

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

CARLOS THIAGO CANDIDO CUNHA

**DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS APLICÁVEIS
NA PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE CLORO-SODA**

Campina Grande - PB

2015

CARLOS THIAGO CANDIDO CUNHA

**DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS APLICÁVEIS
NA PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE CLORO-SODA**

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

Orientadores: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C972d Cunha, Carlos Thiago Candido.
Desenvolvimento de diafragmas poliméricos aplicáveis na produção eletrolítica de Cloro-Soda / Carlos Thiago Candido Cunha. – Campina Grande, 2015.
103 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo."

Referências.

1. Fibra Polimérica. 2. Diafragma. 3. Processo Eletrolítico. 4. Cloro-Soda. I. Vilar, Eudésio de Oliveira. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. IV. Título.

CDU 678.7(043)

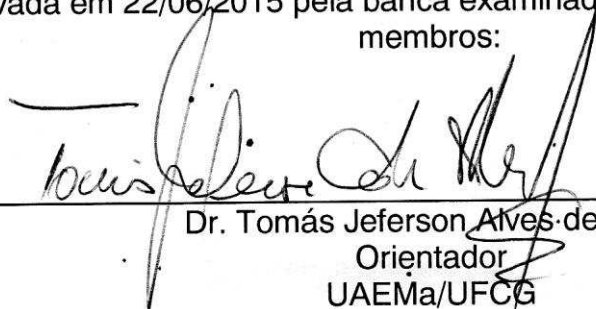
VITAE DO CANDIDATO

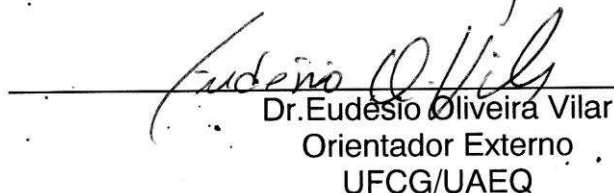
- Graduação em Engenharia de Materiais (2007)
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2011)

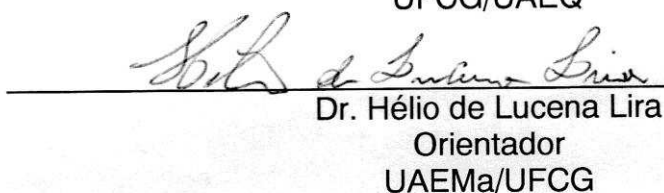
DESENVOLVIMENTO DE DIAFRAGMAS POLIMÉRICOS APLICÁVEIS NA
PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE CLORO-SODA.

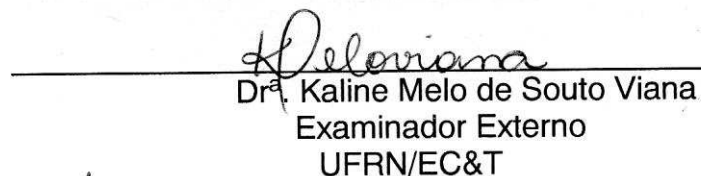
CARLOS THIAGO CÂNDIDO CUNHA

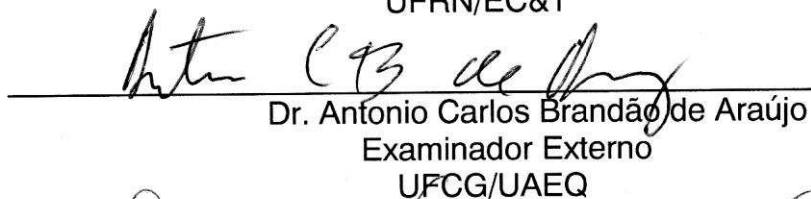
Tese Aprovada em 22/06/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:

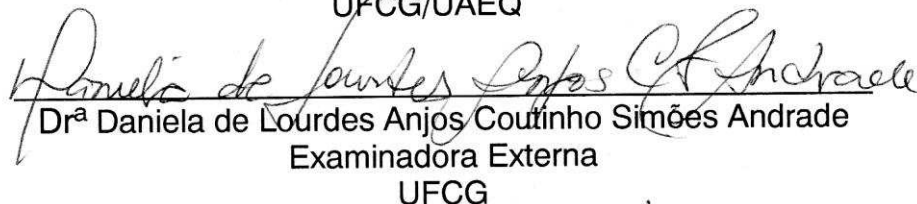

Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
UAEMa/UFCG

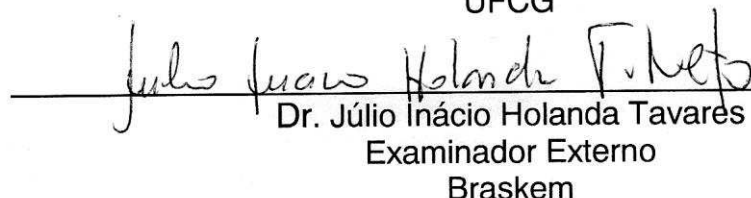

Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Orientador Externo
UFCG/UAEQ


Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
UAEMa/UFCG


Dr^a. Kaline Melo de Souto Viana
Examinador Externo
UFRN/EC&T


Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo
Examinador Externo
UFCG/UAEQ


Dr^a Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
Examinadora Externa
UFCG


Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares
Examinador Externo
Braskem

DEDICATÓRIA

A Deus...

“Porque Dele e por Ele, para Ele são todas as coisas” Rm 11.36

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo, porque toda boa dádiva e todo dom perfeito provem Dele.

À minha esposa Vitória, principal motivadora. Obrigado pelo amor e compreensão. E a Júnior e a Mariana, filhos amados.

Aos meus pais, irmãos e familiares, pelo apoio, força e carinho.

Aos professores pelos valiosos ensinamentos transmitidos, em especial aos meus orientadores (pais): Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar (UAEQ-LEEq), Prof. Dr. Tomás Jéferson Alves de Mélo (PPG-CEMat) e Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira (PPG-CEMat) pela ajuda, paciência e dedicação. São ótimos exemplos para mim.

A Prof^a. Dr^a. Kaline Melo de Souto Viana, ao Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo, a Dr^a Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade e ao Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto pelas contribuições ao terem aceitado o convite em participar da banca.

Aos colegas alunos de graduação e pós-graduação e a todos os amigos do UAEMa e do LEEq (que me acolheram), em especial a Caio (in memoriam) e a Pedro Augusto cujas contribuições foram fundamentais nesta pesquisa, e a tantos outros que a memória me falha, (por isso o receio de citar) mas minha gratidão a Deus por vocês pela força e companheirismo. *“Há amigos mais chegados que irmãos” Pv 18.24.*

À coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À CAPES pela concessão da bolsa.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O hidróxido de sódio (NaOH) e o cloro estão entres os produtos químicos mais importantes na indústria e são produzidos simultaneamente pela eletrólise da salmoura. As células eletrolíticas são compostas de uma câmara catódica e uma anódica, separadas por um diafragma que permite a passagem dos íons por migração iônica. A maioria dos diafragmas se utilizam de amianto e as leis ambientais vigentes direcionam para extinção ou substituição deste material. Assim, foi realizado um estudo sobre o desenvolvimento de diafragmas alternativos à base de materiais poliméricos e aditivos que pudessem substituir o amianto e possibilitassem sua aplicação na indústria de cloro-soda. Para tanto, empregou-se fibras poliméricas, a exemplo do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), que resiste as condições severas do processo eletrolítico. Também se fez necessário o emprego da dopagem com carga inorgânica (argilas) para conferir menor permeabilidade aos diafragmas. Diante disso, foram desenvolvidos sistemas para deposição e caracterização dos diafragmas que possibilitam a reprodutividade e análises adequadas comparadas ao âmbito industrial. Partindo de um planejamento experimental de misturas com 5 diferentes fibras pode-se avaliar qual composição de diafragma favoreceu melhores resultados nos parâmetros da eletrólise. Os resultados se mostraram promissores, tendo em vista que dentre as 15 formulações testadas conseguiu-se chegar a uma composição cujas propriedades eletroquímicas atendem todas as especificações podendo inclusive ser aplicado em escala industrial.

Palavras-chave: fibra polimérica, diafragma, processo eletrolítico, cloro-soda

ABSTRACT

Sodium hydroxide (NaOH) and chlorine are among the most important chemicals in industry and are produced simultaneously by the electrolysis of brine. Electrolyte cells are consisted by a cathodic and anodic chamber, separated by a diaphragm that allows the passage of ions by ion migration. Most diaphragms using asbestos and environmental laws in use direct to extinction or replacement of this material. In this way, it was done a study on the development of alternative diaphragm based on polymeric materials and additives that could replace the asbestos and could allow its application in chlorine-soda industry. So, polymeric fibres was used, such as, Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), resisting the harsh conditions of the electrolytic process. Also it was studied the use of doping with inorganic fillers (clays) to provide less permeability to the diaphragms. For this, systems were developed for deposition and characterization of diaphragms that make it possible the reproducibility and suitable analysis compared to the industrial scope. Starting from experimental planning of mixtures with 5 different fibers, it was evaluated which composition of diaphragm given best results in the electrolysis parameters. The results were promising, considering that among the 15 formulations, it was reached a composition whose electrochemical properties meet all specifications and can even be applied on an industrial scale.

Key-words: polymer fiber, diaphragm, electrolytic process, chlor-alkali

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção eletrolítica de soda e cloro, processo à diafragma.....	26
Figura 2 - Planta simplificada do processo de fabricação de cloro-soda utilizando a tecnologia de diafragma.	27
Figura 3 - Célula de diafragma com respectivas descrições.	29
Figura 4 - Esquema de uma célula tipo diafragma	30
Figura 5 - Esquema do sistema preliminar para deposição das fibras	46
Figura 6 – a. Agitador Mecânico a 2000rpm; b. Dispersão das fibras.	47
Figura 7 - Novo sistema desenvolvido para deposição dos diafragmas.....	48
Figura 8 - Detalhe central do sistema para deposição dos diafragmas.....	48
Figura 9 - Bomba de vácuo Buchi V-700 e reservatório para deposição do diafragma.	49
Figura 10 - Controlador V-855 com detalhe do programa em andamento	50
Figura 11 - Estufa Solab SL 102	50
Figura 12 - Conjunto diafragma cátodo após secagem em estufa.	51
Figura 13 - Mufla Barnstead/Thermolyne, modelo Furnace 47900	52
Figura 14 - Curva de aquecimento (tratamento térmico).....	52
Figura 15 - Medidor de Espessura Minitest 4100 da Electrophysik	53
Figura 16 - Esquema experimental de uma célula de diafragma para produção de cloro-soda.....	55
Figura 17 - Esquema experimental do permeâmetro de carga constante	57
Figura 18 - Sistema experimental de permeabilidade a salmoura.....	58
Figura 19 - Experimento de Poush et al.	59
Figura 20 - Célula experimental para medição da condutividade.....	60
Figura 21 - Sistema experimental para medição da condutividade (Número de MacMullim)	60
Figura 22 - Esquema experimental da célula eletroquímica de bancada	62
Figura 23 - Fotografia do sistema eletrolítico com a duas células instaladas.....	64
Figura 24 - Detalhe lateral do sistema eletrolítico evidenciando os compartimentos catódicos das duas células.....	64
Figura 25 - Detalhe lateral do sistema eletrolítico evidenciando os compartimentos anódicos das duas células.	65
Figura 26 - Fotografias dos detalhes da célula eletrolítica de bancada.....	65
Figura 27 - Curva de DSC da fibra de PEUAPM.....	68
Figura 28 - Espectro de absorção no infravermelho das fibras poliméricas	70

Figura 29 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto a espessura.....	74
Figura 30 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto a permeabilidade.....	78
Figura 31 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto ao NMac.....	81
Figura 32 - Gráfico Nmac e Espessura dos separadores poliméricos.....	83
Figura 33 - Gráfico Permeabilidade e Nmac dos separadores poliméricos.....	84
Figura 34 - Gráfico Permeabilidade e Espessura dos separadores poliméricos.	85
Figura 35 - Análise de concentração de NaOH e Clorato	87
Figura 36 - Gráfico das eficiência de corrente e energia	88
Figura 37 - Gráfico da Tensão de célula versus eficiência de energia	89
Figura 38 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP1	99
Figura 39 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP2	100
Figura 40 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP3	101
Figura 41 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP4	102
Figura 42 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP5	103
Figura 43 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP6	104
Figura 44 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP7	105
Figura 45 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP8	106
Figura 46 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP9	107
Figura 47 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP10	108
Figura 48 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP11	109
Figura 49 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP12	110
Figura 50 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP13	111
Figura 51 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP14	112
Figura 52 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP15	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fibras utilizadas na confecção do Separador Polimérico (SP).....	41
Tabela 2 – Planejamento Experimental de Misturas com 15 Experimentos para 5 componentes.....	45
Tabela 3 - Fibras utilizadas na confecção do Separador Polimérico (SP).....	69
Tabela 4 - Dados de FTIR da Fibra PE1/8”	70
Tabela 5 - Dados do diafragma de amianto	71
Tabela 6 - Planilha de experimentos com resposta quanto a espessura.	73
Tabela 7 - Planilha de experimentos quanto a Permeabilidade	77
Tabela 8 - Planilha de experimentos com resposta para o NMac	80
Tabela 9 - Dados de eletrólise dos diafragmas desenvolvidos e do amianto.	86
Tabela 10 - Ensaio eletrolítico com SP1	99
Tabela 11 - Ensaio eletrolítico com SP2	100
Tabela 12 - Ensaio eletrolítico com SP3	101
Tabela 13 - Ensaio eletrolítico com SP4	102
Tabela 14 - Ensaio eletrolítico com SP5	103
Tabela 15 - Ensaio eletrolítico com SP6	104
Tabela 16 - Ensaio eletrolítico com SP7	105
Tabela 17 - Ensaio eletrolítico com SP8	106
Tabela 18 - Ensaio eletrolítico com SP9	107
Tabela 19 - Ensaio eletrolítico com SP10	108
Tabela 20 - Ensaio eletrolítico com SP11	109
Tabela 21 - Ensaio eletrolítico com SP12	110
Tabela 22 - Ensaio eletrolítico com SP13	111
Tabela 23 - Ensaio eletrolítico com SP14	112
Tabela 24 - Ensaio eletrolítico com SP15	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área (cm ²)
DCE	Dicloreto
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E.C.	Eficiência de Corrente
E.E.	Eficiência de Energia
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
h	Altura hidrostática (cm)
HAPP	Hooker Asbestos Plus Polymer
I	Corrente (A)
i	Densidade de corrente (A/cm ²)
L	Espessura (cm)
NMac	Número de MacMullim
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEM	Planejamento Experimental de Misturas
PEUPAM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PFA	Perfluoralcoxi
PMA	Amianto modificado com polímero
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PTFE	Politetrafluoretileno
Q	Vazão de permeação (g/min)
R	Resistência (Ω)
SP	Separador Polimérico
V	Potencial de célula (V)

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Permeabilidade (cm ²)
v	Velocidade de percolação (cm/s)
μ	Viscosidade do fluido (g/cm.s)
ρ	Resistividade do eletrólito (Ω cm)
ΔP	Diferença de Pressão (atm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	A indústria de cloro-soda.....	21
2.2	Células eletrolíticas de diafragma utilizadas na tecnologia de cloro-soda.....	23
2.2.1	Descrição da célula do tipo diafragma.....	28
2.3	Tipos de Diafragma.....	29
2.3.1	Diafragmas de amianto.....	29
2.3.2	Diafragmas de Amianto Modificados.....	32
2.3.3	Diafragmas sem amianto.....	34
2.3.4	Diafragma com Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	37
2.4	Adição de óxidos, silicatos e compostos orgânicos em diafragmas.....	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Materiais.....	41
3.1.1	Descrição dos materiais utilizados.....	41
3.2	Métodos.....	43
3.2.1	Planejamento Experimental de Misturas (PEM).....	43
3.2.2	Desenvolvimento do sistema para preparo dos diafragmas.....	45
3.2.3	Caracterizações dos materiais utilizados e dos sistemas desenvolvidos.....	53
	3.2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	53
	3.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	54
	3.2.3.3 Caracterização Eletroquímica e o modelo de Van Zee e White.....	54
	3.2.3.4 Permeabilidade.....	56
	3.2.3.5 Condutividade - Número de MacMullin (NMac).....	58
	3.2.3.6 Desempenho eletroquímico.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1	Caracterização das Fibras Poliméricas.....	68
4.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
4.1.2	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	69

4.2	Caracterização do diafragma de amianto modificado (material de referência)	71
4.2.1	Espessura, Permeabilidade e Condutividade	71
4.3	Caracterizações e influência de cada componente do diafragma.....	72
4.3.1	Espessura média	72
4.3.2	Permeabilidade	76
4.3.3	NMac (Condutividade Específica).....	80
4.4	Comparação entre cada diafragma	82
6	CONCLUSÃO	90
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	ANEXOS	99

1 INTRODUÇÃO

A produção de cloro (Cl_2) e de hidróxido de sódio (NaOH) abrange uma das mais importantes atividades no âmbito da indústria, principalmente a química. Isso devido às inúmeras aplicações destes produtos, sendo até mesmo difícil encontrar um bem de consumo que, num determinado estágio da sua fabricação, não tenha dependido do cloro e dos álcalis. O destino destes produtos é quase em sua totalidade as indústrias têxteis, de papel e celulose, de plásticos, produtos de limpeza, fertilizantes e solventes (VIANA, 2009).

O NaOH e o Cl_2 são produzidos simultaneamente em células eletrolíticas por meio da eletrólise da salmoura proveniente de recursos minerais como a sal-gema. As células eletrolíticas são compostas de um compartimento catódico, onde é gerado a soda cáustica e o hidrogênio e de um compartimento anódico, onde é produzido o cloro. Estes compartimentos devem ser mantidos separados com uma barreira que pode ser um diafragma poroso ou uma membrana. Um dos diafragmas mais utilizados industrialmente é o de amianto e funciona como uma barreira que separa os produtos formados em cada compartimento da célula (ANDRADE, 2006, VIANA, 2009).

O diafragma possibilita o escoamento da salmoura do compartimento anódico para o catódico e, dessa forma, diminui intensamente ou impede as reações paralelas e secundárias como a formação de hipoclorito de sódio. O diafragma permite a passagem dos íons presentes por migração elétrica e, ao mesmo tempo, reduz a difusão dos produtos formados em cada eletrodo. Com o uso, o diafragma é obstruído por impurezas da salmoura de alimentação, a exemplo do cálcio e magnésio, fato que é observado pela elevação da voltagem e pela maior pressão hidrostática na salmoura. Essa obstrução por íons provoca uma resistência à passagem do fluxo, diminuindo a porosidade e a vida útil do diafragma fazendo com que o nível de salmoura da célula aumente gradativamente. Por isso, é preciso substituí-lo regularmente (GUIMARÃES et al., 2009).

As células que possuem diafragmas de amianto, por si só não oferecem riscos ao meio ambiente, porém, as leis ambientais em vigor

apontam para a necessidade da extinção ou substituição deste material pela indústria. Vale acrescentar ainda que a operação das unidades de diafragma e de mercúrio existentes no Brasil é regulamentada pela Lei Federal 9.976, de 3 de Julho de 2000, que especifica as normas de segurança que devem ser seguidas para o uso do amianto (principalmente o anfibólio), que é cancerígeno (GUIMARÃES et al., 2009).

Por outro lado, nos últimos anos pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de substituir o amianto por materiais alternativos. A indústria já dispõe de alguns diafragmas de uso comercial utilizando polímeros, no entanto as aplicações destes materiais estão limitadas em função dos elevados custos de mercado (VIANA, 2008).

Entre as vantagens mais significativas para o uso de diafragmas sem amianto para a indústria do cloro-soda destacam-se as seguintes (BOWSER e GORE, 1983 e VIANA, 2009):

- ✓ Redução do potencial de célula – há possibilidade de diminuir significativamente a distância ânodo-cátodo, proporcionando uma redução da resistência a passagem da salmoura;

- ✓ Isotropia – o diafragma composto por materiais poliméricos, diferentemente do amianto, durante a deposição sobre cátodos, confere maior uniformidade no depósito, permitindo o controle da seletividade e respectiva qualidade e reprodutibilidade;

- ✓ Melhoria da estabilidade química e desempenho – devido ao ambiente eletrolítico ser extremamente agressivo e as grandes variações de pH entre os compartimentos anódico e catódico, provoca o desgaste do diafragma e conseqüentemente há uma queda na eficiência de corrente do sistema. Os diafragmas livres de amianto possuem elevada resistência química, contribuindo assim para um melhor desempenho;

- ✓ Maior tempo de vida útil – os diafragmas a base de polímeros possuem um tempo de vida útil acima dos diafragmas de amianto, devido a sua estabilidade química e durabilidade física;

✓ Livre de amianto – em termos ambientais e de segurança em relação à manipulação deste material é indiscutível o emprego dessa nova tecnologia.

Dentre os vários materiais alternativos ao amianto na confecção de diafragmas, um dos mais promissores é o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (VIANA, 2008). Este material polimérico possui inúmeras vantagens, dentre elas destacam-se a elevada resistência química e mecânica (COUTINHO et al., 2003).

Segundo Viana (2009), que estudou a confecção de diafragmas a partir da mistura de amianto e fibras de PEUAPM, os resultados se mostraram promissores, no entanto, há a necessidade de modificações para que sua aplicação se torne eficaz. Segundo a autora, é necessário diminuir o tamanho das fibras de PEUAPM e promover um tratamento na superfície das mesmas, de forma que adquiram propriedades que complementem seu desempenho, a exemplo da hidrofobicidade, permeabilidade e condutividade. Também se faz necessário o emprego da dopagem com cargas inorgânicas (argilas) que confira menor permeabilidade aos diafragmas.

Portanto, tendo em vista às vantagens referidas acima dos diafragmas alternativos ao amianto, principalmente em relação aos fatores ambientais, esta pesquisa pretendeu desenvolver diafragmas poliméricos aditivados que apresentem propriedades eletroquímicas adequadas para produção de cloro-soda, uma boa relação custo/benefício, competitivos para o mercado consumidor e que possam ser empregados pela indústria.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa teve como objetivo principal o desenvolvimento de um diafragma à base de materiais poliméricos visando substituir o diafragma de amianto, comumente utilizado no processo eletrolítico de produção de cloro-soda convencional.

1.1.2 Objetivos Específicos

✓ Otimizar sistemas experimentais para caracterização dos diafragmas quanto à permeabilidade e condutividade;

✓ Otimizar a célula eletroquímica para produção de cloro-soda em escala de bancada, definindo os parâmetros operacionais e respectivos testes no novo diafragma;

✓ Desenvolver e adequar à metodologia de preparo e deposição do novo diafragma em escala de laboratório;

✓ Caracterizar o diafragma de amianto como material de referência e determinar parâmetros para comparação;

✓ Identificar e caracterizar as fibras poliméricas que possuam resistência química e térmica nas condições de trabalho dos reatores eletrolíticos e demais materiais que possam ser utilizados na confecção dos novos diafragmas;

✓ Realizar um planejamento experimental de misturas com os componentes selecionados para constituir o novo diafragma;

✓ Modificar os diafragmas mediante dopagem através de cargas inorgânicas (argilas);

✓ Caracterizar os novos diafragmas quanto à queda de potencial, teores de cloretos e de cloratos, percentual de soda, eficiência de corrente e de energia;

✓ Comparar os resultados obtidos entre os diafragmas desenvolvidos e o de amianto (referência);

✓ Diante dos resultados obtidos para todos os diafragmas desenvolvidos, selecionar um diafragma como possível substituto do amianto.

