\frac{vN_{Mac}}{D_{OH^-}} - \frac{N_{Mac}Fi}{RTk_{avg}}\right) C_{OH^-}} = -\int_0^x dx \quad (A-11)$$

que integrando e rearranjando, tem-se:

$$C_{OH^-}(x) = \frac{\frac{i}{Fv} \left\{ 1 - \exp \left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}}{D_{OH^-}} x \right] \right\}}{\frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} - \exp \left[\left(1 - \frac{FiD_{OH^-}}{RTk_{avg}v} \right) \frac{vN_{Mac}L}{D_{OH^-}} \right]} \quad (A-12)$$

ANEXO 2

Laudo Técnico de Amianto Crisotila e SM-2™



F

SM-2 PRODUCT SPECIFICATION SHEET

SM-2 is proprietary, PTFE base thermal polymer modifiers for chlor-alkali asbestos diaphragms.

Typical Chemical & Physical Characteristics

<u>Property/Test</u>	<u>Specification</u>
Sieve Retention (25 mesh)	40% Minimum
% PTFE	45 - 55%
Grade*	Fine - Medium Coarse

- Grade is based on a comparison to product standards

SM-2
RLR

ELTECH Systems Corporation
100 Seventh Ave. Suite 300
Chardon Ohio - 44024-1095 USA
Tel 440.285.0300 - Fax 440.285.0302



ELTECH Systems Corporation

January 28, 2004

SM-2™**Material Safety Data Sheet****GENERAL INFORMATION**

SM-2 is a thermal polymer modifier for chlor-alkali asbestos diaphragms.

- 1 - Slight Health Hazard
- 0 - Non-Combustible
- 0 - Non-Reactive

Ratings based upon NIOSH "Identification System For Occupationally Hazardous Materials" (1974)

TRANSPORTATION INFORMATION

This product is regulated for transportation purposes as follows:

	YES	NO
IATA (Air)	Γ	<input checked="" type="checkbox"/>
IMO (Water)	Γ	<input checked="" type="checkbox"/>
DOT (Land)	Γ	<input checked="" type="checkbox"/>

Contact the Transportation Department at (440) 285-0300 for any additional information.

PRODUCT INFORMATION

Manufacturer's Name: ELTECH Systems Corporation
 100 Seventh Avenue, Suite 300
 Chardon, Ohio 44024-1095 USA
 Telephone: (440) 285-0300
 24-Hr Emergency Telephone No: 1-703-527-3887

Trade Name: SM-2
 Synonyms: A proprietary mixture of fluoropolymers and salt

HAZARDOUS INGREDIENTS

Material or Component	CAS Number	Percent (%)	Hazard Data
PTFE (Polytetrafluoroethylene)	9002-84-0	No Greater Than 55	PEL* = None (See Health Hazard Section)

ELTECH Systems Corporation
 100 Seventh Avenue, Suite 300 • Chardon, Ohio 44024-1095 • Phone: (440) 285-0300 • Fax: (440) 285-0302

<u>Material or Component</u>	<u>CAS Number</u>	<u>Percent (%)</u>	<u>Hazard Data</u>
Sodium Chloride		No Less Than 55	PEL = Nuisance Dust
Wetting Agent	9002-93-1 9016-45-9	<4	PEL = None (See Health Hazard Section)
Ammonium Perfluorooctanoate	38235-26-1	<0.25	

*OSHA Permissible Exposure Limit

PHYSICAL DATA

Boiling Point, 760mm Hg 430°C	Melting Point Begins at 310°C
Decomposition in Air Begins at 400°C	Freezing Point Not Applicable
Specific Gravity (H₂O=1) Not Applicable	Vapor Pressure Not Applicable
Vapor Density (Air=1) Not Available	Solubility in H₂O, % by Wt. 19 pph: Approximately 50%
% Volatiles by Vol. None at Standard Conditions	Evaporation Rate (Butyl Acetate=1) Does Not Evaporate or Sublime at Room Temperature
Appearance and Color White to Grey Solid Porous With No Odor	Density at 20°C 35 lbs/cu ft (bulk density)
pH – Not Available	

FIRE AND EXPLOSION DATA**Develop Emergency Action Plan**

Flash Point (Test Method) Not Available	Autoignition Temperature Not Available	
Flammable Limits in Air, % by Vol.	Lower Nonflammable	Upper Nonflammable

Extinguishing Media

Fires involving SM-2 are unlikely, but should one occur, it may be controlled by carbon dioxide, dry chemicals or water fog or foam.