✓ Em função dos resultados, identificar vantagens, desvantagens bem como perspectivas tecnológicas quanto à aplicação do diafragma desenvolvido no processo eletrolítico industrial de cloro-soda.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A indústria de cloro-soda

A cadeia produtiva da indústria de cloro-soda inicia-se com a eletrólise da salmoura, obtendo-se simultaneamente como produtos principais o cloro (Cl_2) e a soda cáustica (NaOH).

Atualmente, na indústria, são empregados três processos de eletrólise: o de mercúrio, o de membrana e o de diafragma. Independente da tecnologia usada, uma solução de sal (NaCl) em água é eletrolisada mediante ação direta da corrente elétrica, e converte – nos ânodos – os íons cloreto do sal em cloro elementar (BASTOS, 2011).

O processo do amálgama de mercúrio utiliza cátodos desse metal que imediatamente dissolvem o sódio metálico descarregado, tornando o cátodo inerte. O amálgama de sódio formado é tratado com água, levando à formação da soda e do gás hidrogênio. Esse processo, devido aos problemas relacionados as emissões de mercúrio tem sido condenado à progressiva substituição por processos ambientalmente mais adequados (RODOLFO JR, NUNES e ORMANJI, 2006).

O processo de membrana consiste na utilização de uma membrana orgânica, normalmente baseada em polímeros fluorados, a qual separa fisicamente o ânodo e o cátodo. Essa membrana possui permeabilidade seletiva, que permite a passagem dos íons sódio e restringe os íons cloreto e a hidroxila entre as divisões da célula.

O processo com diafragma de amianto consiste na separação física do cátodo e do ânodo por uma parede desse material, permitindo um fluxo regular e favorecendo o transporte iônico. A célula com diafragma de amianto por si só não oferece risco ao meio ambiente, porém o manuseio e disposição requer cuidados. Materiais alternativos para a confecção do diafragma, com menor impacto ambiental, têm sido amplamente estudados (AHMED e FOLLER, 2003; FLORKIEWICZ e CURIIN, 1992; O'BRIEN et al., 2005).

O processo de amálgama de mercúrio requer mais energia elétrica que os processos de diafragma e de membrana, porém produz soluções mais concentradas de soda cáustica. Os processos de diafragma e de membrana, por sua vez, consomem quantidades significativas de vapor para a concentração da soda cáustica (RODOLFO JR, et al, 2006).

Em 2009, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados (ABICLOR), a tecnologia mais utilizada pelo setor foi a de diafragma (64% da capacidade instalada), seguida pela tecnologia de membrana (22%), e mercúrio (14%), respectivamente (ABICLOR, 2015).

Um dos principais produtos produzidos a partir do cloro é o dicloreto de etano (DCE). Fabricado e comercializado na forma líquida, o DCE é obtido pela reação à baixa temperatura do cloro com o etileno, na presença de ferro e oxigênio como catalisadores. O dicloreto de etano é a matéria-prima básica para a fabricação do policloreto de vinila (PVC), o qual é um polímero amplamente utilizado na construção civil, na forma de tubos e conexões para água potável e esgoto. O PVC também é empregado na fabricação de embalagens, filmes plásticos, recobrimento de fios e cabos elétricos, na indústria automobilística, etc. Em números macros, 40% do cloro produzido no Brasil seguem para esta aplicação (ABICLOR, 2015).

A soda cáustica é um produto essencial para operações industriais. Além de ser insumo do processo de obtenção de alumínio, é utilizada na fabricação de papel e celulose, sabões e detergentes, corantes e pigmentos, vidros, produtos farmacêuticos, cosméticos, produção de hipoclorito de sódio, produtos para tratamento de água, entre outros. Independentemente do processo, a soda cáustica do mercado apresenta-se sob a forma de solução aquosa, límpida, contendo cerca de 50% de hidróxido de sódio (NaOH) em peso (GUIMARÃES et al., 2009).

Segundo o mais recente relatório setorial do BNDES (2009), a indústria de cloro-soda consiste em uma das maiores tecnologias eletroquímicas do mundo. É um processo eletrointensivo classificado como o segundo maior consumidor de eletricidade, com uso anual de 2.400 bilhões de kWh, em 2006.

Em 2007, o consumo de energia elétrica representou pouco mais de 45% do custo total de produção do setor (GUIMARÃES et al., 2009).

Segundo a ABICLOR (2015), nos últimos anos, o custo da energia elétrica vem sofrendo aumentos consideráveis, fazendo com que a indústria brasileira de cloro-soda enfrente dificuldades com a sua margem de lucro. Atualmente, este fator afeta negativamente e acentuadamente a competitividade da indústria nacional, criando espaço para a entrada do produto importado, especialmente dos Estados Unidos.

A escala de produção, a disponibilidade e o preço das matérias-primas básicas (sal, energia elétrica e água) são fundamentais para a garantia de retorno financeiro em uma planta de cloro-soda. Considerado um recurso inesgotável, o sal como insumo básico para a produção de cloro-soda pode ser de origem marinha ou de mina (sal-gema). No Brasil, o sal marinho ou o sal-gema utilizado pela indústria é proveniente das reservas localizadas na região Nordeste (GUIMARÃES et al., 2009; BASTOS, 2011).

2.2 Células eletrolíticas de diafragma utilizadas na tecnologia de cloro-soda

As células eletrolíticas de diafragma começaram a operar comercialmente em 1888, quando a célula Griesheim foi introduzida na Alemanha empregando um diafragma de cimento poroso. O princípio básico de funcionamento consiste na redução da corrente reversa e a reação de íons hidroxílicos com o cloreto mediante um diafragma poroso, através do qual se estabelece um gradiente hidráulico com a eficiência da célula dependendo do projeto do diafragma. Numa célula comercial, os maiores subprodutos são hipoclorito de sódio, oxigênio e dióxido de carbono o que leva a uma eficiência global de 90-96% (BRAGA, 2009).

Utilizado principalmente no Canadá e nos Estados Unidos, o método de células de diafragma emprega um cátodo perfurado de aço ou ferro e um anodo de titânio recoberto de platina ou óxido de platina. Um diafragma poroso

de fibras de asbesto (amianto), misturado com outras fibras, como as de politetrafluoretileno (PTFE), funciona como separador entre cátodo e ânodo.

O diafragma permite a passagem dos íons por migração elétrica, mas reduz a difusão dos produtos. As cubas ou células com diafragma podem ser compactas, pois os eletrodos podem ser colocados bem próximos. Com o uso, o diafragma vai sendo obstruído, fato que é observado pela elevação da voltagem e pela maior pressão hidrostática na salmoura. Por isso, é preciso substituí-lo regularmente. O diafragma possibilita o escoamento da salmoura do ânodo para o cátodo e, dessa forma, diminui muito ou impede as reações paralelas e secundárias como a formação de hipoclorito de sódio (O'BRIEN, 2005). Dentre as principais características desta tecnologia, destacam-se (GUIMARÃES et al., 2009):

- ✓ Emprego de diafragma poroso à base de asbesto (amianto), cuja manipulação deve ser criteriosa visto que se trata de um material agressivo à saúde;
- ✓ É o segundo processo em utilização no mundo;
- ✓ O processo exige concentração posterior da soda cáustica formada nas células;
- ✓ As matérias-primas precisam ser de alta pureza;
- ✓ Os produtos das células são impuros;

O diafragma geralmente é feito introduzindo-se uma suspensão de amianto, a qual é depositada sobre as telas metálicas do cátodo mediante vácuo, sob condições controladas. Com o uso, o diafragma fica saturado com impurezas insolúveis, devendo então ser removido e substituído.

O diafragma inibe a migração dos íons OH^- do compartimento catódico ao anódico, o que favorece a formação de hipoclorito diante da liberação de cloro. Existem em uso diversos tipos de células de diafragma, mas todos operam conforme os princípios básicos descritos acima.

Os diafragmas a base de amianto vêm sendo substituídos por outros materiais, como os fabricados pela empresa norte-americana Eltech. Este diafragma, chamado de "Polyramix™", é fabricado com zircônio e PTFE, e é

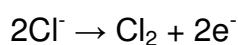
mais eficiente energeticamente e de maior tempo de vida útil comparado ao de amianto (SHREVE e BRINK, 2008). As células com estes diafragmas consomem em média 2.720 kWh/ton de Cl₂ para densidade de corrente de 1,7 kA/m² (ANDRADE, 2006).

De acordo com O'Brien et. al. (2005), o processo de produção industrial de cloro-soda consiste de uma unidade de tratamento de salmoura, da sala de eletrólise, da unidade de evaporação e dos sistemas de processamento de gás para o cloro e hidrogênio. Inicialmente, a solução aquosa de NaCl, conhecida como salmoura, é ajustada a uma concentração de 320 g/L de NaCl e encaminhada para tratamento com NaOH. Em seguida a salmoura é filtrada para eliminação de impurezas, para então ser aquecida e alimentada na eletrólise saturada entre 60 – 70°C.

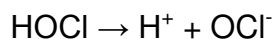
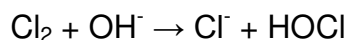
Uma célula típica de diafragma é ilustrada na Figura 1. Na eletrólise, a salmoura entra pelo lado anódico das células, ao mesmo tempo em que a energia elétrica é alimentada, possibilitando o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo. Os íons de cloro se dissociam da molécula de NaCl, formando moléculas 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. O fluxo de salmoura é contínuo e mantido através do diafragma devido à diferença de nível entre o anólito (salmoura) e o católito (licor da célula). Na célula, o pH do anólito permanece entre 3 e 4 e uma diferença hidrostática de nível de cerca de 13 cm entre o anólito e o católito. O equilíbrio químico de operação na célula produz cloro gasoso a 97% no ânodo, hidrogênio a quase 100% no cátodo e uma solução efluente chamada de licor de célula. Este licor de célula contém entre 11 – 12% de NaOH e 17% NaCl que é encaminhada para a unidade de evaporação (JARDIN JÚNIOR, 2006).

Na eletrólise da salmoura, ocorrem reações tanto no compartimento anódico como no catódico, conforme mecanismo demonstrado a seguir:

A principal reação anódica é:



O cloro formado no compartimento anódico satura o anólito, estabelecendo-se o seguinte equilíbrio:



A principal reação catódica é:

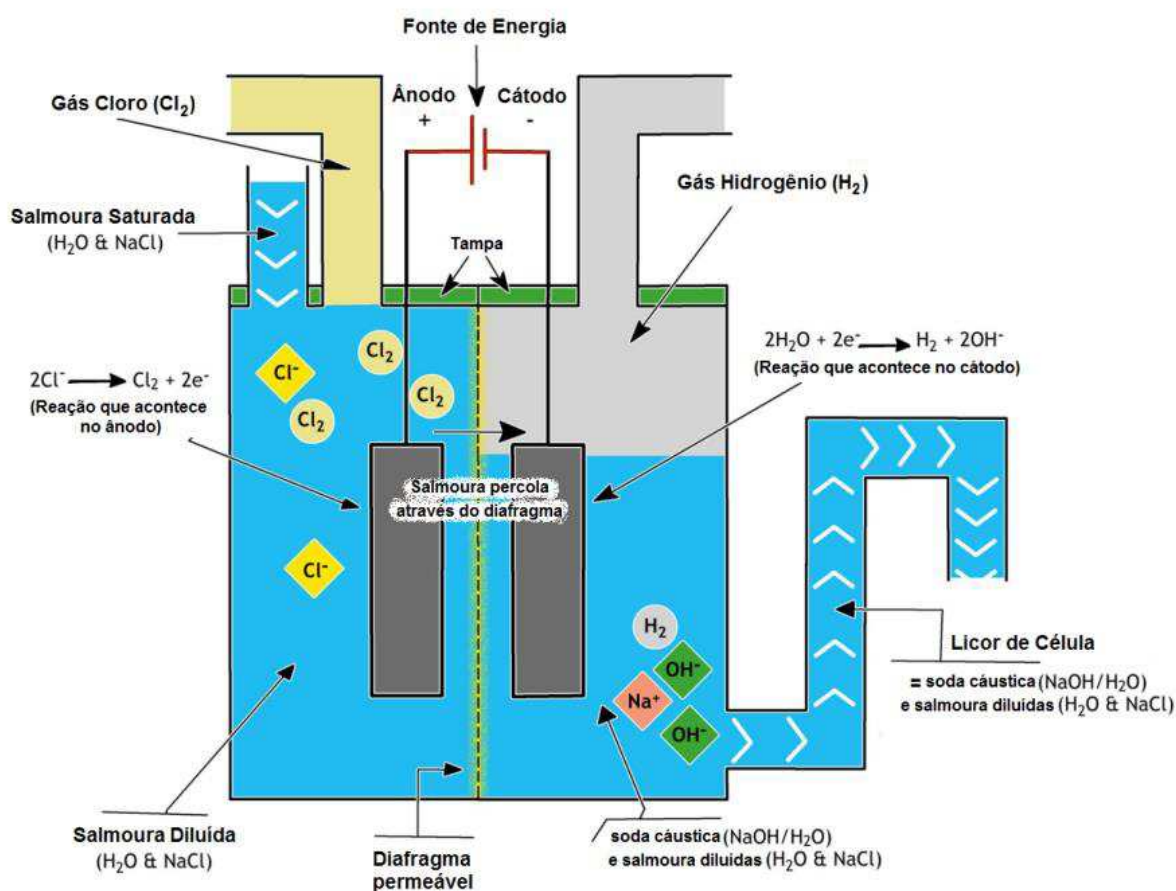
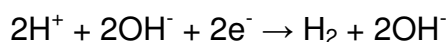


Figura 1 - Produção eletrolítica de soda e cloro, processo à diafragma (Adaptado de EUROCHLOR, 2015).

Ainda segundo Jardim Júnior (2006), na unidade de evaporação, que possui um evaporador de três efeitos, o fluxo do vapor é aplicado em contracorrente ao do licor, onde, à medida em que ocorre a evaporação da água contida no licor, o NaCl é cristalizado e separado da solução. Após esta etapa se obtém uma solução aquosa de soda contendo 50% em massa de NaOH e 1% em massa de NaCl , em condições de comercialização. Na Figura 2 está

ilustrado todo o processo de fabricação de cloro e soda cáustica utilizando a tecnologia de diafragma.

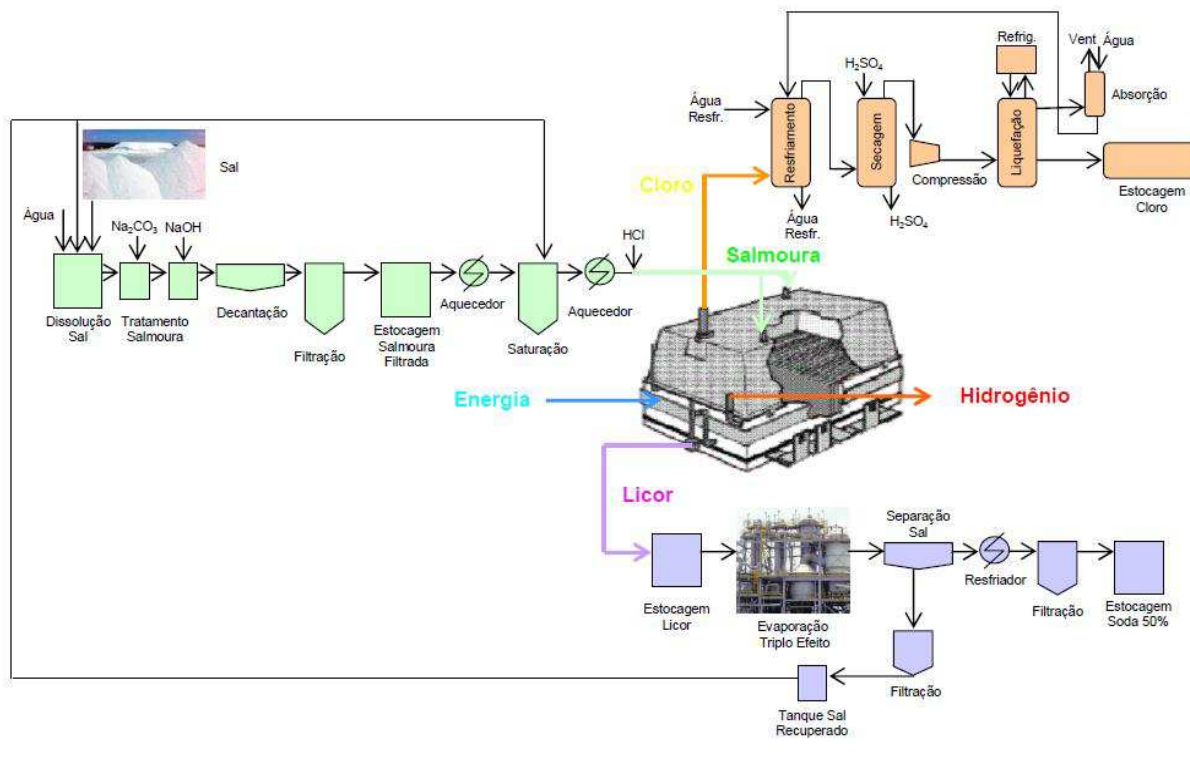


Figura 2 - Planta simplificada do processo de fabricação de cloro-soda utilizando a tecnologia de diafragma (Jardin Junior, 2006).

O sal proveniente da cristalização é enviado para saturadores que alimentam outra unidade de eletrólise. O gás cloro produzido no ânodo é comprimido, secado e liquefeito, transformando-se em cloro líquido. O gás hidrogênio é comprimido e posteriormente enviado para a unidade de ácido clorídrico e para combustão em caldeiras.

Sendo assim, é necessário que haja um equilíbrio entre a eficiência de produção, o consumo de energia elétrica e de vapor nas etapas de eletrólise e evaporação, associado à concentração de NaOH e à temperatura no licor de célula. O aumento na concentração de NaOH no licor diminui a massa de água a ser separada. Isso pode ocorrer diminuindo, por exemplo, a vazão de salmoura na eletrólise, que vai reduzir o consumo de vapor na evaporação mas perderá em eficiência e vice-versa. Assim também ocorre para a temperatura: enviando um licor para evaporação com uma temperatura mais elevada,

consome-se menos vapor, porém, estas temperaturas nas células tendem a aumentar o consumo de energia elétrica (JARDIN JÚNIOR, 2006).

2.2.1 Descrição da célula do tipo diafragma

As células do tipo diafragma foram modernizadas ao longo do tempo incorporando ânodos metálicos e plásticos especiais. As células hoje disponíveis operam com carga de 20 a 150 kA, conforme a capacidade necessária para a instalação.

A célula consiste de 3 partes principais – o conjunto de base condutora e ânodos; o conjunto catódico com o cátodo e o diafragma; e a cobertura da célula.

A base compreende uma estrutura de aço suportando uma grade chata de cobre que leva a corrente elétrica aos ânodos. Uma tela resistente à corrosão sobre a grade para proteger o cobre do ataque pelo anólito e os ânodos metálicos dispostos verticalmente são fixados à base através da tela. O objetivo do projeto dos cátodos é de fornecer estabilidade dimensional e uma longa vida que seja compatível com os ânodos metálicos. Todas as superfícies internas dos cátodos são feitas de tela de aço a qual é depositado o diafragma de amianto, periodicamente renovado. As telas de aço são rigidamente fixadas ao longo de toda a largura do cátodo objetivando alta estabilidade e condutividade elétrica, assim como um espaçamento uniforme entre cada ânodo e cátodo. A cobertura (tampa) da célula é feita com resina tipo poliéster resistente a ação do cloro; este tipo de tampa evita a contaminação indevida do anólito o que, em última análise, reduz a frequência de obstrução do diafragma (SHREVE e BRINK, 2008).

Na Figura 3, que identifica as principais partes da célula a diafragma, destacam-se as conexões e compartimentos. A salmoura purificada penetra no compartimento anódico através de duas aberturas depois de passar por um dispositivo que evita fugas de corrente pela tubulação de salmoura. O cloro sai da célula por um condutor na tampa e o hidrogênio sai através de um tubo próximo ao topo de uma das laterais do compartimento catódico. O licor da

célula sai pela base do compartimento catódico através de um tubo de altura regulável situado externamente, de maneira que a maior parte do espaço catódico permanece cheio de licor. Esta tubulação de saída de licor possui um dispositivo quebra-corrente para evitar fugas de corrente elétrica.

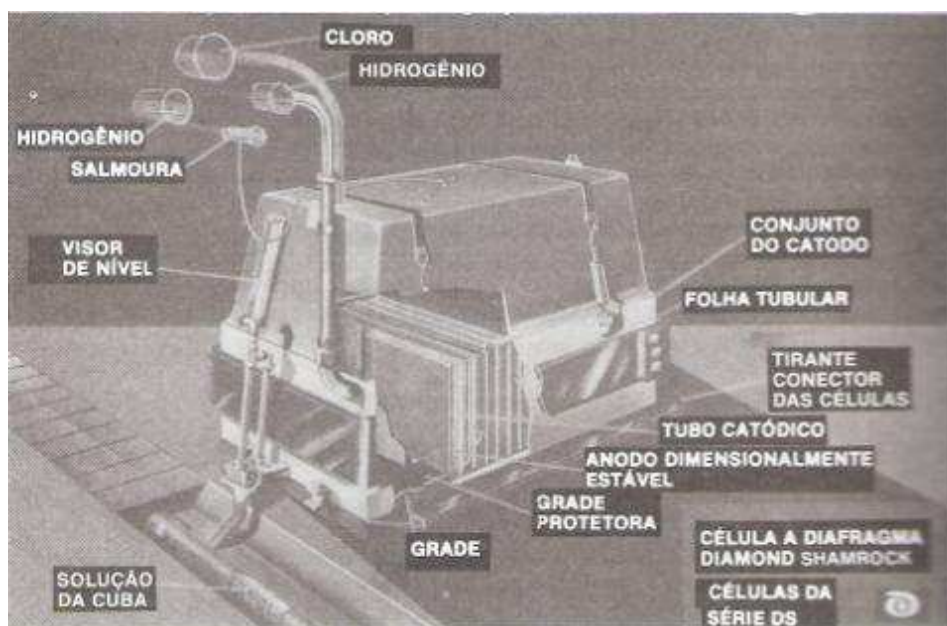


Figura 3 - Célula de diafragma com respectivas descrições (O'Brien et al., 2005).

2.3 Tipos de Diafragma

2.3.1 Diafragmas de amianto

O diafragma tem a função de separar a salmoura de alimentação (anólito) do católito contendo soda cáustica. A salmoura purificada entra no compartimento do ânodo e percola através do diafragma no compartimento catódico. A taxa de percolação é controlada por meio da manutenção de um maior nível de líquido no compartimento do ânodo para estabelecer o controle hidrostático na parte positiva.

A Figura 4 representa a célula com separador tipo diafragma, que pode ser composto de amianto, amianto modificado ou de fibras poliméricas. Os íons sódio (Na^+), transportados do compartimento anódico para o catódico pelo escoamento da solução através do diafragma e por eletromigração, combinam-

se com os íons hidroxila (OH^-) formados no cátodo, durante a hidrólise da água, com conseqüente geração de hidrogênio (ANDRADE, 2006).

O diafragma minimiza o retorno dos íons hidroxila (OH^-) para o compartimento anódico (efeito denominado de retro-migração/ *back-migration*), os quais reagem com o cloro formado, gerando subprodutos como o hipoclorito de sódio e clorato de sódio. No compartimento catódico, sai o licor de célula, onde a concentração do hidróxido de sódio (NaOH) formado alcança 12% em peso, em média, mas ainda transporta o cloreto de sódio (NaCl) não reagido, em média 15% em peso, e quantidades menores de hipoclorito e clorato de sódio, dependendo do pH do anólito.

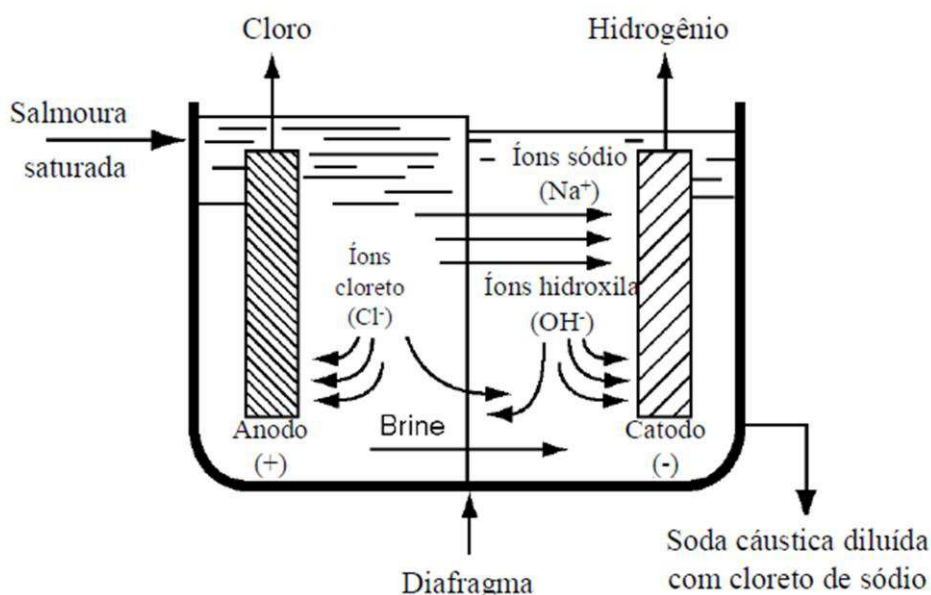


Figura 4 - Esquema de uma célula tipo diafragma (Andrade, 2006)

O material do separador é o amianto ou qualquer mistura que contenha este mineral. Os amiantos ou asbestos pertencem a dois grupos de minerais: a crisotila (asbesto branco), representando a variedade fibrosa do grupo das serpentinas, e os minerais fibrosos do grupo dos anfibólios: crocidolita (asbesto azul), amosita (asbesto marrom), antofilita, actinolita e tremolita (SCLIAR, 1998).

A crisotila (silicato hidratado de magnésio) apresenta-se na forma de fibras flexíveis, finas e sedosas, com comprimento que varia de menos de 1 até 40 mm, elas resistem ao calor e são facilmente tecidas.

O amianto foi empregado na confecção de diafragma por causa de sua boa estabilidade química, suas propriedades de troca iônica, seu baixo custo e relativa abundância natural. O diafragma de amianto, desenvolvido por Stuart, em 1928, apud ANDRADE (2006), permitiu uma grande flexibilidade no projeto das células eletrolíticas, pois se ajusta a vários formatos de cátodos.

Diafragmas de amianto são formados na estrutura do cátodo mergulhando-o em um tanque que contenha amianto suspenso num licor católito e é aplicado vácuo para deposição do material na tela do cátodo. O vácuo, o tempo de aplicação e a composição da suspensão determinam a espessura durante a deposição (O'BRIEN et al., 2005).

Os diafragmas de amianto são propensos a expandir por causa da dissolução do magnésio presente na fibra e sua redeposição como $Mg(OH)_2$ no lado catódico, e também pela penetração de bolhas de hidrogênio no diafragma, permitindo um subsequente afrouxamento da camada depositada. Este processo resulta no aumento da tensão em todo o diafragma, o que limita a vida útil dos diafragmas de amianto de 6 a 8 meses (O'BRIEN et al., 2005).

Os primeiros diafragmas feitos de amianto são rapidamente obstruídos por íons de cálcio e magnésio provenientes da salmoura e foi o separador mais comum até 1971, quando foi desenvolvido o diafragma modificado, uma mistura de amianto e um polímero de fluorcarbono na forma de fibras (ANDRADE, 2006). O polímero tem a função de estabilizar o amianto, evitando sua dissolução antecipada e, permite o uso de ânodo expansível.

Uma grande preocupação com a exposição contínua ao amianto é o seu efeito toxicológico sobre o corpo humano, resultando em doenças, como a asbestose, que se torna significativa de 15 a 20 anos após a primeira exposição. Como resultado, a EPA (Agência de Proteção Ambiental) dos EUA banuiu seu uso em feltros para telhados, pisos, revestimentos de amianto-

vinílico, tubos e conexões de cimento-amianto e em roupas resistentes ao calor.

O amianto apresenta um perigo para a saúde e, alguns países, já baniram este material ou definiram como tecnologia preferencial os diafragmas sem asbestos. No entanto, a manipulação adequada dos equipamentos e procedimentos no uso de recipientes pré-embalados para o preparo da suspensão, tem reduzido a exposição do operador. Como resultado, há menos pressão regulamentar nos Estados Unidos para eliminar seu uso nas operações de cloro-soda.

Embora a indústria de cloro nos EUA seja atualmente isenta, permitindo a continuidade do uso do amianto como material do diafragma, acredita-se que as pressões ambientais acabarão por forçar a indústria a adotar a tecnologia de diafragmas livres desse insumo.

Em países a exemplo da França e do Brasil, as normas ambientais são mais rigorosas e propuseram uma legislação para coibir o uso do amianto. No Brasil, a repercussão desse caso ocasionou a criação, no Estado do Rio de Janeiro da Lei 2436/95, de 20 de setembro de 1995 que proíbe a implantação/expansão de indústrias de cloro-soda com células de mercúrio e de diafragma de amianto. Em 3 de julho de 2000, foi sancionada a Lei Federal 9.976, que regulamentou, em âmbito nacional, essa proibição (GUIMARÃES et al., 2009).

2.3.2 Diafragmas de Amianto Modificados

Atualmente, 40% do cloro no mundo é produzido a partir de células com diafragmas de amianto modificado com polímero (PMA). A Diamond Shamrock examinou o comportamento desses diafragmas de amianto e desenvolveu uma composição modificada, uma mistura de amianto e do polímero politetrafluoretileno (PTFE), que, no aquecimento, resultou em um diafragma mais estável. Este diafragma mostrou melhoria na tensão da célula em testes comerciais em 1972, e tornou possível o uso de ânodos expansíveis (FOGELMAN, 1972). Em suas várias formulações, o diafragma modificado já é

o mais utilizado na atualidade, contendo um máximo de 75% de amianto (ANDRADE, 2006).

Ao mesmo tempo, Hooker desenvolveu um diafragma estabilizado, HAPP (Hooker Asbestos Plus Polymer), que não expande. Este diafragma foi formado pela mistura de um polímero na pasta de amianto antes da deposição e aquecido até o ponto de fusão do polímero (O'BRIEN et al., 2005).

Uma grande variedade de técnicas e modificadores têm sido investigados para conferir estabilidade dimensional aos diafragmas de amianto. As técnicas examinadas incluem o tratamento térmico do diafragma em temperaturas entre 500 e 600°C, ao invés de 450°C (amianto crisotila), uso de amianto crocidolita e mistura de crisotila com amiantos anfibólios.

No entanto, melhorias significativas foram alcançadas apenas com polímeros fluorados e embora uma grande variedade desses materiais poliméricos tenham sido patenteados, atualmente existem apenas quatro composições que são utilizadas na indústria. Os quatro modificadores são o Halar, SM-1, SM-2, e SM-3. Os diafragmas modificados Halar são chamados diafragmas HAPP (i.e. Hooker Asbestos Plus Polymer). Estes contêm cerca de 5% de um copolímero E-CTFE predominantemente alternado. A resina comercial funde em torno de 245°C e contém 82% de unidades alternadas, 8% de blocos de etileno e 10% de blocos de clorotrifluoroetileno. O SM-1 é uma fibra extrudada de PTFE cortadas com um comprimento específico, o SM-2 é uma fibra ramificada e o SM-3 constitui-se de 80% de SM-2 e 20% de perfluoralcoxi (PFA) em pó (TSAI et al., 1984, CURREY et al., 1986). Todos estes produtos estão atualmente licenciadas pela ELTECH Systems (O'BRIEN et al., 2005).

O Halar, o SM-2 e o SM-3 aderem ao amianto quando fundidos, já a fibra de SM-1, contrai durante a fusão e mantém estável a manta depositada. Os diafragmas SM-base normalmente contem 20% de modificador, por peso de polímero, excluindo o sal, que está incluso no peso total do diafragma. Estudos comparativos do desempenho entre eles, mostraram que os diafragmas de Halar oferecem um desempenho estável no início, entretanto, os diafragmas SM-base possuem estabilidade a longo prazo. A curta vida associada aos

diafragmas modificados com Halar pode ser atribuída ao seu desaparecimento devido ao ataque químico ou instabilidade térmica. Nota-se que os diafragmas SM-base são aquecidos entre 340-370°C, enquanto diafragmas HAPP a 270°C. Portanto, os diafragmas SM-base proporcionam maior economia de energia quando comparados com o desempenho de diafragmas HAPP. No entanto, as composições baseadas em PTFE são mais caras e deve-se avaliar o custo/benefício de cada caso em particular (O'BRIEN et al., 2005).

2.3.3 Diafragmas sem amianto

As pressões ambientais para a redução do uso do amianto estão sendo paulatinamente atendidas pelo uso de diafragmas sintéticos e os desenvolvedores da tecnologia de cloro-soda vêm intensificando as pesquisas para obter substitutos para este material desde 1970.

Utilizando materiais à base de perfluorcarbono, diafragmas sintéticos foram feitos com porosidade controlada, com formadores de poros (por exemplo, carbonatos de cálcio) que são posteriormente lixiviados. Os diafragmas são preparados em forma de chapa e colocados sobre a estrutura do cátodo ou suspensos e depositados no vácuo sobre o cátodo como no processo convencional. Os materiais examinados anteriormente incluem: PTFE, PVDF + carbonato de potássio, óxidos de zircônio, PTFE em pó com titanato de potássio, e telas de titânio bombardeadas por plasma de pó de bário. No entanto, nenhum destes alcançou o status comercial (CURREY et al., 1986, O'BRIEN et al., 2005).

Os diafragmas microporosos feitos de fibra de PTFE são recobertos com óxidos inorgânicos, como o carbonato de sódio, para conferir molhabilidade e formar os poros do diafragma. Essa composição também pode ocorrer a partir da mistura de PTFE e fibras de zircônia depositadas sob vácuo (FLORKIEWICZ e CURRIAN, 1992; FOLLER et al. 1998; ANDRADE, 2006).

Nos últimos anos, a ELTECH Systems e a PPG Industries fizeram progressos significativos. A ELTECH desenvolveu um diafragma sem amianto o qual chamou Polyramix com uma porosidade semelhante ao do amianto e

que pode ser depositado diretamente no cátodo. O Polyramix™ é um material fibroso composto de ZrO_2 ou TiO_2 e PTFE. A fibra polimérica possui de 10-100 μm de diâmetro, e 1000-7000 μm de comprimento. Fibras de crisotila, para comparação, tem 0,1-0,3 μm de diâmetro e 0,1-6,0 μm de comprimento. Estas dimensões da fibra fazem do Polyramix um produto não cancerígeno. Embora as condições para preparo do banho e aplicação do diafragma no depósito sejam diferentes, por causa das diferenças nas características da fibra, a metodologia de deposição é a mesma utilizada para formar os diafragmas de amianto regulares e os modificados. O peso do diafragma Polyramix é $4,5 kg/m^2$ de área catódica, em comparação a $2 kg/m^2$ necessário para um diafragma de amianto modificado com polímero (FLORKIEWICZ e CURIIN, 1992).

A PPG Industries desenvolveu também um diafragma sem amianto, o Tephram®, que tem três componentes: basecoat, topcoat e o dopante. O basecoat, contém fibra de PTFE, microfibras de PTFE, Nafion® (resina de troca iônica), e outros constituintes, e é depositado sob vácuo na tela catódica. As fibras de PTFE formam a manta de base e as microfibras fornecem a porosidade adequada. A resina Nafion contribui para a molhabilidade da manta de PTFE. O topcoat (acabamento), com partículas inorgânicas, é aplicado sobre o basecoat por deposição a vácuo para alcançar permeabilidade adequada e uniformidade. O terceiro componente, que contém materiais solúveis e insolúveis, é adicionado ao anólito durante a partida e também intermitentemente durante a operação, para formar uma camada de gel nos microporos da manta do diafragma para melhorar o desempenho deste (FOLLER et al., 1998). Tanto o Tephram, quanto o Polyramix, possuem custo elevado comparados ao diafragma de amianto regular, e, portanto, a célula deve operar por 3-4 anos para reduzir o custo unitário de produção (O'BRIEN et al., 2005).

A resistência a tensão do diafragma Polyramix é de cerca de $10 kg/cm^2$ em comparação com $1-3 kg/cm^2$ da manta de amianto-polímero, e, portanto, o diafragma Polyramix não é suscetível à erosão pela mistura de gás-solução ao longo de sua superfície. Estes diafragmas são geralmente tratados com ácido clorídrico quando eles estão impregnados com Ca, Mg, Fe e Ni precipitados.

Ao contrário do amianto, a fibra do Polyramix é estável para o HCl e sua vida útil justifica o custo mais elevado. Segundo a ELTECH, em uma avaliação do diafragma Polyramix, este apresentou melhor economia no custo operacional, pois sua vida útil excedeu a 5 anos, dependendo do preço da eletricidade e das condições de funcionamento (FLORKIEWICZ e CURIIN, 1992).

Vários relatórios vêm comparando os custos de diafragmas de amianto modificado com polímero e diafragmas sem amianto. O diafragma sem amianto não é econômico para operações com baixa densidade de corrente. Em altas densidades de corrente, a vida útil do diafragma deve ser substancialmente maior do que três anos para ser economicamente atraente, como mencionado a partir da comparação de custos desenvolvidos pela própria PPG (O'BRIEN et al., 2005).

O Polyramix confere uma maior qualidade de produto: baixo índice de hidrogênio no cloro e menor percentual de clorato na soda cáustica (DE NORA, 2015). As propriedades mecânicas do Polyramix são muito superiores do que o amianto padrão ou o mesmo modificado (SM-2 ou outros), chegando a ser 10 vezes superior ao diafragma de amianto e 3-5 vezes superior aos PMA (amianto modificados). Também é mais flexível e menos sensível ao estresse mecânico. Esse diafragma é regenerável e pode ser lavado restaurando assim a permeabilidade inicial. O descarte no meio ambiente também é favorecido pois não se enquadra na categoria de materiais perigosos.

Além de evitar o consumo e emissão de amianto, o Polyramix apresenta uma elevada vida útil, pelo menos três anos como uma média para uma linha de células industriais, mas são relatados células em perfeito funcionamento a mais de oito anos. Também é relatado que o consumo de energia é reduzido dependendo das condições de operação (7-10% menor) (FLORKIEWICZ, 1998).

A vida útil e a eficiência destes diafragmas, no entanto, podem ser reduzida se alguns cuidados não forem tomados: há a necessidade do uso de bactericidas na suspensão para evitar a fermentação do agente espessante biológico, o qual é usado para dispersar e suspender as fibras poliméricas no banho de deposição.

Uma atenção especial também deve ser dada a salmoura que deve ser pura, pois impurezas e presença de ferro em solução pode ocasionar obstrução e corrosão do cátodo. Exemplo disso foi a General Electric em Mount Vernon (EUA), onde os diafragmas das células foram totalmente substituídos pelo Polyramix de uma só vez, mas os problemas com o ferro na salmoura, obrigaram a GE a voltarem usar os diafragmas PMA (amianto modificados com polímero). A pureza da salmoura se enquadra de 200 a 4.000 ppb de dureza (Ca + Mg) (FLORKIEWICZ et al., 1992).

2.3.4 Diafragma com Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

Na literatura é possível encontrar o emprego de poliolefinas na composição de diafragmas, no entanto, outros polímeros também se destacam os quais possuem grupos Cl e F e respectivos derivados. Entre estes materiais citados encontram-se: polietileno, polipropileno, polibutileno, cloreto de polivinila (PVC), cloreto de polivinilideno (PVDC), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), entre outros (KADIJA e JUSTICE, 1985).

Em uma pesquisa pioneira, Viana (2009) investigou a possível substituição dos diafragmas de amianto por diafragmas de PEUAPM. Investigou-se a ação da resistência química do PEUAPM na forma de fibras, em meio ácido, básico e salino, numa temperatura de 90°C, simulando-se as condições de operação das células eletroquímicas para produção de cloro-soda.

A pesquisa envolveu ensaios de eletrólise, em escala piloto, utilizando diafragmas com diferentes misturas de amianto e PEUAPM. Os resultados evidenciaram que as fibras de PEUAPM apresentam boa resistência ao ataque químico nas condições de processo estudadas. No entanto, os diafragmas amianto/PEUAPM estudados não apresentaram bom empacotamento de fibras e, observou-se que há uma tendência de redução da eficiência de corrente e de energia com o aumento do percentual de PEUAPM.

A autora concluiu que, nas condições em que os diafragmas foram confeccionados, havia a necessidade de um tratamento superficial

(funcionalização) nas fibras de PEUAPM, a fim de substituir eficientemente as fibras de amianto na tecnologia de cloro-soda (VIANA, 2009).

Ainda, segundo Viana (2009), as características da fibra PEUAPM que justificam o seu emprego em potencial na fabricação de diafragmas, está relacionada à sua elevada resistência química ao ambiente agressivo do processo e alta permeabilidade.

2.4 Adição de óxidos, silicatos e compostos orgânicos em diafragmas

A adição de outros componentes também se faz necessária na confecção de um diafragma, principalmente de materiais particulados do tipo óxidos ou silicatos inorgânicos finamente divididos. Schussler (2008) aborda o emprego de argilas como dopantes, principalmente a atapulgita, com o objetivo de melhorar a permeabilidade na camada superior de diafragmas.

De acordo com Dubois e Maloney (2001), a seleção do material inorgânico particulado deve ser realizada a partir de: (a) óxidos, boretos, carbetos, silicatos e nitretos, (b) argilas, (c) hidróxidos de ferro, zircônio e magnésio (d) ou misturas destes. Os materiais a base de zircônio incluem: óxido de zircônio, silicato de zircônio, hidróxidos de zircônio e suas misturas.

Além dos materiais particulados inorgânicos, argilominerais finamente divididos também podem ser usados: argilominerais que contenham naturalmente silicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio, bem como caulim, talco, vermiculita, wollastonita, montmorilonita, illita, glauconita, atapulgita, sepiolita e hectorita. Destes argilominerais, a hectorita (grupo das esmectitas) e a atapulgita (grupo da paligorsquita-sepiolita) e suas misturas são preferidos. Tais argilas preferenciais são silicatos hidratados de magnésio e silicatos de alumínio e magnésio, que também podem ser obtidos de modo sintético (DILMORE JR e SNODGRASS, 1997).

A atapulgita (paligorsquita) juntamente com o óxido de zircônio tem sido os componentes preferidos para a dopagem em diafragmas de cloro-soda (AHMED e FOLLER, 2003). Em uma das formas cristalinas naturais, a atapulgita pode formar um gel em água e em soluções salinas, porque o fluido

viscoso não floclula pela ação dos sais dissolvidos na água; e já vem sendo empregado como substituto do amianto crisotila só que em materiais de revestimento. Essa talvez seja a propriedade desejada no meio salino, pois reduz o emprego de surfactante no banho de deposição.

As principais características da atapulgita estão relacionadas a: alta superfície específica (geralmente entre 125 m²/g e 210 m²/g), alta capacidade de sorção, considerável poder descorante, inércia química e manutenção das propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos. Em água, a atapulgita não expande como a bentonita, mas pode ser dispersa por agitação vigorosa, desfazendo os feixes de cristais. As suspensões estáveis resultam da macroestrutura formada, cheia de vazios, que aprisiona água, e da grande área superficial disponível. Apresentam pouca substituição isomórfica geradora de carga, resultando em baixa carga superficial, diferentemente das bentonitas. Dessa forma, as propriedades reológicas de suas suspensões são mais dependentes da interação mecânica entre as longas tiras (ripas) do que das forças eletrostáticas entre as partículas, tornando-a um excelente agente de suspensão para uso em água salgada (DARLEY e GRAY, 1988). As atapulgitas apresentam capacidade de troca catiônica entre 20 e 30 miliequivalentes por 100 g de argila (SOUZA SANTOS e SOUZA SANTOS, 1984).

Gruber et. al. (1996) estudaram a estabilidade da bentonita e da atapulgita em presença de diferentes meios orgânicos e iônicos. Os autores observaram que a atapulgita foi mais estável em todas as condições testadas; enquanto a bentonita floclula em água do mar, baixando substancialmente sua viscosidade e mostrando significante separação da água, além do mais a atapulgita manteve a eficiência.

O rendimento da atapulgita pode ser aumentado com o uso de aditivos químicos como óxidos de magnésio e copolímeros solúveis em água. O desempenho da atapulgita contra perda de circulação pode ser melhorado com o uso de dextrina, amido, carboximetilcelulose, e óleo diesel, entre outros aditivos (HADEN JUNIOR e SCHWINT, 1967).

No Brasil, até poucos anos, somente pequenas ocorrências, sem valor comercial, haviam sido assinaladas. Todavia, paralelamente a atapulgita, existe um outro substituto em potencial, a bentonita, insumo também abundante na região do Nordeste. A bentonita branca, proveniente de minas de Boa Vista, distrito da cidade de Campina Grande-PB, contém atapulgita juntamente com o argilomineral esmectítico (COELHO et al, 2007).

Alguns agentes espessantes são fundamentais na preparação de um diafragma polimérico. Estes modificadores reológicos, segundo Tomba et. al., (2010) são derivados da goma xantana, arábica, welana e diutana, e atuam promovendo a fixação entre as partículas inorgânicas e as fibras poliméricas.

Há décadas tem se buscado a otimização dos diafragmas e substituição do amianto como matéria-prima dos separadores na eletrólise da salmoura. É notável que ao longo do tempo vários avanços tenham sido alcançados, como a inserção de fibras de politetrafluoretileno e óxidos inorgânicos. Embora o ambiente na célula eletrolítica seja bastante severo, há uma gama de materiais que podem ser empregados, como fibras poliméricas e argilas.

Portanto, com base nos trabalhos e experiências acima relatadas, é possível confeccionar diafragmas alternativos ao amianto e com possibilidade de desempenho semelhante ou superior. E dentro deste contexto pretende-se com este estudo desenvolver um diafragma sintético a base de polímero, competitivo ao mercado, tanto em termos de desempenho, quanto a relação custo/benefício.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os diafragmas produzidos nesta pesquisa receberam a nomenclatura de Sepadores Poliméricos (SP). Foram utilizados vários materiais na composição dos diafragmas aplicáveis na produção eletrolítica de cloro-soda e a seleção destes foi realizada com base em suas características químicas, térmicas e de estabilidade. Em geral, os materiais selecionados são resistentes às condições de operação dos reatores eletrolíticos como pH's extremos (2 e 13) e temperaturas entre 50°C e 80°C.