AMIANTO FIBRA LONGA:

SAMA S.A. - Minerações Associadas.

Nº: 170209

LAUDO TÉCNICO DE AMIANTO BRANCO, CRISOTILA WHITE CHRYSOTILE FIBER DATA SHEET

Para/To: BRASKEM S/A
Attn.: Controle de Qualidade/Quality Assurance Department
Invoice Nr.:
Cód. Mat./Mat. Id.: 4A Ordem de Venda/Order Nr.: 6228

Número do lote/Lot number	40412A3
Quantidade/Quantity (t)	15.00
Quebec (oz)	1/2"
	4 mesh
	10 mesh
	Fundo/Pan
Turner Newall (%)	7 mesh
	14 mesh
	25 mesh
	50 mesh
	200 mesh
	-200 mesh
Indice Comprimento/Lenght Index	1176
Lavagem/Wash Test (%)	22.7
Bauer Mcnett (%)	4 mesh
	14 mesh
	35 mesh
	100 mesh
	200 mesh
	-200 mesh
Rotap (%)	6 mesh
	10 mesh
	14 mesh
	20 mesh
	28 mesh
	35 mesh
	65 mesh
	Fundo/Pan
Blaine Dyckerhoff (cm ² /g)	7535
Umidade/Moisture (%)	3.0
Pedrisco/Grit (%)	0.03
Areia Grossa/Coarse Sand (%)	0.18
Areia Fina/Fine Sand (%)	0.39
Magnetita/Magnetite (%)	
Volume Úmido/Wet Volume (ml)	1340
Filtração/Freeness (s)	19
Feixe/Crudy (%)	
Densidade/Density (g/cm ³)	
Cor/Color (padrão/standard)	
Unidade Resistência/Strengh Unit	149.8

Observação/Remark:

- Testes realizados conforme o "MANUAL DE TESTES DO AMIANTO CRISOTILA" publicado pela QAMA (Associação das Mineradoras de Amianto do Quebec), 3a edição de 1974, revisada em 1978.
- Testing methods according to Chrysotile Asbestos Test Manual, a publication of QAMA (Quebec Asbestos Mining Association), 3rd edition 1974, revised 1978.

AMIANTO FIBRA CURTA:

SAMA S.A. - Minerações Associadas.

Nº: 170211

LAUDO TÉCNICO DE AMIANTO BRANCO, CRISOTILA WHITE CHRYSOTILE FIBER DATA SHEET

Para/To: BRASKEM S/A

Attn.: Controle de Qualidade/Quality Assurance Department

Invoice Nr.:

Cód. Mat./Mat. Id.: 4Z Ordem de Venda/Order Nr.: 6228

Número do lote/Lot number	70129D1
Quantidade/Quantity (t)	1,00
Quebec (oz)	1/2"
	0,0
	4 mesh
	8,5
	10 mesh
	4,9
	Fundo/Pan
	2,6
Turner Newall (%)	7 mesh
	10,4
	14 mesh
	14,8
	25 mesh
	10,1
	50 mesh
	10,0
	200 mesh
	10,7
	-200 mesh
	43,8
Índice Comprimento/Length Index	526
Lavagem/Wash Test (%)	45,0
Bauer Mcnett (%)	4 mesh
	14 mesh
	35 mesh
	100 mesh
	200 mesh
	-200 mesh
Rotap (%)	6 mesh
	10 mesh
	14 mesh
	20 mesh
	28 mesh
	35 mesh
	65 mesh
	Fundo/Pan
Blaine Dyckerhoff (cm ² /g)	7918
Umidade/Moisture (%)	2,4
Pedrisco/Grit (%)	0,02
Areia Grossa/Coarse Sand (%)	0,23
Areia Fina/Fine Sand (%)	0,49
Magnetita/Magnetite (%)	
Volume Úmido/Wet Volume (ml)	920
Filtração/Freeness (s)	43
Feixe/Crudy (%)	
Densidade/Density (g/cm ³)	
Cor/Color (padrão/standard)	
Unidade Resistência/Strencht Unit	98,1

Observação/Remark:

- Testes realizados conforme o "MANUAL DE TESTES DO AMIANTO CRISOTILA" publicado pela QAMA (Associação das Mineradoras de Amianto do Quebec), 3a edição de 1974, revisada em 1978.
- Testing methods according to Chrysotile Asbestos Test Manual, a publication of QAMA (Quebec Asbestos Mining Association) 3rd edition 1974, revised 1978.