Todas as fibras empregadas possuem segundo o fabricante, elevadas resistência ao cloro e alcalis e facilidade de dispersão. As mesmas estão especificadas seguidas de comentários relevantes no contexto da pesquisa. Suas características são apresentadas na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 - Fibras utilizadas na confecção do Separador Polimérico (SP)

Fibras		Comprimento (mm)
<i>PE 1/8</i>	Fibras de PEUAPM	3
<i>PE 1/4</i>	Fibras de PEUAPM	6
<i>PELP</i>	Fibras de PEBD	3
<i>MF05</i>	Microfibras de PE	0,9
<i>MF50</i>	Microfibras de PE	0,1

(Dados fornecidos pelos fabricantes)

3.1.1 Descrição dos materiais utilizados

Fibras de PEUAPM

Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na forma de fibras. Algumas características da fibra de PEUAPM que justificam o seu emprego na

formulação de diafragmas, referem-se à alta resistência a produtos químicos e de variados pH, autolubrificação e baixo coeficiente de atrito. Por possuir excelente estabilidade e resistência química, justifica seu uso pois o ambiente do processo de cloro-soda é bastante agressivo.

Foram selecionados dois tipos de fibras: uma fibra mais curta com 3mm de comprimento médio, a qual denominou-se de PE1/8 e outra com 6mm que denominou-se de PE1/4. Ambas com as mesmas características e ponto de fusão, em torno de 147°C.

Fibras de PEBD

Polietileno de baixa densidade (PEBD) na forma de fibras. O seu emprego justifica-se por apresentar afinidade com os demais componentes que constitui o diafragma, bem como por possuir um baixo ponto de fusão (123°C). Neste trabalho, optamos por denominar esta fibra de PELP e tem comprimento médio de 3,5mm.

Microfibras de PE

Foram utilizadas duas microfibras de polietileno ramificado, denominadas de MF50 e MF05. Sua principal função é contribuir na estrutura do diafragma agregando-se ao componente majoritário PEUAPM. A fibra MF50, possui comprimento médio de aproximadamente 0,1mm e 5µm de diâmetro; a fibra MF05, apresenta comprimento de 0,8 a 1,1mm e diâmetro de 15µm. Ambas possuem “*grade*” apropriado para dispersão em sistemas aquosos e temperatura de fusão de 135°C, e sua principal função é contribuir na permeabilidade do diafragma.

Hidroxietilcelulose

Nesta pesquisa foi utilizado o polímero hidroxietilcelulose (Cellosize) como agente espessante. Trata-se de um derivado da celulose, de fórmula $(C_{21}H_{36}O_{14})_n$, cuja função é de facilitar a homogeneização das fibras durante a agitação antes da deposição, bem como conferir homogeneidade ao longo da superfície do diafragma.

Este polímero tem despertado interesse principalmente da indústria devido as suas desejáveis propriedades físico-químicas como estabilidade em condições salinas, alta viscosidade em soluções aquosas e aplicação em ampla faixa de temperatura. Ele é facilmente dispersível em água a temperatura ambiente e apresenta compatibilidade com uma vasta gama de pH.

Atapulgita

A argila atapulgita, $(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mencionada na maioria das patentes (DILMORE e MALONEY, 1993, DUBOIS et al., 2001, SCHUSSLER, BUSH e LONG, 2011) funciona como um agente espessante e modificador reológico de comportamento tixotrópico. Foi empregado uma argila obtida na região de Soledade-PB, empresa UBM, aqui denominada de ATA-UBM.

3.2 Métodos

3.2.1 Planejamento Experimental de Misturas (PEM)

O planejamento experimental de misturas é uma ferramenta importante para se modelar, simular e otimizar, de forma prática e eficaz, determinada propriedade de uma mistura. Este método apresenta uma relevante diferença em relação aos demais planejamentos, pois nele, a soma das proporções dos diversos componentes é sempre igual a 100%. Assim, para especificar a composição de uma mistura qualquer de n componentes, é preciso fixar as proporções de $n-1$ componentes e a proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100% (BARROS NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2001).

O delineamento do planejamento experimental de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelagem de uma dada propriedade de uma mistura em função de seus componentes (OLIVEIRA, 2012).

Neste caso, as condições de processo são mantidas constantes e os fatores são componentes ou ingredientes de uma mistura, e a resposta depende das frações dos ingredientes presentes (MONTGOMERY, 2003).

A composição de uma mistura pode ser plotada em termos das frações dos componentes, em uma representação geométrica apropriada (CORNELL, 2002).

No caso de $n=3$, por exemplo, a figura é um triângulo equilátero. As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas para os três componentes.

Para misturas envolvendo cinco componentes, ou seja, $n=5$, como não há uma representação geométrica na qual todos os cinco componentes possam ocupar um dos vértices, é comum a utilização de um triângulo equilátero para observação dos efeitos de cada fator, sendo que para isso, dois dos 5 fatores devem ser mantidos com valores constantes e os resultados observados.

Diante dos 5 diferentes tipos de fibras que foram selecionadas para este trabalho, foi decidido montar um planejamento experimental de forma a analisar a influência de cada componente para diferentes respostas do diafragma sintético a saber: espessura, permeabilidade, condutividade, eficiência de corrente, eficiência de energia, teor de soda, teor de cloreto, teor de clorato e potencial de célula.

Para o PEM elaborado em função das 5 fibras e percentuais delimitados obteve-se 15 experimentos, sendo um destes com ponto central. Na Tabela 2 a seguir, vemos os 15 experimentos com as respectivas proporções.

Tabela 2 – Planejamento Experimental de Misturas com 15 Experimentos para 5 componentes

DIAFRAGMA	PE 1/8	PE 1/4	PELP	MF05	MF50
SP1	15%	15%	40%	5%	25%
SP2	15%	15%	5%	35%	30%
SP3	15%	15%	40%	25%	5%
SP4	15%	70%	5%	5%	5%
SP5	70%	15%	5%	5%	5%
SP6	15%	35%	40%	5%	5%
SP7	35%	15%	40%	5%	5%
SP8	15%	15%	30%	35%	5%
SP9	15%	40%	5%	35%	5%
SP10	40%	15%	5%	35%	5%
SP11	15%	15%	30%	5%	35%
SP12	15%	15%	5%	30%	35%
SP13	15%	40%	5%	5%	35%
SP14	40%	15%	5%	5%	35%
SP15	24%	24%	19%	17%	17%

3.2.2 Desenvolvimento do sistema para preparo dos diafragmas

A deposição das fibras nos cátodos para a formação dos diafragmas foi realizada em um sistema semelhante ao desenvolvido por Viana (2009), no entanto, vários testes preliminares foram realizados a fim de construir um equipamento mais eficiente. Para isso foi feito um estudo de todo o sistema de deposição e metodologia que favorecesse uma boa dispersão das fibras e, conferisse aderência e uniformidade das fibras que compõem o diafragma ao cátodo. A Figura 5 ilustra o esquema do sistema preliminar empregado para tais determinações.

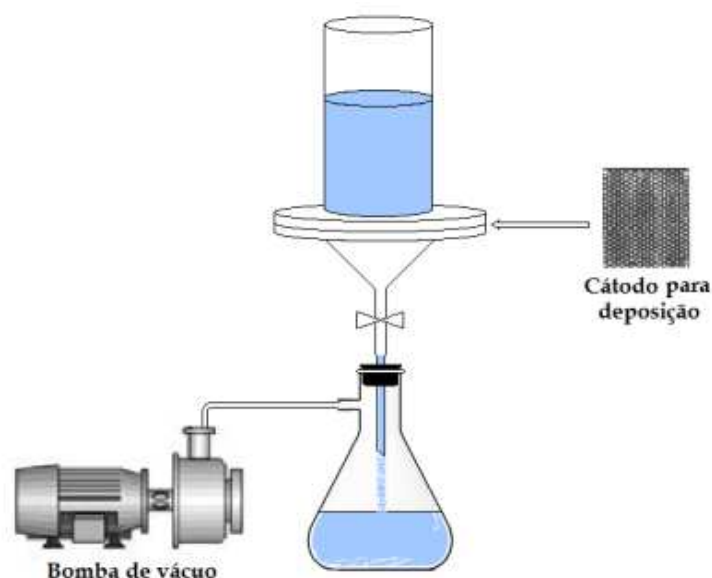


Figura 5 - Esquema do sistema preliminar para deposição das fibras

O método utilizado por Viana (2009), de deposição das fibras nos cátodos para a formação dos diafragmas, consistia no emprego de uma solução de NaOH (1M) e da composição de fibras (amianto e/ou polímero) a ser depositada. Considerando a relação de $1,46 \text{ kg de amianto/m}^2$ de área catódica que é a densidade do diafragma utilizado pela indústria; a massa a ser depositada sobre o cátodo era de aproximadamente 7g. A mistura era agitada por meio de borbulhamento com ar comprimido e em seguida submetida a vácuo para filtragem e posterior secagem. O processo ao todo durava aproximadamente 1 hora para cada um dos diafragmas estudados.

Para este trabalho, o sistema de borbulhamento de ar se mostrou ineficaz por não conferir uma boa dispersão das fibras no meio líquido, portanto este procedimento foi substituído pelo método de agitação mecânica com rotação de 2000 rpm. Nesta rotação as fibras ficaram bastante emaranhadas, aumentando a estrutura randômica, o que pode favorecer a diminuição da permeabilidade. Na Figura 6.a. encontra-se o agitador mecânico Fisatom Modelo 713D, utilizado na rotação de 2000rpm. Na Figura 6.b. é mostrado as fibras sendo dispersas.

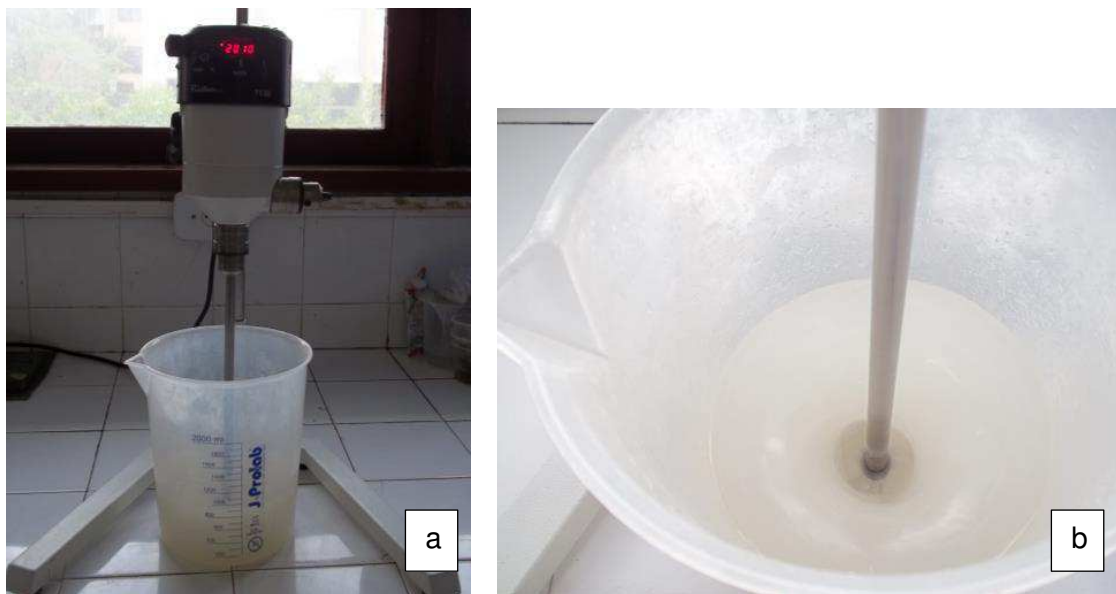


Figura 6 – a. Agitador Mecânico a 2000rpm; b. Dispersão das fibras.

Em relação à solução de deposição, Viana (2009) empregou a soda – NaOH (1M). Este procedimento promovia uma melhor dispersão das fibras de PEUAPM, bem como lhe conferia uma melhor molhabilidade neste meio. No entanto, com a presença do agitador mecânico, a dispersão ocorreu de forma mais eficaz e, assim, permitiu avaliar outras soluções, entre elas, a salmoura e a água.

Portanto, depois de vários testes para definição de um método para formação dos diafragmas, este foi alcançado com o desenvolvimento do novo sistema de deposição (Figura 7), o que favoreceu a obtenção de diafragmas mais uniformes. No novo sistema, a suspensão de fibras foi agitada mecanicamente e com o auxílio de uma bomba de vácuo foi depositada sobre o cátodo. Na Figura 8 pode-se observar a fotografia deste sistema com a região do cátodo em destaque.



Figura 7 - Novo sistema desenvolvido para deposição dos diafragmas.



Figura 8 - Detalhe central do sistema para deposição dos diafragmas.

Uma das etapas mais importantes dentro do processo de desenvolvimento de um diafragma sintético consiste na determinação de uma metodologia com um maior nível de controle. Metodologia esta que deve ser

simples e que garanta a uniformidade, qualidade e reprodutibilidade do diafragma, a fim de que este possa ser aplicado em escala industrial.

Vários ensaios preliminares foram feitos a fim de otimizar o preparo/deposição dos diafragmas sobre o cátodo. Porém, alguns problemas foram evidenciados, sendo necessários ajustes para não prejudicar o conjunto durante o processo da eletrólise, são estes:

- reduzir a espessura do diafragma;
- conferir adesão do diafragma ao cátodo; e
- reduzir o tempo de preparo/deposição do diafragma.

Portanto, com base nestas observações, inicialmente foi fixada uma composição de fibras, para poder definir uma metodologia de preparo. Esta etapa foi determinante, pois o próximo passo consistiu exclusivamente na formulação de uma composição “ideal” de diafragma e deposição sobre o cátodo, utilizando o novo sistema.

Para o novo sistema de deposição foi utilizada uma bomba de vácuo eficiente, modelo V-700 da Buchi, conforme ilustrada na Figura 9, e programável com o controlador V-855, cujo perfil da programação utilizado encontra-se na Figura 10.



Figura 9 - Bomba de vácuo Buchi V-700 e reservatório para deposição do diafragma.



Figura 10 - Controlador V-855 com detalhe do programa em andamento

Após a deposição sobre o cátodo, o conjunto (diafragma + cátodo) foi submetido à secagem em estufa (Figura 11) a temperatura de 120°C. Na Figura 12, observa-se em detalhe a foto do conjunto diafragma/cátodo após o tempo de estufa (1 hora).



Figura 11 - Estufa Solab SL 102



Figura 12 - Conjunto diafragma cátodo após secagem em estufa.

Após a secagem, o diafragma foi submetido à etapa de inclusão de argila (dopagem). Esta etapa foi determinada após vários testes preliminares nos diafragmas. Avaliou-se o comportamento destes sem a argila e com a argila e foi identificado que as propriedades deste último, principalmente permeabilidade, foram melhores. Portanto cada diafragma foi submetido ao processo de dopagem. Um dos componentes inorgânicos mais mencionados como agente para dopagem em diafragmas eletrolíticos é a argila atapulgita (AHMED e FOLLER, 2003).

O sistema utilizado é uma adaptação do sistema de deposição, facilitando, portanto, a operação em laboratório e garantindo uniformidade na produção dos diafragmas. Certa quantidade de argila ATA-UBM, suficiente para adensar o diafragma, foi dispersa em um meio líquido por um determinado período de tempo. Em seguida foi depositada sobre o diafragma mediante vácuo. O ajuste destes parâmetros foi fundamental para evitar que o produto desenvolvido atuasse como um filtro e retivesse uma camada de argila apenas na superfície.

Depois o diafragma foi submetido a um novo tratamento térmico em mufla de modo a favorecer a fixação das fibras e permitir uma boa adesão da argila no diafragma, sem perdas de material durante o processo de eletrólise. A mufla utilizada foi a Barnstead/Thermolyne, modelo Furnace 47900 (Figura 13).



Figura 13 - Mufla Barnstead/Thermolyne, modelo Furnace 47900

A curva de aquecimento utilizada na mufla (Figura 14) foi baseada no trabalho de Viana (2009) e assemelhou-se ao tratamento indicado por O'Brien et al. (2005), que 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 140°C.

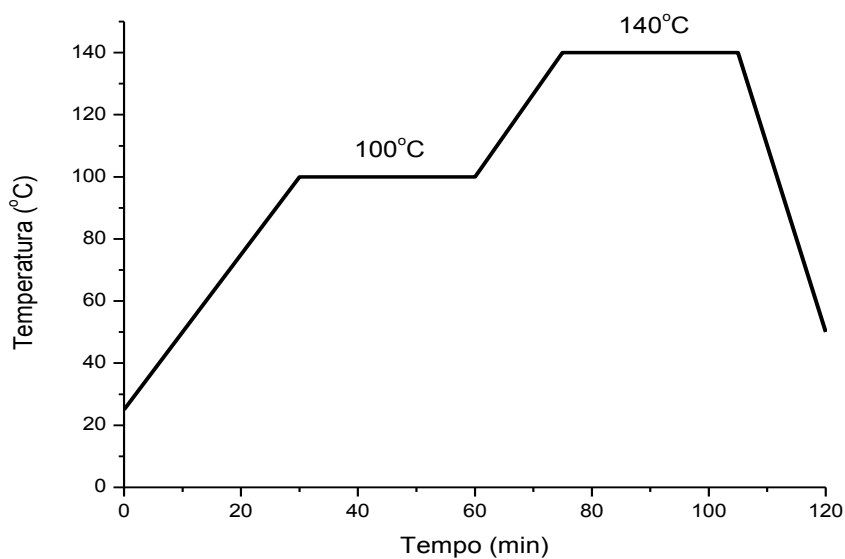


Figura 14 - Curva de aquecimento (tratamento térmico)

Após o ciclo térmico foram feitas as medidas de espessura do diafragma depositado, utilizando um medidor Minitest 4100 da Elektrophysik (Figura 15).



Figura 15 - Medidor de Espessura Minitest 4100 da Elektrophysik

3.2.3 Caracterizações dos materiais utilizados e dos sistemas desenvolvidos

3.2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR mede o nível vibracional de moléculas e permite avaliar e identificar os compostos presentes em um determinado material ou composto, bem como a possível ocorrência ou não, de interações entre os mesmos, através da observação do surgimento, desaparecimento, atenuação e/ou deslocamento de bandas características de seus grupos químicos funcionais (SILVERSTEIN et al., 1994). As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro da Perkin-Elmer Spectrum 400, com varredura de 4000-650 cm^{-1} , a fim de identificar se nas fibras em estudo existia algum tipo de tratamento superficial.

3.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) avalia as transições térmicas ocorridas nas amostras através da medição dos fluxos de calor, quando estas são aquecidas. As análises de DSC foram realizadas em um equipamento, DSC-50 Shimadzu, com varreduras partindo-se da temperatura de 20 a 400°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte, em recipiente de alumínio, empregando-se em torno de 3 mg de amostra.

3.2.3.3 Caracterização Eletroquímica e o modelo de Van Zee e White

No processo eletrolítico, as propriedades do diafragma serão determinadas pelo fluxo dos íons OH^- o qual é regido pelos mecanismos de difusão, migração e convecção (velocidade de percolação). Sendo assim Van Zee e White (1986) estudaram um modelo matemático aplicado ao estado estacionário para uma célula eletrolítica de cloro-soda. Este modelo foi utilizado para determinar condições operacionais e o rendimento do processo, tais como: eficiência de corrente, energia e produção de soda da célula. (VAN ZEE e WHITE, 1986).

O modelo estima equações em função de parâmetros operacionais e de três propriedades físico-químicas do diafragma, a saber: número de MacMullin (NMac), permeabilidade (β) e espessura (L).

A Figura 16 ilustra esse fenômeno na célula de diafragma, onde foi desenvolvido este estudo experimental.

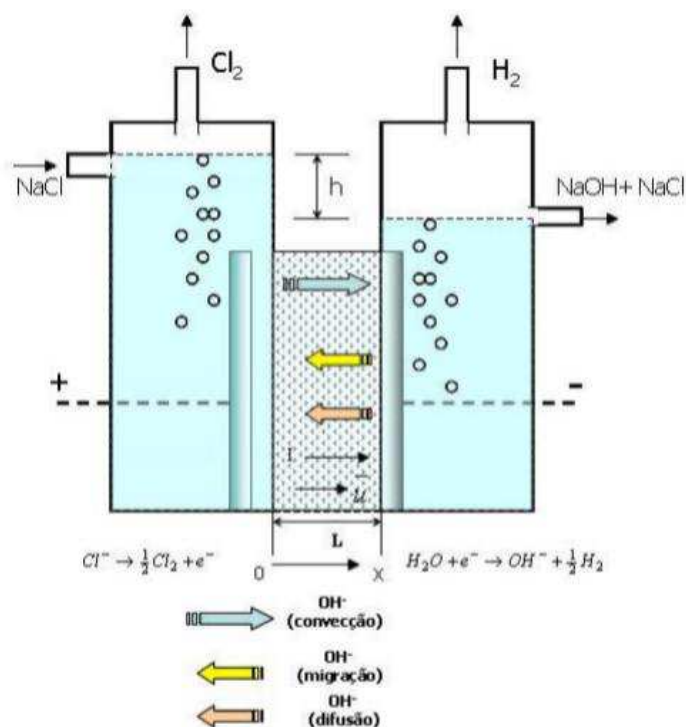


Figura 16 - Esquema experimental de uma célula de diafragma para produção de cloro-soda. (Fonte: Viana, 2009)

Após o tratamento matemático, Van Zee e White (1986) desenvolveram uma equação adimensional do fluxo dos íons OH^- através do diafragma (Equação 1).

$$N_{\text{OH}^-} = \underbrace{-\frac{D_{\text{OH}^-}}{N\text{Mac}} \frac{dC_{\text{OH}^-}}{dx}}_{\text{difusão}} - \underbrace{\frac{D_{\text{OH}^-}}{N\text{Mac}} C_{\text{OH}^-} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx}}_{\text{migração}} + \underbrace{vC_{\text{OH}^-}}_{\text{convecção}} \quad (1)$$

O primeiro termo 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 de percolação ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) (ALMEIDA FILHO et. al, 2011).

A diferença entre os níveis do ânodo e do cátodo (h = altura hidrostática) força o ânodo a percolar através do diafragma. Esta percolação

diminui a perda de OH^- do cátólito para o ânólito devido à difusão e migração. Porém esta percolação pode não ser eficiente, de modo que a concentração de OH^- no cátólito diminui ocasionando a queda da concentração de NaOH no licor. No entanto, ao aumentar a densidade de corrente (i) aumenta-se também a concentração de OH^- no cátólito, assim como a queda de potencial através do diafragma e, conseqüentemente, aumenta-se a perda de OH^- devido à migração.

Assim, o modelo proposto por Van Zee e White (1986) pode ser usado para prever mudanças necessárias nas condições operacionais (a exemplo da densidade de corrente e vazão), para que seja alterada ou mantida a altura hidrostática e a concentração de soda no licor (VIANA, 2009; ALMEIDA FILHO, 2009).

3.2.3.4 Permeabilidade

Para determinação da permeabilidade do diafragma, foi desenvolvido um permeâmetro de carga constante (ver Figuras 16 e 17), este equipamento consiste num aperfeiçoamento de pesquisas anteriores (Viana, 2009) e foi validado e ajustado a partir de resultados de permeabilidade já conhecidos.

De acordo com Van Zee e White (1986), a permeabilidade do diafragma segue a lei de Darcy, onde a velocidade de percolação através do diafragma está relacionada com a altura hidrostática e a viscosidade do fluido (Equação 2).

Em 1856, Henry Darcy propôs que a vazão do fluido que flui através de uma amostra do meio com seção reta de área A , é dada por:

$$v = \frac{Q}{A} \rightarrow v = \frac{\beta \Delta P}{\mu L} \rightarrow v = \frac{\beta \rho g h}{\mu L} \quad (2)$$

onde: ΔP é a diferença de pressão aplicada na amostra, μ é a viscosidade do fluido, L a espessura do meio, Q a vazão de permeação e β é a permeabilidade absoluta do meio (CHOR e LI, 2007).

Adaptando o mesmo sistema preliminar de deposição dos diafragmas (Figura 5), pode-se construir um sistema de permeação a carga constante (Figuras 17 e 18). O coeficiente de permeabilidade (β) é determinado pela quantidade de salmoura que percola o diafragma sob o cátodo para um dado intervalo de tempo (Equação 3):

$$\beta = \frac{Q \mu L}{A \rho g h} \quad (3)$$

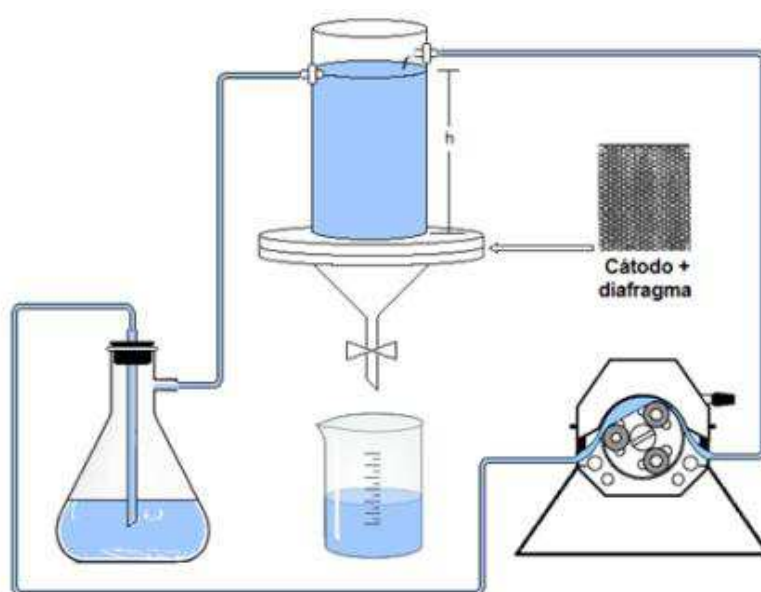


Figura 17 - Esquema experimental do permeômetro de carga constante

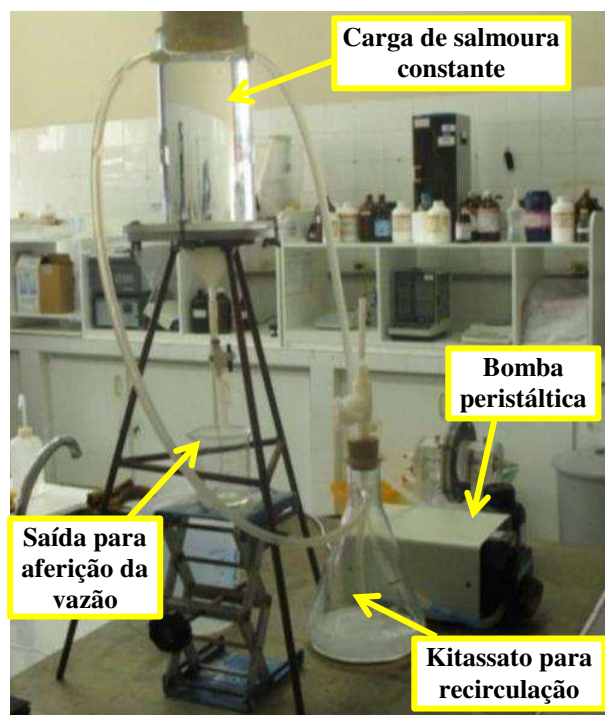


Figura 18 - Sistema experimental de permeabilidade a salmoura

3.2.3.5 Condutividade - Número de MacMullin (N_{Mac})

Para caracterizar a resistividade (ou condutividade) do diafragma utilizado no processo de produção de cloro-soda é utilizado o Número de MacMullin (N_{Mac}) que é uma medida adimensional dada pela relação entre a resistividade do meio eletrólito com o diafragma (ρ) e a resistividade do meio eletrólito sem o diafragma (ρ_s) (Equação 4).

Para a realização do experimento de determinação do Número de MacMullin é necessária a medição da resistência de soluções salinas, como idealizado por Poush et al. (1983) em que o diafragma é introduzido entre os eletrodos, ambos em um recipiente contendo a solução salina, conforme mostrado na Figura 19.

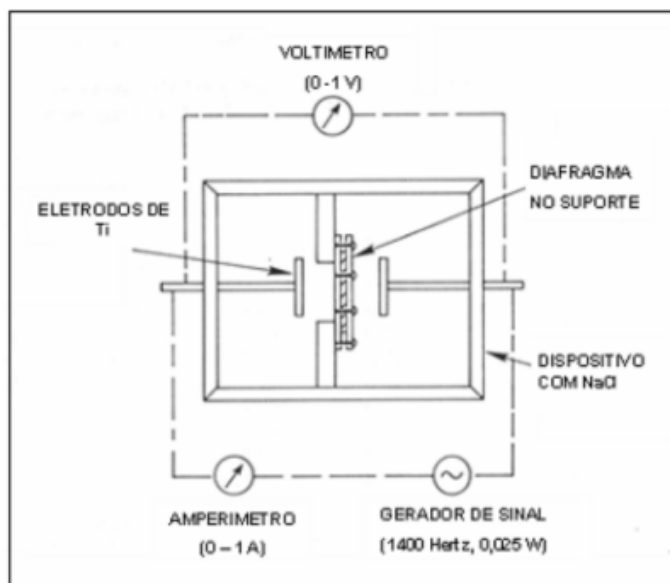


Figura 19 - Experimento de Poush et al. (1983)

O número de MacMullin é usado para descrever a mobilidade das espécies iônicas através do diafragma. Este pode ser expresso em termos de porosidade, tortuosidade, raio hidráulico e permeabilidade e, é dado por:

$$NMac = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (4)$$

Onde: ρ/ρ_0 é a razão entre a resistividade elétrica num eletrólito saturado num meio poroso e a resistividade equivalente a igual volume de eletrólito.

A condutividade, expressa através do número de Macmullin, compreendeu o desenvolvimento de uma célula de condutividade e aquisição de todo sistema de aferição (Figuras 20 e 21). Tanto a célula como o sistema surgiram de um aperfeiçoamento das metodologias empregadas por Viana (2009) e Almeida Filho (2009). Ambos também se basearam no experimento de Poush et al. (1983).

Poush et al. (1983) foram os pesquisadores que propuseram inicialmente uma metodologia para caracterização do diafragma. Baseados nessa relação entre resistividades, o número de MacMullin é definido como a medida da habilidade de um meio poroso (diafragma) de prevenir o movimento

de espécies dissolvidas num eletrólito. Sendo assim, trata-se de uma medida relativa entre o coeficiente de difusão de um íon num meio poroso e o coeficiente de difusão deste íon fora deste meio.

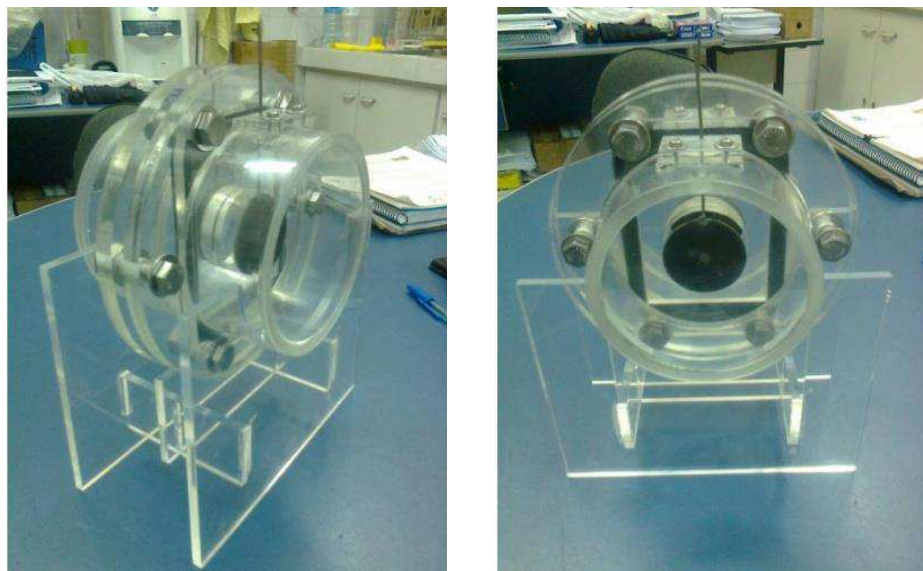


Figura 20 - Célula experimental para medição da condutividade



Figura 21 - Sistema experimental para medição da condutividade (Número de MacMullim)

O sistema utilizou uma frequência de 1MHz, uma tensão de pico a pico de 5V e na disposição adequada (Figura 14) pôde-se obter os valores de

voltagem (V) e intensidade de corrente (i), com os quais se extraiu o valor da resistência do meio (R), mediante a primeira lei de Ohm (Equação 5)

$$R = \frac{V}{I} \quad (5)$$

Ainda foi empregado um resistor *shunt* de 100Ω em paralelo aos eletrodos para facilitar a aquisição dos dados pelo sistema. Assim o cálculo da resistência foi extraído de uma equação de equivalência de resistores em paralelo, conforme a Equação 6.

$$R_m = \frac{R_d \cdot R_s}{R_d + R_s} \Rightarrow R_d = \frac{R_s \cdot R_m}{R_s - R_m} = \frac{100 \cdot R_m}{100 - R_m} \quad (6)$$

Onde R_m é a resistência medida, R_s é a resistência do *shunt* e R_d é a resistência do diafragma.

Após a determinação da resistência do meio apenas com o eletrólito (R₀) e a resistência do meio com eletrólito/diafragma (R), é determinada a resistividade do eletrólito (ρ₀) e a resistividade do eletrólito/diafragma (ρ), pela segunda lei de Ohm (Equação 7) e, portanto, se utiliza da equação para determinar o número de MacMullim (N_{Mac}) (ALMEIDA FILHO et al., 2011).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (7)$$

3.2.3.6 Desempenho eletroquímico

Após a confecção dos diafragmas e respectiva caracterização por permeabilidade e número de MacMullim, os diafragmas desenvolvidos foram submetidos a ensaios eletroquímicos em uma célula para produção de cloro-soda, em escala de bancada. Este sistema foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG e consiste num aperfeiçoamento do projeto empregado na pesquisa de Viana (2009), o qual se baseou no processo utilizado pela indústria.

A Figura 22 apresenta um esquema da célula eletroquímica utilizada para os testes de desempenho eletroquímico.

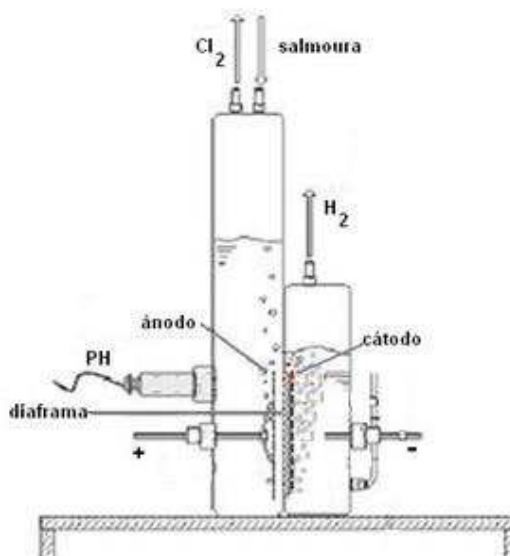


Figura 22 - Esquema experimental da célula eletroquímica de bancada (Adaptação de Viana, 2009)

A eletrólise foi realizada com o objetivo de investigar o desempenho do diafragma desenvolvido em um sistema semelhante ao industrial, pois para um processo industrial de produção de cloro e soda, o rendimento da unidade eletrolítica está voltado para as variáveis de produtividade (eficiência de corrente) e eficiência energética (consumo específico de energia elétrica), os quais são determinados juntamente com a produção de soda (JARDIN JÚNIOR, 2006).

A formação de clorato no católito representa perda de eficiência de corrente, pois parte do produto cloro está sendo consumida em reações não desejadas. São quantificados os índices de cloretos e cloratos no licor de célula, parâmetros esses que são um indicativo do bom desempenho do diafragma.

Após a deposição dos diafragmas sobre a placa catódica e o subsequente tratamento térmico, foi realizada a eletrólise na célula eletroquímica desenvolvida, onde inicialmente é feita a alimentação com a salmoura. O reator eletroquímico consiste basicamente em duas semi-células,

uma anódica e outra catódica, separadas pelo diafragma o que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semi-células.

O diafragma permite a passagem dos íons, no caso o Na^+ eletrolisado a partir da salmoura, necessário para a produção da soda (NaOH), mas reduz a difusão dos subprodutos (cloreto de sódio – NaCl - não eletrolisado e o clorato de sódio - NaClO_3 - que tenha sido formado pela migração do íon ClO_3^- migrado do compartimento anódico através do separador) pela diferença de pressão hidrostática, o que mostra que parte do cloro produzido foi consumido para a formação dos referidos íons provocando assim uma ineficiência do processo. Desta forma, para se avaliar a qualidade da solução de soda produzida, são requeridos baixos índices de cloretos e cloratos (VIANA et al., 2008).

Durante a confecção da célula, vários ajustes se mostraram necessários, onde os testes consistiam em ajustes dimensionais, adaptações para as condições de operação e coleta eficiente de dados.

Constatou-se também a necessidade do desenvolvimento de duas células eletrolíticas, a fim de avaliar simultaneamente dois diafragmas num mesmo ensaio eletrolítico. Além de promover agilidade nas avaliações dos diafragmas, estas células permitirão a comparação entre diafragmas distintos. Mediante uma disposição em série (mesma corrente elétrica), uma das células pode conter, por exemplo, o diafragma de amianto (referência) e a outra, diafragma em desenvolvimento. Nas Figuras de 23 a 25, estão apresentadas as duas células dispostas em série. Já na Figura 26 pode-se observar detalhes das células.

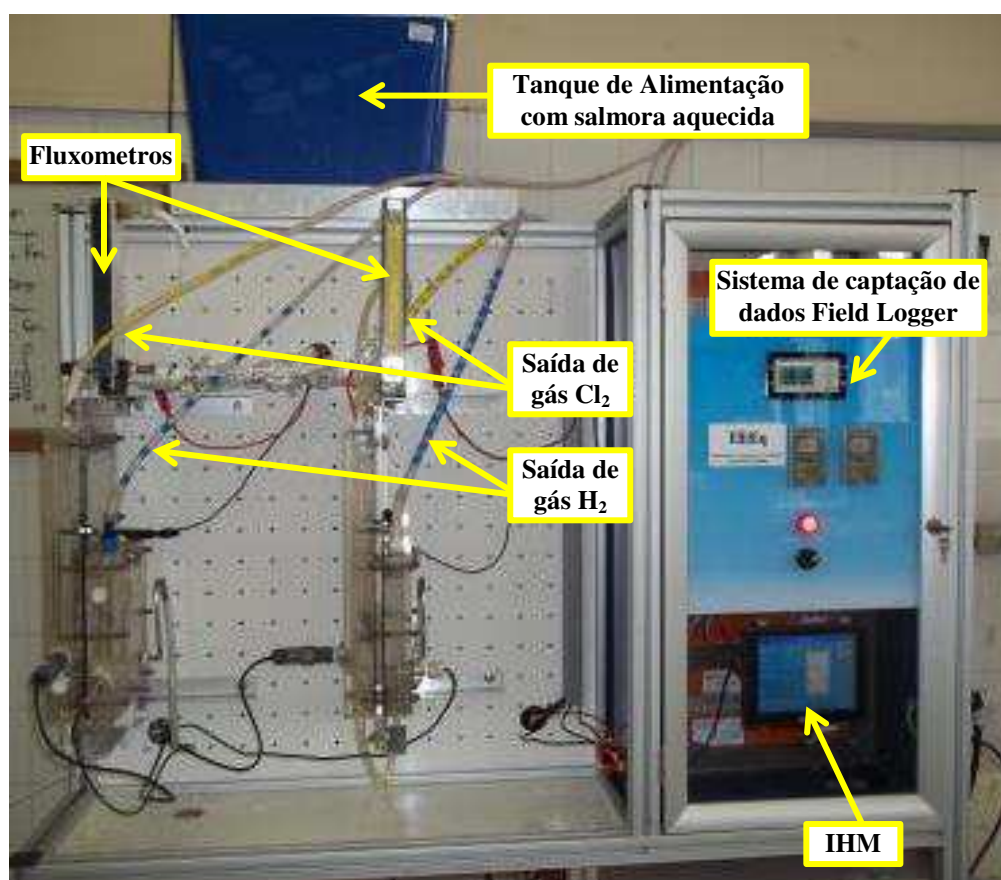


Figura 23 - Fotografia do sistema eletrolítico com a duas células instaladas.

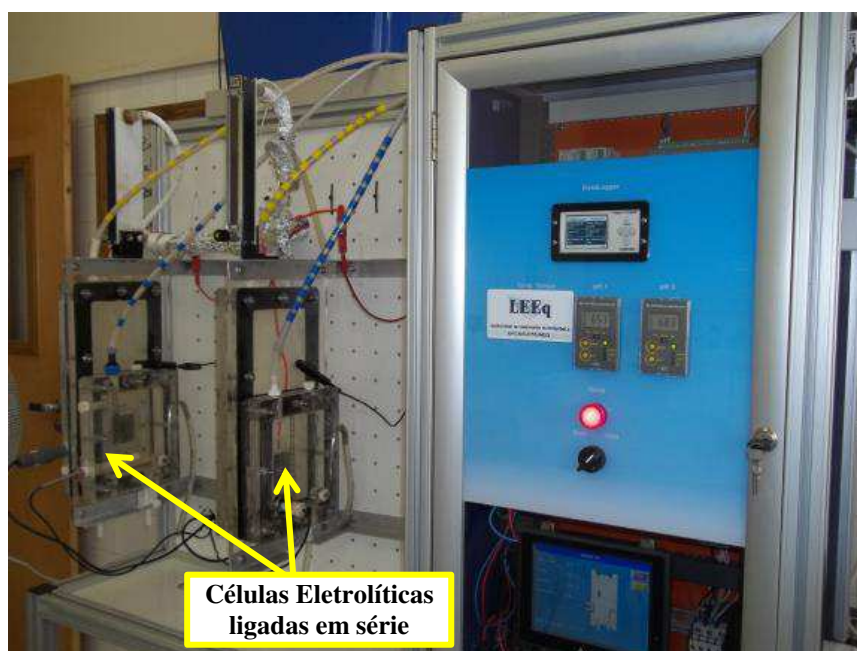
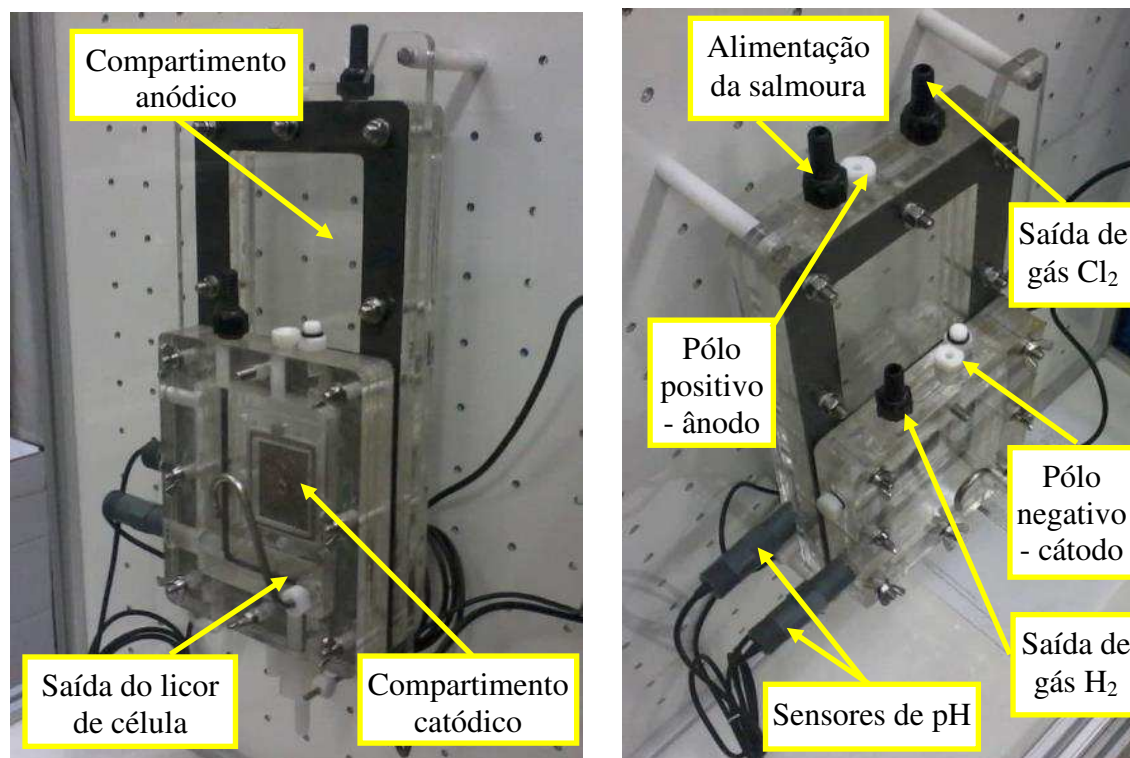


Figura 24 - Detalhe lateral do sistema eletrolítico evidenciando os compartimentos catódicos das duas células.



**Células Eletrolíticas
lado dos ânodos**

Figura 25 - Detalhe lateral do sistema eletrolítico evidenciando os compartimentos anódicos das duas células.



**Compartimento
anódico**

**Saída do licor
de célula**

**Compartimento
catódico**

**Alimentação
da salmoura**

**Pólo
positivo
- ânodo**

Sensores de pH

**Saída de
gás Cl₂**

**Pólo
negativo
- cátodo**

**Saída de
gás H₂**

Figura 26 - Fotografias dos detalhes da célula eletrolítica de bancada.

Existem algumas relações matemáticas que se estabelecem entre as grandezas envolvidas num processo de eletrólise, como a corrente elétrica (i), a quantidade de carga elétrica (Q) transferida no processo e o tempo (t) de eletrólise.

Tem-se que:

$$n = Q/F \quad (8)$$

onde $n = n^\circ$ de mols e $F =$ constante de Faraday.

Assim:

$$\frac{m}{MM} = \frac{i \times t}{F} \rightarrow m = \frac{MM \times i \times t}{F} \rightarrow m = \frac{40 \times i \times t \times 3600}{96486} \quad (9)$$

onde: m é a massa teórica e MM corresponde a massa molar do NaOH (40g/mol), F é a constante de Faraday em C/mol (igual a 96486) e 3600 o fator de correção do tempo de segundo para hora.

Portanto, a massa teórica de NaOH produzida é determinada por:

$$m = 1,4924 \times i \times t \quad (10)$$

onde, a massa (m) é dada em gramas (g), a corrente (i) em Amperes (A) e o tempo (t) em horas (h).

A determinação de Eficiência de Corrente (E.C.) e Eficiência de Energia (E.E.), seguiram o padrão estabelecido conforme o manual 'Basic Electrochemistry and Diaphragm cell Operation (Hooker)' citado por Viana (2009).

A eficiência de corrente do processo (E.C.), é definida pela equação:

$$\% \text{ E.C.} = \frac{\text{Total de produto formado} \cdot 100}{\text{Total teórico de produto}} \quad (11)$$

O produto formado também está relacionado ao cloro, hidrogênio e a

soda produzida durante o período de tempo da eletrólise, no caso desta pesquisa, o principal produto considerado foi a soda. Como se sabe, a eficiência de corrente estima indiretamente a quantidade de carga elétrica real que foi utilizada no processo para formar o produto de interesse em relação ao seu valor teórico.

Outro fator importante a ser considerado é a eficiência de energia, (E.E.), dada pela relação:

$$\%E.E. = \frac{\%E.C. \times 2,24}{\text{Potencial de operação da célula}} \quad (12)$$

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

Os cálculos referentes à concentração de cloreto de sódio não eletrolisado presente no licor de célula produzido foram averiguados da seguinte forma:

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{NaOH}} = 1,4612 \quad (13)$$

Logo, a concentração de NaOH determinada multiplicada pelo fator gravimétrico de 1,4612 leva ao valor da concentração de cloreto de sódio eletrolisado. Diminuindo este valor da concentração de cloreto de sódio na salmoura (264g/l) têm-se a quantidade esperada de cloreto de sódio não-eletrolisado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Fibras Poliméricas

4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Pela análise de DSC, Figura 27, realizada na fibra de PEUAPM (fibra majoritária no diafragma em estudo) o início da fusão inicia-se em torno de 135°C, atingindo seu ápice em torno de 147°C. Após 200°C inicia-se um processo exotérmico que se pode inferir como o início de degradação do material. Portanto, na temperatura de operação da célula eletrolítica, máximo de 80°C, a estabilidade térmica destas fibras na composição do diafragma não será comprometida.

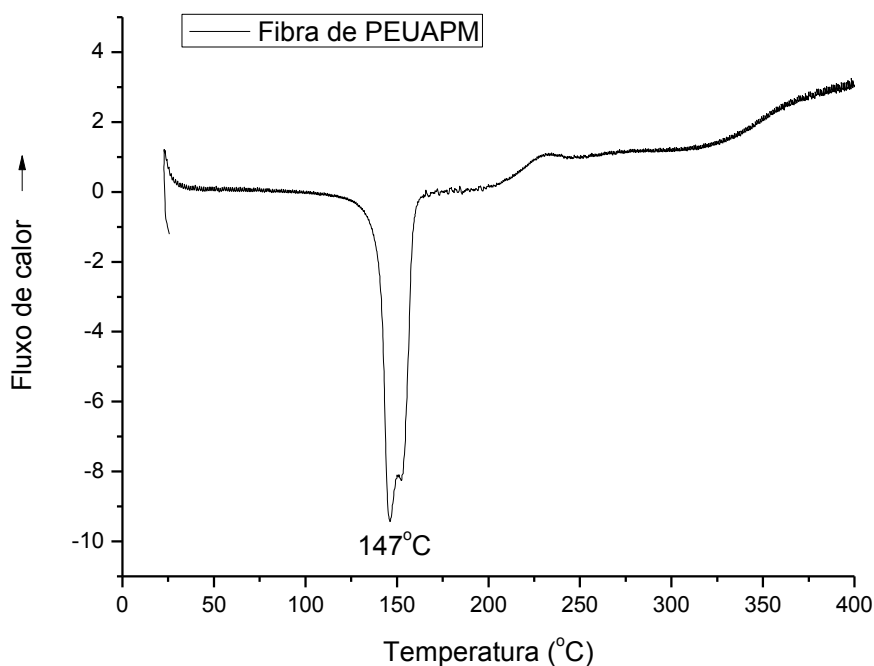


Figura 27 - Curva de DSC da fibra de PEUAPM

Esses mesmos dados de temperatura foram verificados por Viana (2009) e confirmam os dados do fabricante (Tabela 3). Os valores da temperatura de fusão de todas as fibras poliméricas utilizadas na confecção dos diafragmas, se encontram assinalados na Tabela 3.

Tabela 3 - Fibras utilizadas na confecção do Separador Polimérico (SP)

Fibras		Temp. de fusão (°C)
PE 1/8	Fibras de PEUAPM	147
PE 1/4	Fibras de PEUAPM	147
PELP	Fibras de PEBD	123
MF05	Microfibras de PE	135
MF50	Microfibras de PE	135

(Dados fornecidos pelos fabricantes)

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de polietileno empregadas nesta pesquisa foram submetidas a análise por FTIR a fim de identificar a presença de grupos funcionais que indicassem um possível tratamento superficial nas mesmas.

Em geral a análise de FTIR das fibras, conforme espectros ilustrados na Figuras 28 e especificados nas Tabelas 4, indicam que a sequência de quatro bandas de absorbância (2916cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1470cm^{-1} e 718cm^{-1}) repetem-se em todas as fibras empregadas na construção do diafragma, caracterizando-as como essencialmente fibras de polietileno. Esse resultado foi visto também por Viana (2009) numa mesma análise para as fibras de PEUAPM.

No entanto, foi verificado nas fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular, um pico na ordem de 1112cm^{-1} referente a um estiramento assimétrico grupo C-O-C indicando a ocorrência de uma oxidação nestas fibras. Alguns autores afirmam que mesmo em polímeros que não tenham sido submetidos a nenhum processo de esterelização podem conter certo grau de oxidação atribuído principalmente a condições de processamento, neste caso o *gel spinning* (LEROUGE *et. al.*, 2000), evidenciando portanto tais ligações com oxigênio.

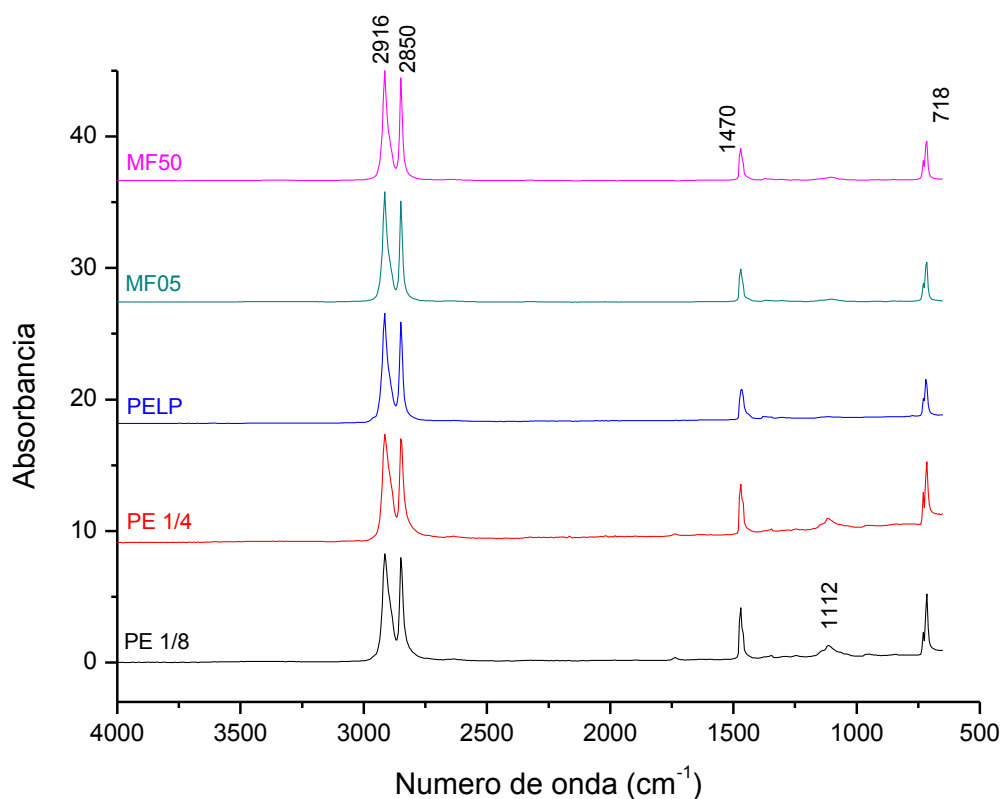


Figura 28 - Espectro de absorção no infravermelho das fibras poliméricas

As bandas assinaladas no espectro da Figura 28 correspondem respectivamente aos seguintes grupos (MISTRY, 2009):

Tabela 4 - Dados de FTIR da Fibra PE1/8”

Posição (cm ⁻¹)	Origem da banda
2916	<i>Estiramento assimétrico do C-H no grupo CH₂</i>
2850	<i>Estiramento simétrico do C-H no grupo CH₂</i>
1470	<i>Flexão do grupo CH₂</i>
1112	<i>Estiramento assimétrico grupo C-O-C</i>
718	<i>Vibração do grupo CH₂ na cadeia principal do polímero</i>

4.2 Caracterização do diafragma de amianto modificado (material de referência)

4.2.1 Espessura, Permeabilidade e Condutividade

Tomando como referência o diafragma de amianto modificado utilizado na indústria de cloro-soda, na Tabela 5, seguem os valores das respectivas permeabilidades do diafragma comercial e das espessuras (L). Foram feitas 10 medidas de permeabilidade para cada amostra.

Tabela 5 - Dados do diafragma de amianto

Caracterizações	Permeabilidade (cm ²)	Espessura (cm)	NMac
Amianto Modificado	$2,59 \cdot 10^{-9} \pm 0,09$	$0,11 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,01$

A permeabilidade do diafragma de amianto foi da ordem de grandeza de 10^{-9} ($2,59 \cdot 10^{-9} \pm 0,09$ cm²).

Uma alta permeabilidade no processo de eletrólise da salmoura significa pouca resistência à migração dos íons, podendo ocasionar uma migração reversa (*back migration*) das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, colaborando para a formação indesejável do hipoclorito de sódio, que leva ao consumo demasiado de cloro, diminuindo a eficiência do processo. Reduzindo a permeabilidade de íons OH⁻ através do diafragma do lado catódico para o anódico, melhora-se a eficiência de corrente na eletrólise.

O diafragma de amianto também apresentou uma baixa espessura (L= $0,11 \pm 0,02$ cm), o que favorece menores resistências ao fluxo e ao transporte iônico.

Sabendo-se que o NMac é uma medida direta da resistência adicionada ao meio, resistência esta provocada pela inserção de um diafragma.

O NMac do diafragma de amianto modificado foi de $1,12 \pm 0,01$. Quanto mais próximo for o NMac de 1, menores resistências o diafragma oferecerá.

4.3 Caracterizações e influência de cada componente do diafragma

Diante das caracterizações realizadas nos 15 diafragmas desenvolvidos (denominados aqui como SP – Separador Polimérico), uma sequência de análises estatísticas foi necessária. No que diz respeito as 3 respostas quanto a espessura, permeabilidade e condutividade, pôde-se analisar alguns resultados preliminares ou mais relevantes. A base de cálculos para espessura e permeabilidade estão apresentadas no Anexo 2.

Vale salientar que a escolha de um diafragma não se restringe a uma análise particular de uma única propriedade, mas ao conjunto de propriedades antes e após eletrólise.

4.3.1 Espessura média

A espessura é uma propriedade do diafragma de extrema importância, pois influencia diretamente na condutividade do material. Diafragmas muito espessos tendem a possuir elevado número de MacMullin e conseqüentemente contribuir para um aumento na tensão de célula, diminuindo assim a eficiência de energia. Portanto, o diafragma deve possuir o mínimo de espessura possível sem prejudicar sua integridade e desempenho eletrolítico.

A Tabela 6 apresenta os dados referentes à espessura dos 15 diafragmas desenvolvidos e suas respectivas composições.

Os diafragmas que apresentaram menor espessura foram os que tiveram menor percentagem de fibras de PE1/8 e PE1/4: SP2 e SP12 (0,13cm e 0,14cm, respectivamente). No entanto, justamente os diafragmas SP2 e SP12 necessitaram do auxílio de uma rede de nylon sobre o cátodo para sua formação. Portanto nas análises posteriores, considera-se que estes diafragmas devem ser descartados, pois podem inviabilizar sua aplicação industrial.

Tabela 6 - Planilha de experimentos com resposta quanto a espessura.

DIAFRAGMA	PE 1/8	PE 1/4	PELP	MF05	MF50	Espessura (cm)
SP1	15%	15%	40%	5%	25%	0,219
SP2*	15%	15%	5%	35%	30%	0,130
SP3	15%	15%	40%	25%	5%	0,275
SP4	15%	70%	5%	5%	5%	0,772
SP5	70%	15%	5%	5%	5%	0,791
SP6	15%	35%	40%	5%	5%	0,546
SP7	35%	15%	40%	5%	5%	0,540
SP8	15%	15%	30%	35%	5%	0,551
SP9	15%	40%	5%	35%	5%	0,368
SP10	40%	15%	5%	35%	5%	0,375
SP11	15%	15%	30%	5%	35%	0,241
SP12*	15%	15%	5%	30%	35%	0,141
SP13	15%	40%	5%	5%	35%	0,439
SP14	40%	15%	5%	5%	35%	0,433
SP15	24%	24%	19%	17%	17%	0,417

* Apresentaram inviabilidade para serem produzidas

Os diafragmas mais espessos foram os que apresentaram maior percentual de fibras de PE1/8 e PE1/4: SP4 e SP5 (0,77cm e 0,79cm, respectivamente).

Quanto à espessura, portanto, destaca-se os outros 3 diafragmas menos espessos: SP1, SP11 e SP3 (0,219cm; 0,241cm e 0,275cm, respectivamente), destacados na Tabela 6.

Atráves de uma análise estatística, a modelagem de misturas permite indicar quais dos 5 componentes vão contribuir mais significativamente numa determinada resposta.

Na Figura 29 estão ilustradas 3 superfícies de resposta correspondentes a análise quanto a espessura.

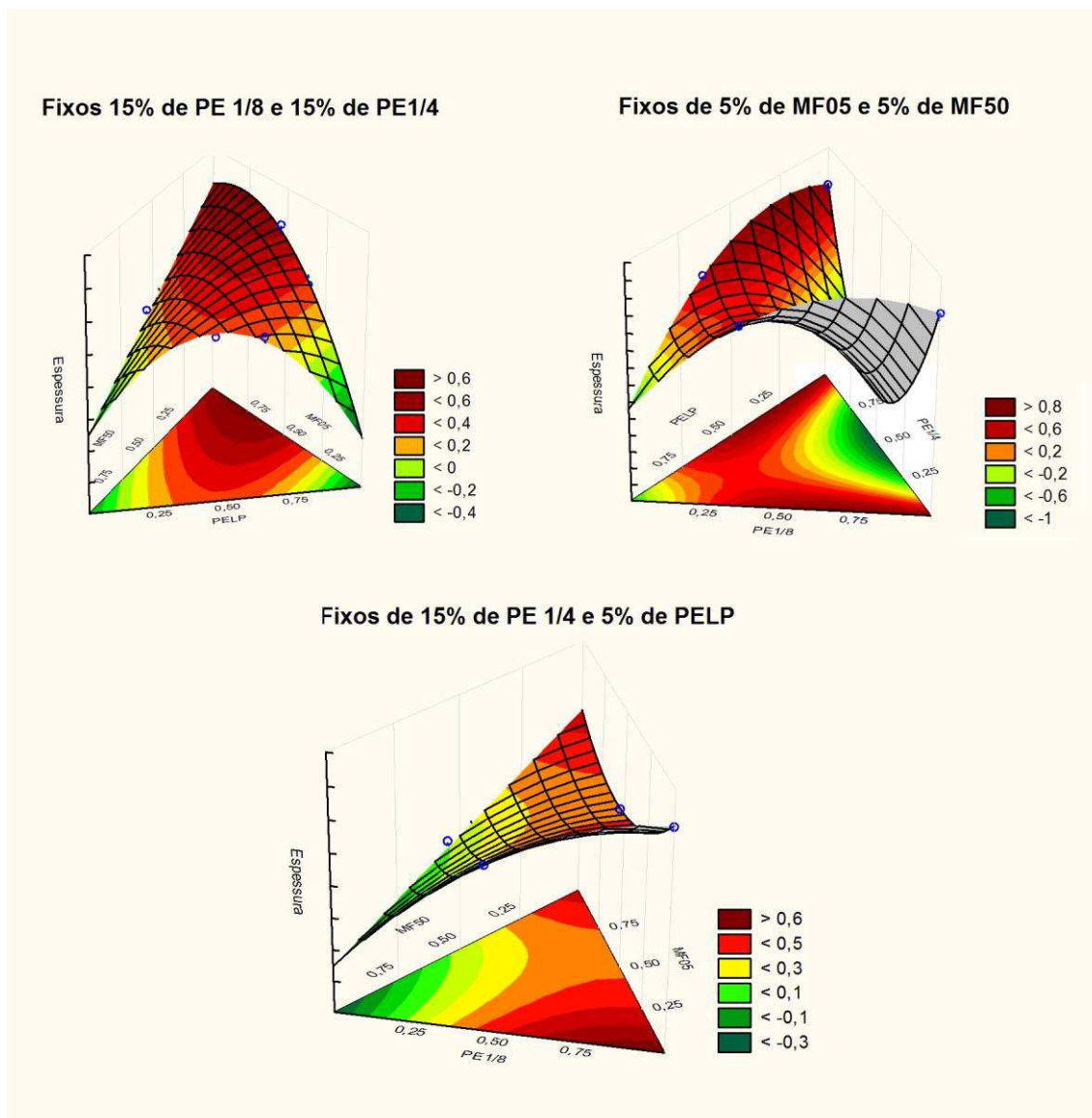


Figura 29 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto a espessura.

Por se tratar de cinco componentes em estudo, a análise gráfica somente pode ser feita fixando os valores de dois destes cinco componentes, sendo assim temos:

1ª Superfície: Fixando os teores de PE1/8 e PE1/4 em 15%.

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PELP, MF05 e MF50. Para as 6 composições em análise (SP1, SP2, SP3, SP8, SP11 e SP12), pode-se inferir que as menores espessuras de diafragmas são

atingidas com maior percentual de PELP e menor de MF05, ou menor percentual de PELP e maior de MF50.

2ª Superfície: Fixando os teores de MF05 e MF50 em 5%

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, PE1/4 e PELP. Para as 4 composições em análise (SP4, SP5, SP6, SP7), pode-se inferir que as menores espessuras de diafragmas são atingidas com menor percentual de PE1/8 e maior de PELP. Também é notável que um percentual intermediário de PE1/4 conferirá uma menor espessura.

3ª Superfície: Fixando os teores de 15% de PE1/4 e 5% de PELP

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, MF05 e MF50. Para as 5 composições em análise (SP2, SP4, SP9, SP12, SP13), pode-se inferir que as menores espessuras de diafragmas são atingidas com menor percentual de PE1/8 e maior de MF50.

Esse comportamento pode ser atribuído as dimensões de ambos os componentes, tendo em vista que as fibras de PE1/8 e PE1/4 são as que possuem maior comprimento em comparação as microfibras, principalmente a MF50 que é a menor em estudo.

Sendo assim, é possível afirmar que um diafragma terá menos valores de espessura quando o mesmo possuir menores percentuais de PE1/8 e maiores de PELP e MF50. Estes dois últimos componentes são os que mais influenciam na espessura do diafragma. Assim, dentre os 3 diafragmas menos espessos SP1, SP11 e SP3, os que apresentam percentuais elevados de PELP e MF50 são apenas o SP1 e o SP11.

No entanto, fazendo uma análise quanto ao amianto, de espessura 1,12cm, percebe-se que esta diferença poderá interferir em outras respostas como o potencial de célula. Deve-se, portanto, avaliar não só esta propriedade individualmente, mas outras correlacionadas.

4.3.2 Permeabilidade

Uma alta permeabilidade no processo de eletrólise da salmoura significa pouca resistência à migração dos íons, podendo ocasionar uma migração reversa (*back migration*) das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, colaborando para a formação indesejável do hipoclorito de sódio, que leva ao consumo demasiado de cloro, diminuindo a eficiência do processo.

Outra função do diafragma é manter o nível 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.

Viana (2009), que estudou diafragmas compostos por PEUAPM/amianto, afirma que a permeabilidade é um fator determinante para um bom funcionamento do processo cloro-soda, uma vez que é através do mesmo que ocorre a migração do NaCl não eletrolisado e dos íons ClO_3^- e Na^+ , que darão origem ao cloreto e clorato de sódio, respectivamente, ocasionando menor concentração do NaOH no licor de célula. Assim uma menor permeabilidade fornece uma maior barreira à passagem de íons e o licor apresenta menor fração de cloreto não eletrolisado e clorato.

A Tabela 7 apresenta os dados referentes à permeabilidade dos 15 diafragmas desenvolvidos.

Tabela 7 - Planilha de experimentos quanto a Permeabilidade

DIAFRAGMA	PE 1/8	PE 1/4	PELP	MF05	MF50	Permeabilidade
SP1	15%	15%	40%	5%	25%	$1,68 \cdot 10^{-8}$
SP2*	15%	15%	5%	35%	30%	$1,18 \cdot 10^{-8}$
SP3	15%	15%	40%	25%	5%	$2,54 \cdot 10^{-8}$
SP4	15%	70%	5%	5%	5%	$3,77 \cdot 10^{-7}$
SP5	70%	15%	5%	5%	5%	$3,79 \cdot 10^{-7}$
SP6	15%	35%	40%	5%	5%	$3,01 \cdot 10^{-7}$
SP7	35%	15%	40%	5%	5%	$2,53 \cdot 10^{-7}$
SP8	15%	15%	30%	35%	5%	$1,62 \cdot 10^{-8}$
SP9	15%	40%	5%	35%	5%	$1,45 \cdot 10^{-8}$
SP10	40%	15%	5%	35%	5%	$4,23 \cdot 10^{-8}$
SP11	15%	15%	30%	5%	35%	$8,18 \cdot 10^{-10}$
SP12*	15%	15%	5%	30%	35%	$3,43 \cdot 10^{-9}$
SP13	15%	40%	5%	5%	35%	$1,01 \cdot 10^{-7}$
SP14	40%	15%	5%	5%	35%	$4,34 \cdot 10^{-8}$
SP15	24%	24%	19%	17%	17%	$2,64 \cdot 10^{-8}$

* Apresentaram inviabilidade para serem produzidas

Dentre as 15 composições estudadas, somente uma atingiu permeabilidade de ordem de grandeza superior a 10^{-9} (referência amianto). A composição SP11 alcançou uma permeabilidade de $8,18 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2$, em destaque na Tabela anterior.

De forma análoga a análise de espessura, avaliou-se a influência de cada um dos cinco componentes que constituem o separador polimérico quanto a permeabilidade. Isso foi possível através das superfícies de resposta ilustradas na Figura 30.

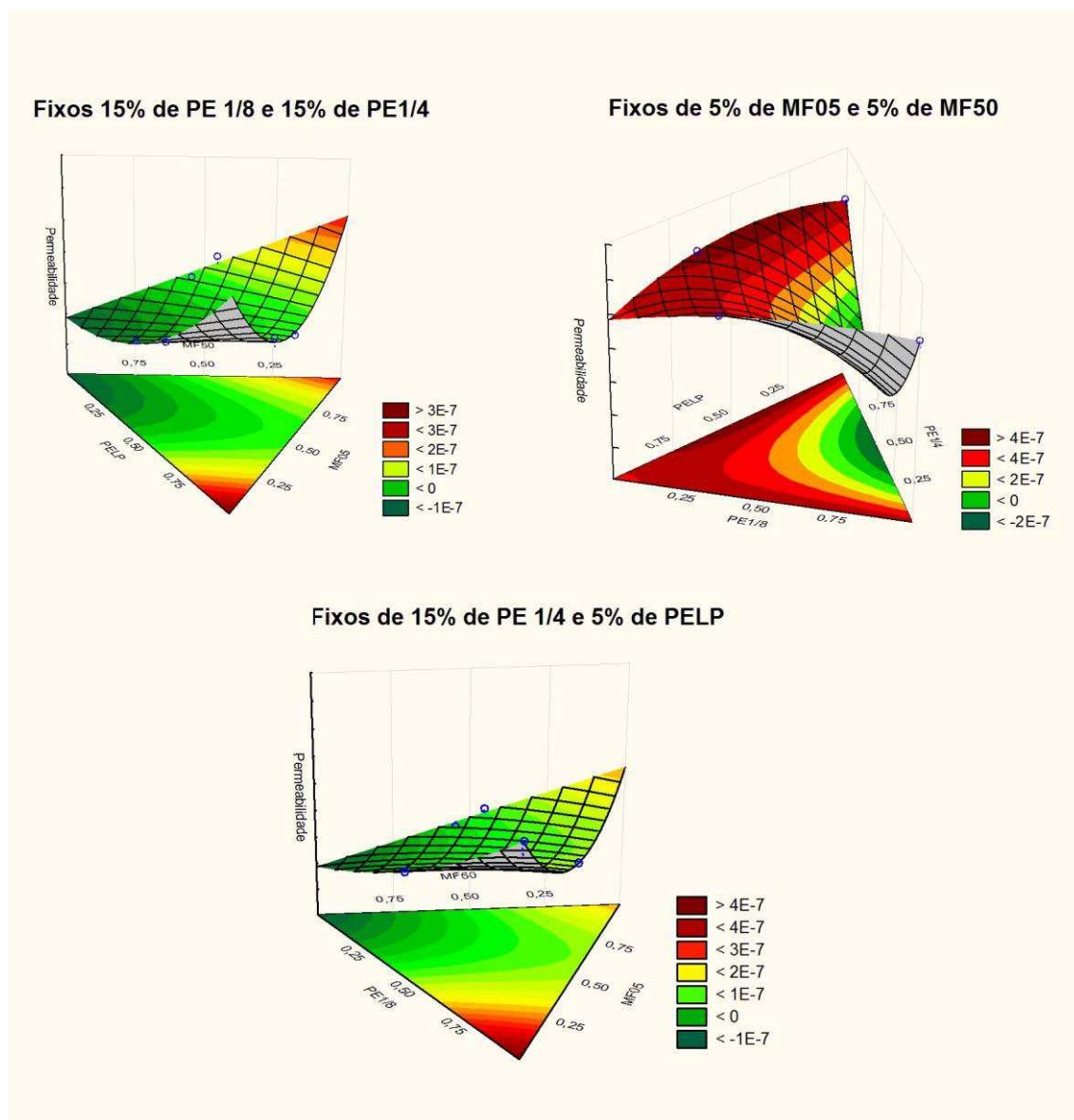


Figura 30 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto a permeabilidade.

Por se tratar de cinco componentes em estudo, a análise gráfica somente pode ser feita fixando os valores de dois destes cinco componentes, sendo assim temos:

1ª Superfície: Fixando os teores de PE1/8 e PE1/4 em 15%.

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PELP, MF05 e MF50. Para as 6 composições em análise (SP1, SP2, SP3, SP8, SP11 e SP12), pode-se inferir que as menores permeabilidades de diafragmas são

conseguidas com menor percentual de PELP e maior de MF50, sendo este último componente o que irá influenciar mais significativamente nesta resposta.

Possivelmente isso ocorre por tratar-se da microfibras de menores dimensões, tornando a estrutura do diafragma mais compacta.

2ª Superfície: Fixando os teores de MF05 e MF50 em 5%

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, PE1/4 e PELP. Para as 4 composições em análise (SP4, SP5, SP6, SP7), pode-se inferir que as menores permeabilidades de diafragmas são atingidas com um percentual intermediário de PE1/4.

3ª Superfície: Fixando os teores de 15% de PE1/4 e 5% de PELP

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, MF05 e MF50. Para as 5 composições em análise (SP2, SP4, SP9, SP12, SP13), pode-se inferir que as menores permeabilidades de diafragmas são atingidas com menor percentual de PE1/8 e maior de MF50.

Segundo Almeida Filho (2009), sabe-se que o aumento da quantidade de fibras no diafragma reduz o espaço vazio entre as fibras com consequente redução da permeabilidade. No entanto, o aumento da quantidade de fibras longas em relação às curtas provoca um aumento na espessura e do empacotamento do diafragma e, conseqüentemente da permeabilidade.

Diante desta análise, pode-se destacar que o parâmetro permeabilidade terá menores valores com menores percentuais de PE1/8 e maiores de MF50. Portanto, conforme verificado na resposta espessura, os resultados são similares no que diz respeito a necessidade de teores menores de PE1/8 e maiores de MF50 dentro dos percentuais estudados.

4.3.3 NMac (Condutividade Específica)

Segue na Tabela 8, os dados referentes à NMac dos 15 diafragmas em estudo.

Tabela 8 - Planilha de experimentos com resposta para o NMac

DIAFRAGMA	PE 1/8	PE 1/4	PELP	MF05	MF50	NMac
SP1	15%	15%	40%	5%	25%	1,08
SP2*	15%	15%	5%	35%	30%	1,09
SP3	15%	15%	40%	25%	5%	1,14
SP4	15%	70%	5%	5%	5%	1,04
SP5	70%	15%	5%	5%	5%	1,03
SP6	15%	35%	40%	5%	5%	1,05
SP7	35%	15%	40%	5%	5%	1,06
SP8	15%	15%	30%	35%	5%	1,31
SP9	15%	40%	5%	35%	5%	1,21
SP10	40%	15%	5%	35%	5%	1,27
SP11	15%	15%	30%	5%	35%	1,10
SP12*	15%	15%	5%	30%	35%	1,09
SP13	15%	40%	5%	5%	35%	1,12
SP14	40%	15%	5%	5%	35%	1,10
SP15	24%	24%	19%	17%	17%	1,16

* Apresentaram inviabilidade para serem produzidas

A maior parte dos diafragmas apresentaram NMac próximos ao do amianto (1,12). Portanto, será analisado previamente esse comportamento através das superfícies de resposta.

Conforme visto anteriormente, o número de MacMullin é uma medida relativa caracterizada pela resistividade que o diafragma oferece para o rendimento energético do processo. Assim quanto menor o Nmac, menor o consumo energético e conseqüentemente maior eficiência do processo.

Foi possível também, assim como as análises de espessura e permeabilidade, avaliar a interferência de cada um dos cinco componentes

envolvidos na resposta quanto ao NMac. Segue na Figura 31, as superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto ao NMac.

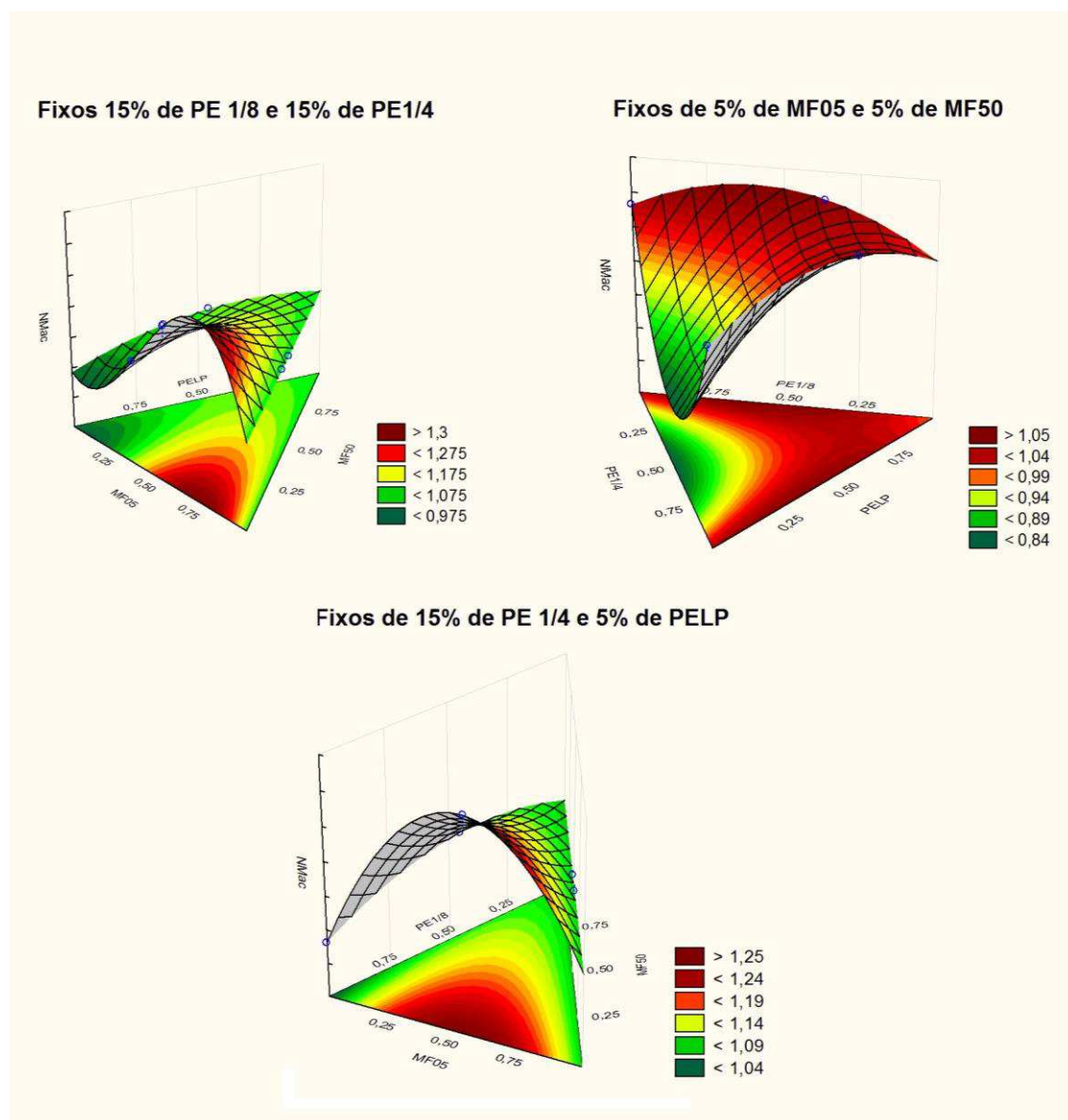


Figura 31 - Superfícies de respostas dos diafragmas desenvolvidos correspondentes a análise quanto ao NMac

Por se tratar de cinco componentes em estudo, a análise gráfica somente pode ser feita fixando os valores de dois destes cinco componentes, sendo assim temos:

1ª Superfície: Fixando os teores de PE1/8 e PE1/4 em 15%.

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PELP, MF05 e MF50. Para as 6 composições em análise (SP1, SP2, SP3, SP8, SP11 e SP12), pode-se inferir que os menores valores de NMac são conseguidos com maior percentual de PELP e menor de MF05.

2ª Superfície: Fixando os teores de MF05 e MF50 em 5%

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, PE1/4 e PELP. Para as 4 composições em análise (SP4, SP5, SP6, SP7), pode-se inferir o componente que mais influencia será um percentual intermediário de PE1/4 que conferirá um menor NMac.

3ª Superfície: Fixando os teores de 15% de PE1/4 e 5% de PELP

Esta análise corresponde a interferência dos componentes PE1/8, MF05 e MF50. Para as 5 composições em análise (SP2, SP4, SP9, SP12, SP13), pode-se inferir que os menores NMac são atingidos com menor percentual de PE1/8.

Diante desta análise já se pode destacar que o parâmetro NMac terá menores valores com menores percentuais de PE1/8 e maiores de MF50. Com destaque para um percentual intermediário de fibras longas PE1/4.

Os diafragmas com menor NMac foram os que apresentaram maior percentagem de fibras de PE1/8 e PE1/4 (85% somados). No entanto, estes mesmos diafragmas possuem maior espessura e maior permeabilidade, portanto inviáveis para aplicação.

4.4 Comparação entre cada diafragma

Analisando as figuras de 32 a 34, pode-se escolher quais diafragmas sintéticos teriam melhores resultados durante a eletrólise. Nestas figuras, o ponto 0 da abcissa refere-se ao amianto (diafragma de referência). Analisando

as três propriedades de cada diafragma, sejam elas permeabilidade, N_{mac} e espessura, estas devem possuir valores próximos ao amianto, para serem consideradas aptas a substituí-lo, caso contrário as mesmas serão rejeitadas, servindo apenas para a análise estatística. Portanto, como os valores de N_{mac} foram bem próximos de 1, os valores de permeabilidade e espessura podem de certa forma prever quais diafragmas teriam resultados superiores.

Segundo Almeida Filho (2009) analisando a causa e efeito das variáveis que interferem no número de MacMullin em diafragmas de amianto, indicou que o aumento da quantidade e do tamanho das fibras aumenta a espessura e empacotamento do diafragma causando um aumento na resistência e, portanto no N_{mac} .

Na Figura 32, avaliando-se os 15 separadores poliméricos em termos de N_{Mac} e espessura, destacou-se (em vermelho) os diafragmas que compreendem uma faixa destas propriedades próximas ao amianto. Sendo assim, pode-se afirmar que nesta correlação 3 diafragmas poderiam ser selecionados: SP1, SP3 e SP11. Cada um destes 3 separadores apresentam N_{Mac} inferior a 1,15 e espessura abaixo de 0,4 cm.

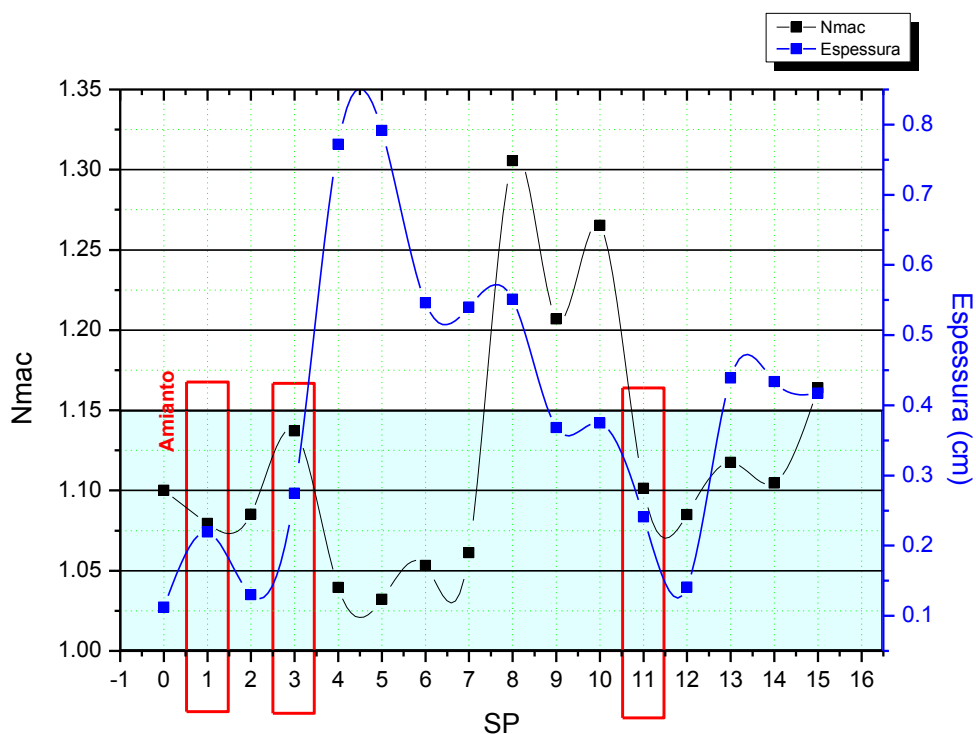


Figura 32 - Gráfico N_{mac} e Espessura dos separadores poliméricos.

A Figura 33 expressa a relação entre permeabilidade e NMac dos 15 separadores poliméricos e o amianto. Percebe-se que em quase sua totalidade os diafragmas desenvolvidos não ultrapassam os valores de 1,15 de NMac. Como os separadores SP2 e SP12 foram os que necessitaram de auxílio de uma tela de nylon, portanto podem ser descartados, devido a sua inviabilidade industrial de confecção, o SP11 foi o único se mostrou como o separador mais adequado nesta correlação entre as duas propriedades avaliadas no gráfico.

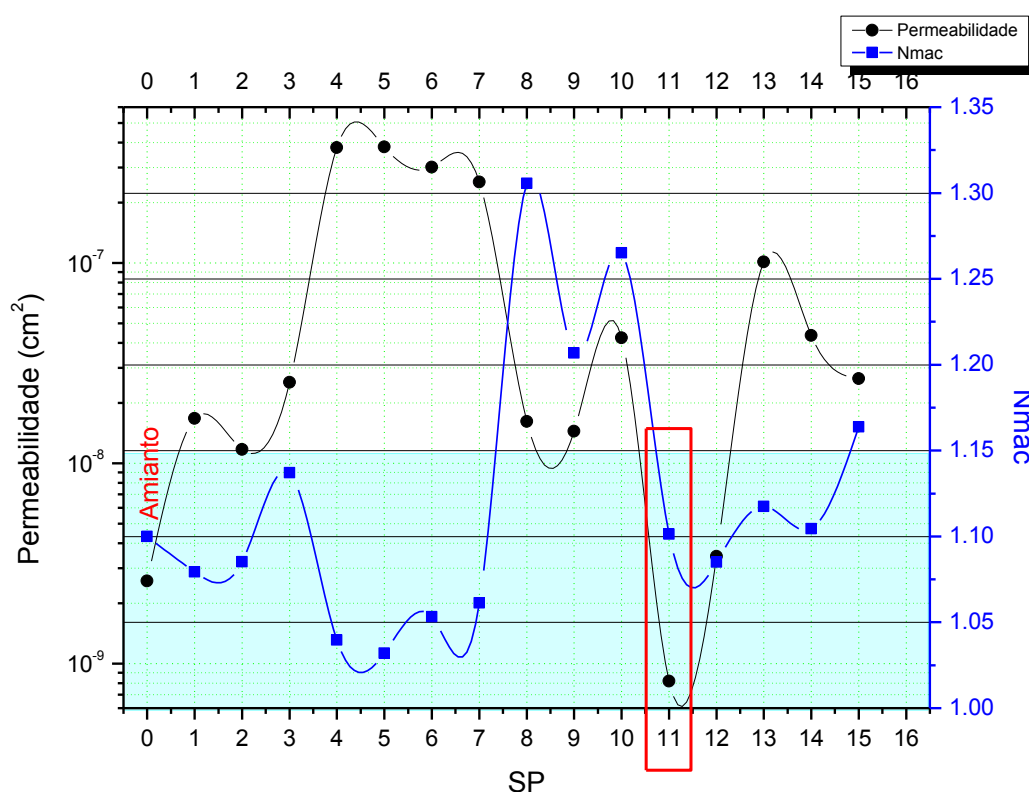


Figura 33 - Gráfico Permeabilidade e NMac dos separadores poliméricos.

De modo análogo as análises anteriores, a Figura 34 apresenta os dados quanto à permeabilidade e espessura dos 15 separadores poliméricos e o diafragma de referência (amianto). Destacou-se os SP's que possuem um comportamento semelhante ao amianto dentro da área assinalada (em vermelho). Mais uma vez, o SP11 se revela como o que possui propriedades mais desejáveis.

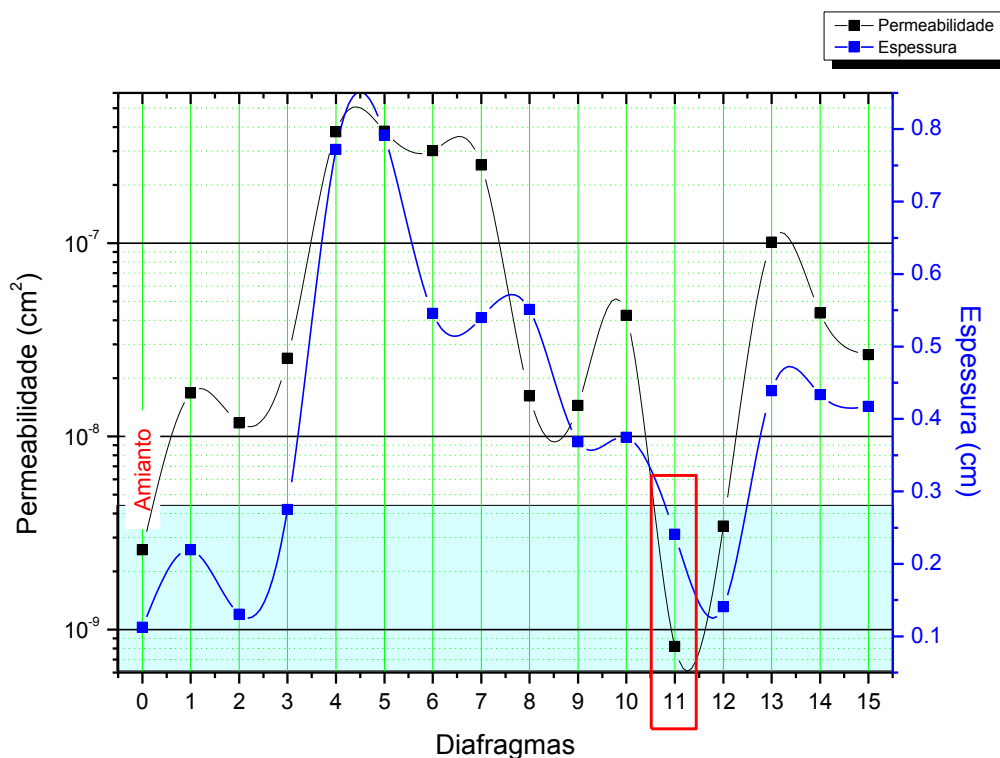


Figura 34 - Gráfico Permeabilidade e Espessura dos separadores poliméricos.

4.5 Análise dos resultados eletrolíticos

Foram realizados 15 ensaios com períodos de tempo de 8 horas de operação para todos os diafragmas desenvolvidos (denominados aqui como SP – Separador Polimérico). As coletas de licores de célula foram feitas a cada meia hora de forma pontual e total (acumulativa). Cada eletrólise foi realizada em condições idênticas a realizada no material de referência o amianto.

O tempo de duração de cada ensaio foi de 8 horas com intensidade de corrente média entre 6,4 e 6,6A. Foram aferidas por titulometria as concentrações de soda (a cada meia hora e no final do processo) e clorato e cloreto de sódio ao final de cada eletrólise. Cada diafragma apresentou vazões de salmoura distintas, porém procurou-se manter um mesmo nível hidrostático para cada um dos ensaios.

No Anexo 1 encontra-se o gráfico de concentração de soda e as respectivas tabelas de eletrólise para cada um dos 15 diafragmas desenvolvidos.

É perceptível em cada uma das curvas um comportamento ascendente do teor de soda até aproximadamente 1 hora de ensaio, ponto este onde se inicia um declínio da concentração, provavelmente atribuído a uma tendência de acomodação das fibras no próprio diafragma. Após este período de instabilidade térmica, em torno de 3 horas de ensaio, inicia-se novamente a ascensão da concentração de soda no licor de célula e uma consequente estabilização em torno de 5 a 6 horas de ensaio.

Na Tabela 9, encontram-se todos os dados extraídos dos ensaios eletrolíticos do diafragma de referência e dos desenvolvidos.

Tabela 9 - Dados de eletrólise dos diafragmas desenvolvidos e do amianto.

DIAFRAGMA	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	Massa (g)	Massa Teórica (g)	NaOH (g/L)	E.C.	E.E.	NaClO ₃
Amianto	3,87	6,60	35,80	78,80	79,56	45,43	26,30	0,297
SP1	3,93	6,44	49,64	76,86	13,60	64,58	36,86	0,047
SP2*	3,71	6,51	53,68	77,70	17,60	69,09	41,75	0,042
SP3	4,54	6,58	56,19	78,60	19,40	71,49	35,31	0,051
SP4	4,07	6,49	44,11	77,45	20,48	56,94	31,36	0,083
SP5	4,04	6,46	53,17	77,16	16,84	68,90	38,25	0,049
SP6	4,41	6,57	49,19	78,39	21,76	62,76	31,91	0,052
SP7	4,18	6,46	46,84	77,15	22,08	60,72	32,51	0,081
SP8	5,04	6,60	53,42	78,76	22,56	67,83	30,16	0,051
SP9	4,07	6,47	50,78	77,24	17,36	65,74	36,21	0,058
SP10	4,62	6,65	52,85	79,40	18,88	66,56	32,26	0,059
SP11	3,90	6,49	71,93	77,48	15,76	92,84	53,30	0,048
SP12*	4,11	6,62	68,61	79,05	31,44	86,79	47,28	0,049
SP13	4,02	6,56	45,70	78,30	23,52	58,36	32,48	0,059
SP14	4,18	6,44	75,69	76,89	14,80	98,44	52,73	0,049
SP15	4,52	6,58	51,94	78,51	19,60	66,16	32,82	0,053

* Apresentaram inviabilidade para serem produzidas

Não se conseguiu valores significativos de concentração de soda, embora alguns diafragmas possuam permeabilidade bem próxima ao amianto, ainda se faz necessário otimizar a composição dos mesmos.

Após as eletrólises dos 15 diafragmas, pode-se analisar os teores de NaOH e clorato na Figura 45. As concentrações de NaOH de cada um dos diafragmas desenvolvidos foram bem inferiores ao referência (amianto) em torno de 1/3. As concentrações de clorato foram obtidas com teores inferiores ao amianto, isso atribui-se a baixa concentração de NaOH dos diafragmas estudados. Embora os resultados da grande parte dos separadores se mostraram semelhantes, se destacam 2 diafragmas que apresentaram menor concentração de clorato: SP1, e SP11.

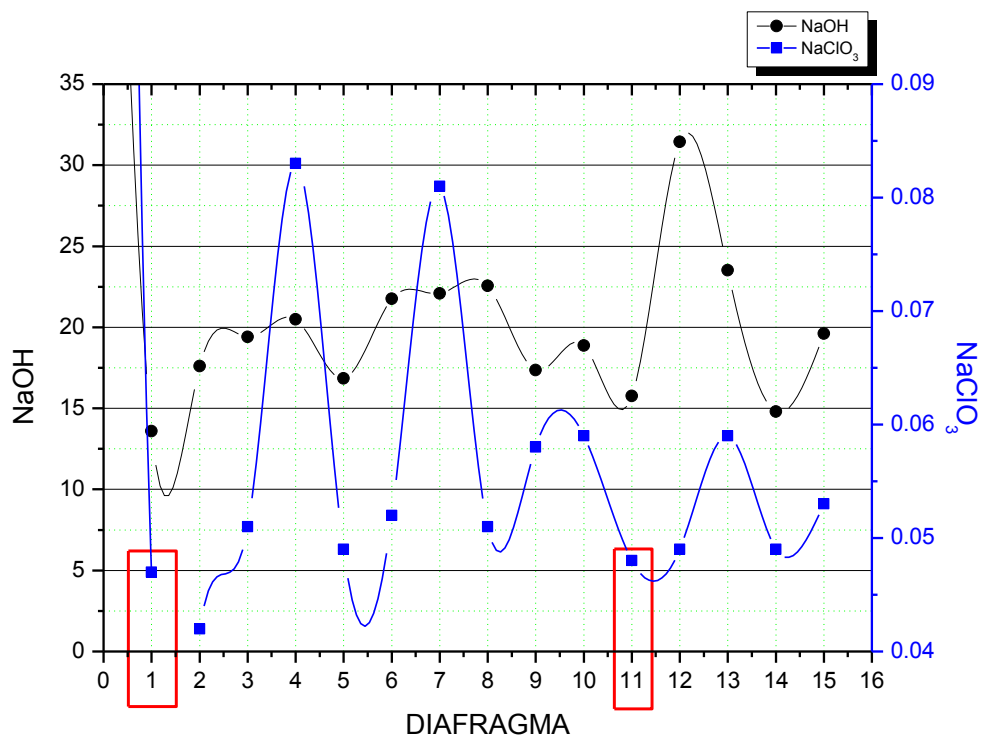


Figura 35 - Análise de concentração de NaOH e Clorato

No entanto, no que diz respeito as eficiências, pode-se observar que os diafragmas SP11 e SP14 apresentaram maior eficiência de corrente (superior a 90%). A Figura 36 apresenta o gráfico das eficiências de corrente e energia.

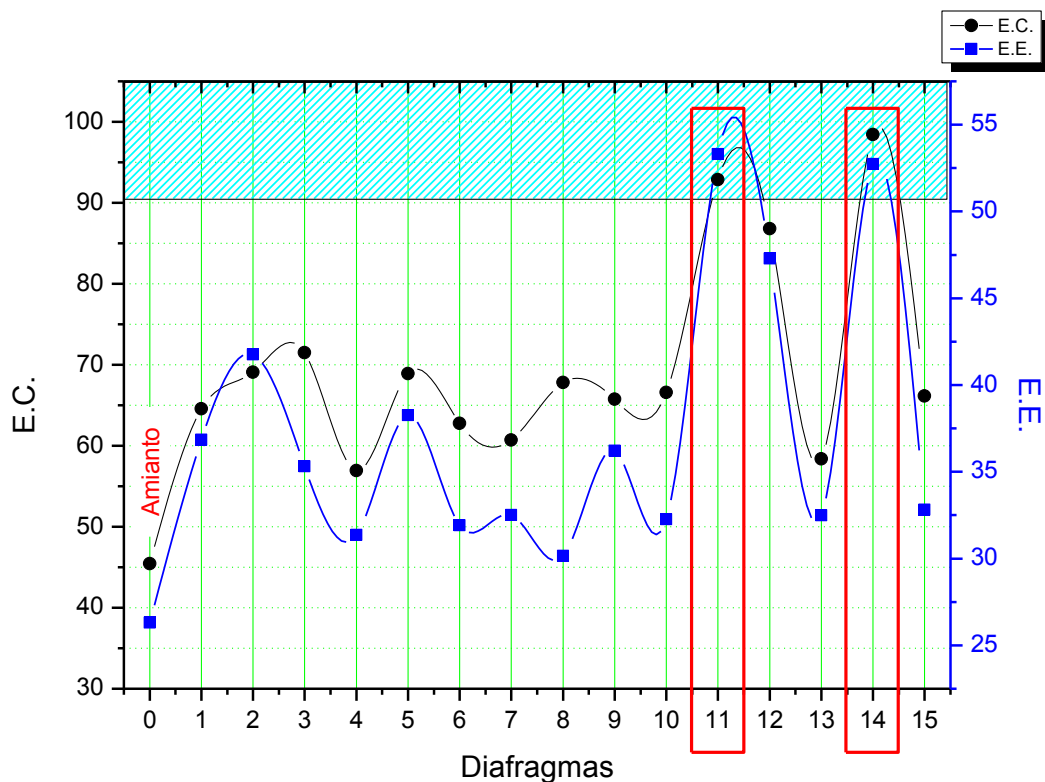


Figura 36 - Gráfico das eficiência de corrente e energia

Quanto ao aspecto energético, pode-se observar dois fatores como a tensão média de célula e a eficiência de energia (Figura 37). Dois separadores estudados apresentaram tensão média inferior a 4V: o SP1 e o SP11, isto é, apresentaram tensões próximas ao do amianto (3,87V). Da mesma forma, dois separadores apresentaram eficiência de energia superiores a do amianto (26,30%): SP11 e o SP14. Sendo assim, o único diafragma desenvolvido que obteve melhores resultados nestes dois parâmetros é o SP1, o mesmo se encontra assinalado na Figura 37 e abrange as duas faixas hachuradas no gráfico.

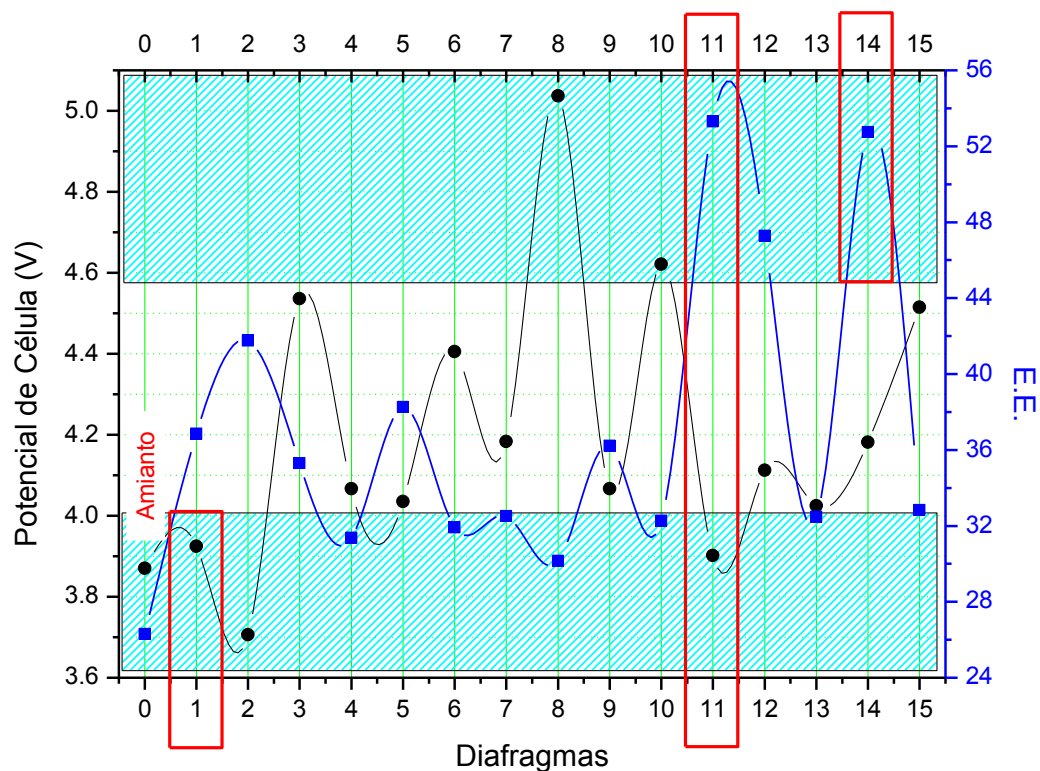


Figura 37 - Gráfico da Tensão de célula versus eficiência de energia

Dentre todos os parâmetros e propriedades estudadas entre os 15 diafragmas pode-se confirmar que o Separador Polimérico SP11, é o que possui melhores especificações e que possibilitam seu uso como substituinte do diafragma de amianto.

Além de atender boa parte das especificações de processo comparados ao amianto, como resistência química, e tratar-se de um material comercialmente difundido, o uso destes separadores poliméricos se destacam pois não há nenhuma necessidade de mudança tecnológica, pois todo o estudo baseou-se em replicar as condições industriais em laboratório, a fim de que um *scale-up* fosse mais eficiente, facilitando assim seus testes industrialmente.

6 CONCLUSÃO

✓ O aperfeiçoamento dos sistemas de deposição/dopagem, do permeâmetro e do condutímetro, foram realizadas com sucesso e permitiram caracterizar o diafragma desenvolvido e possibilitou a escolha de um separador polimérico adequado para o teste de bancada;

✓ A otimização das células eletrolíticas foi feita também com êxito e permitiu o desenvolvimento e caracterização dos diafragmas formados, bem como simulou situações semelhantes ao âmbito industrial;

✓ Não somente o desenvolvimento dos equipamentos, mas a validação de cada um e a definição de metodologia consistiram numa etapa fundamental nesta pesquisa, pois a formação e respectiva caracterização do diafragma devem corresponder às necessidades do processo;

✓ As caracterizações realizadas nos diafragmas de amianto modificado foram de grande importância para estabelecer um padrão comparativo para os novos diafragmas desenvolvidos;

✓ A seleção e respectiva caracterização dos materiais que constituíram os novos diafragmas permitiu associar as propriedades individuais de cada material com sua aplicação, onde todos atenderam as especificações necessárias devido ao ambiente extremamente agressivo do processo;

✓ Partindo de um planejamento experimental de misturas pode-se avaliar qual composição de diafragma favoreceu os melhores resultados nos parâmetros da eletrólise.

✓ Observou-se a necessidade de “dopar” os diafragmas formados com argila atapulgita o que conferiu melhor permeabilidade ao produto.

✓ Todos os diafragmas foram submetidos à eletrólise e não se observou nenhum tipo de desagregação. Em termos de processo houve a concentração de NaOH, com baixos teores, porém com excelentes eficiências de energia e corrente.

✓ Os diafragmas desenvolvidos apresentaram excelentes resultados quanto à permeabilidade e condutividade quando comparados ao de amianto. No entanto, os percentuais de soda foram mínimos comparados ao padrão.

✓ Dentre todos os parâmetros e propriedades estudados nos 15 diafragmas, pode-se concluir que o Separador Polimérico SP11, é o que possui melhores especificações e que possibilitam seu uso como substituinte do diafragma de amianto.

✓ Os resultados quanto ao desenvolvimento destes diafragmas tem se mostrado promissores. No entanto, suas propriedades podem ser otimizadas para que sua aplicação em escala industrial se torne mais eficiente.

✓ Dentre todos os parâmetros e propriedades estudados nos 15 diafragmas, pode-se concluir que o Separador Polimérico SP11, é o que possui melhores especificações e que possibilitam seu uso como substituinte do diafragma de amianto.

✓ Os resultados quanto ao desenvolvimento destes diafragmas tem se mostrado promissores. No entanto, suas propriedades podem ser otimizadas para que sua aplicação em escala industrial. A principal vantagem de utilizar estes separadores no lugar do amianto é que não há nenhuma necessidade de mudança tecnológica, pois todo o estudo baseou-se em replicar as condições industriais em laboratório, a fim de que um *scale-up* fosse mais eficiente.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

✓ Realizar eletrólises em períodos maiores que 8 horas com o SP11 a fim de avaliar seu desempenho em condições mais próximas ao industrial.

✓ Aplicar em escala industrial as melhores composições de separadores poliméricos desenvolvidos, avaliando *in loco* cada resposta abordada neste trabalho.

✓ Avaliar economicamente estes separadores e sua relação custo/benefício diante do produto obtido.

✓ Estudar outros diferentes tipos de argilas e óxidos que possam ser inseridos na etapa de dopagem melhorando permeabilidade, condutividade, teor de NaOH, cloratos e cloretos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICLOR. Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados. 2015. Disponível em <<http://www.abiclor.com.br>>.

AHMED, S., FOLLER, P. A new diaphragm for the chlor-alkali industry, **The Electrochemical Society Interface**, p. 34-39, 2003.

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

ALMEIDA FILHO, E.M.A., VILAR, E.O.; FEITOZA A. Physical-chemical characterization and statistical modeling applied in a Chlor-Alkali diaphragm-cell process. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, p. 491-498, 2011.

ANDRADE, M.H.S. **Estudo e Otimização da Fluidodinâmica do Anólito de Celas de Cloro-Soda com Tecnologia de Diafragma**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos, Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande- Paraíba.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BASTOS, J. B. V. **Avaliação de Mecanismos de Incentivo à Cogeração de Energia a partir do Bagaço da Cana de Açúcar em uma Indústria Química Brasileira de Soda-Cloro**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro – Rio de Janeiro.

BERWANGER, A.L.S. **Produção e caracterização de biopolímero sintetizado por *Sphingomonas capsulata***. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, Rio Grande do Sul.

BOWSER, J.J., GORE, W.L. Synthetic diaphragm for chlorine cells, **Modern Chlor-Alkali Technology**, Vol.2, Edited by C.Jackson, 1983.

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. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro – Rio de Janeiro.

CHOR, M., LI, W., A Permeability Measurement System for Tissue Engineering Scaffolds, **Journal Of Measurement Science And Technology**, v. 18, p. 208-216, 2007.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pêrsio de Souza and SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova** . v.30, n.5, p. 1282-1294, 2007.

CORNELL, J. A. Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data, **John Wiley and Sons**, New York, 2002.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n.1, p.1-13, 2003.

CURREY, J.E., MCLARTY, C.S., PORTER, D.H. **Electrolytic cell with reduced inter-electrode gap**, United States Patent 4628596, 1986.

DARLEY, H. C. H. e GRAY, G. R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Houston : Gulf Publishing Company, p.643,1988.

DE NORA, Industrie De Nora S.A. 2015. Tecnologia de Diafragma. Disponível em <<http://www.denora.com.br>>.

DILMORE C.R., MALONEY, B.A. **Diaphragm for use in chlor-alkali cells**, United States Patent 5188712, 1993.

DILMORE JR, C.R., SNODGRASS, J.O. **Method of preparing a diaphragm for use in Chlor-alkali cells**, United States Patent 5612089, 1997.

DUBOIS, D.W., MALONEY, B.A. **Method of preparing a diaphragm for an electrolytic cell**, United States Patent 6299939, 2001.

EUROCHLOR. 2015. The diaphragm cell process. Disponível em <<http://www.eurochlor.org>>.

FLORKIEWICZ T., CURIIN, L.C., Polyramix Diaphragm: A Commercial Reality. In T.C. Wellington (ed.). **Modem Chlor-Alkali Technology**. v.5, Elsevier Applied Science, London, 1992. p.209.

FLORKIEWICZ, T.F. ,**Long-Life Diaphragm Cell**. Modem Chlor-Alkali Technology, Vol. 7,Society of Chemical Industry, London, #121, p. 171 ,1998.

FOGELMAN, **Expandable Electrodes**, United States Patent 3674676, 1972.

FOLLER, P.C. DUBOIS, D.W, HUTCHINS J., PPG's Tephram Diaphragm: The Adaptable Non-Asbestos Diaphragm. In S. Sealy (ed.), **Modem Chlor-Alkali Technology**, v. 7, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.1998. p. 163.

GRUBER, K.A.; NEWSOME, B.T.; MOSKO, J.T.; STOY, W.S. The stability of attapulgite in aqueous chemical systems. In: International Congress On Environmental Geotechnics. Rotterdam, Netherlands, , 1996. p.515-519.

GUIMARÃES B.A., GLÓRIA, A.M.S., FERNANDES, E., O Setor de Soda-Cloro no Brasil e no Mundo, **BNDES Setorial**, n. 29, p. 279-320, Rio de Janeiro, 2009.

HADEN JUNIOR, W.L.; SCHWINT, I.A. Attapulgite its properties and applications. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, 1967. p.59-69.

JARDIN JÚNIOR, R. N. **Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização**. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, USP, São Paulo- SãoPaulo.

KADIJA, I.V. **Diaphragms for use in the electrolysis of alkali metal chlorides**, United States Patent 4278524, 1981.

KADIJA, I.V., JUSTICE, D.D. **Reticulate electrode for electrolytic cells**, United States Patent 4548693, 1985.

LEROUGE, S.; GUIGNOT, C.; TABRIZIAN, M.; FERRIER, D.; YAGOUBI, N.; YAHIA, L.H. Plasma-based steriization: effect on surface and buik properties, and hydroiytic stability of reprocessed polyurethane electrophysiology catheters. **Journal of Biomedical Materiais Research**, v.52, p.774-782, 2000.

MISTRY, B. **Handbook of Spectroscopic Data: Chemistry**, Oxford Book Company, Jaipur, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; Runger, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**, LTC, Rio de Janeiro, 2003.

O'BRIEN, T. F., BOMMARAJU, T. V., HINE F., **Handbook of chlor-alkali technology**, Springer Science+Business Media, Inc. New York, 2005.

OLIVEIRA, M.E.R., VILARINHO, A.C.G , LEITE, C.M.S., SOARES, M.F.R., SILVA, M.L.G. Attapulgate Clay: Effects of the Organophilization with Cationic Surfactant, In: 8Th International Congress of Pharmaceutical Sciences (CIFARP), Ribeirão Preto, SP, 2011.

OLIVEIRA, D. N. S; NEVES, G. A.; BEZERRA, U. T.; CHAVES, A. C. ; LIRA, B. S. Emprego do Método de Delineamento de Misturas para Otimização da Resistência Mecânica do Cimento Portland. In: 20º CBECIMAT, Joinville-SC, 2012.

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**, v.2, Edited by C. Jackson. Ellis Horwood Limited, 1983.

RODOLFO JR, A., NUNES, L.R., ORMANJI, W. **Tecnologia de PVC**, 2ª Edição, Revista e Ampliada, Proeditores Associados Ltda., São Paulo, 2006.

SCLIAR, C. **Amianto: Mineral Mágico ou Maldito?** Ecologia Humana e Disputa Político-Econômica. Belo Horizonte: CDI., 1998.

SHREVE, R.N; BRINK JR., J. **Indústria de processos químicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Guanabara Koogan, 5a edição, 1994.

SCHUSSLER, H.W. **Diaphragm for electrolytic cell**, United States Patent 7329332, 2008.

SCHUSSLER, H.W., BUSH, D.R., LONG, C.R.. **Method of Operating a Diaphragm Electrolytic Cell**, United States Patent 2011/0278177 A1, 2011.

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Ocorrência brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorsquita – atapulgita – sepiolita). **Cerâmica**, 30, 179, p. 319-336, 1984.

TSAI S.P., BENEZRA L. L., HORVAT L. R., HAZZARD J.P. **Dimensionally stable asbestos-polytetrafluoroethylene diaphragms for chloralkali electrolytic cells**. Diamond Shamrock, United States Patent 4444640, 1984.

VAN ZEE, J., WHITE, R.E., Simple Models for Diaphragm-Type Chlorine/Caustic Cells/ II. Effect of Acid Anolyte on Steady-State Caustic Yield. **Journal Electrochemistry Society**, n.3, v. 133, p. 508-515, 1986.

VIANA, K. M. S., VILAR, E. O., LIRA, H. L., MÉLO, 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 -REMAP**, v. 3, p. 12-19, 2008.

VIANA, K.M.S. **Diafragmas de PEUAPM para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro-soda**. 2009. 112f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos, Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande- Paraíba.

ANEXOS

ANEXO 1. ELETRÓLISES DOS 15 DIAFRAGMAS DESENVOLVIDOS

SP1

Tabela 10 - Ensaio eletrolítico com SP1

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP1	0,42	1	4,02	6,50	13,10	11,2	4,70	9,70	48,49	27,02
	1,12	2	4,00	6,48	14,50	12,8	14,34	19,34	74,12	41,50
	1,88	3	3,95	6,53	14,60	13,6	25,57	29,24	87,45	49,59
	2,61	4	3,90	6,43	15,20	13,6	35,50	38,39	92,47	53,11
	3,31	5	3,90	6,45	15,40	13,6	45,02	48,13	93,52	53,72
	3,985	6	3,90	6,40	16,10	13,60	54,20	57,31	94,56	54,31
	4,585	7	3,90	6,48	16,60	13,60	62,36	67,70	92,11	52,90
	5,11	8	3,83	6,23	16,80	13,60	69,50	74,39	93,43	54,64
	5,11	8	3,93	6,44	N	13,60	69,50	76,86	90,41	51,60

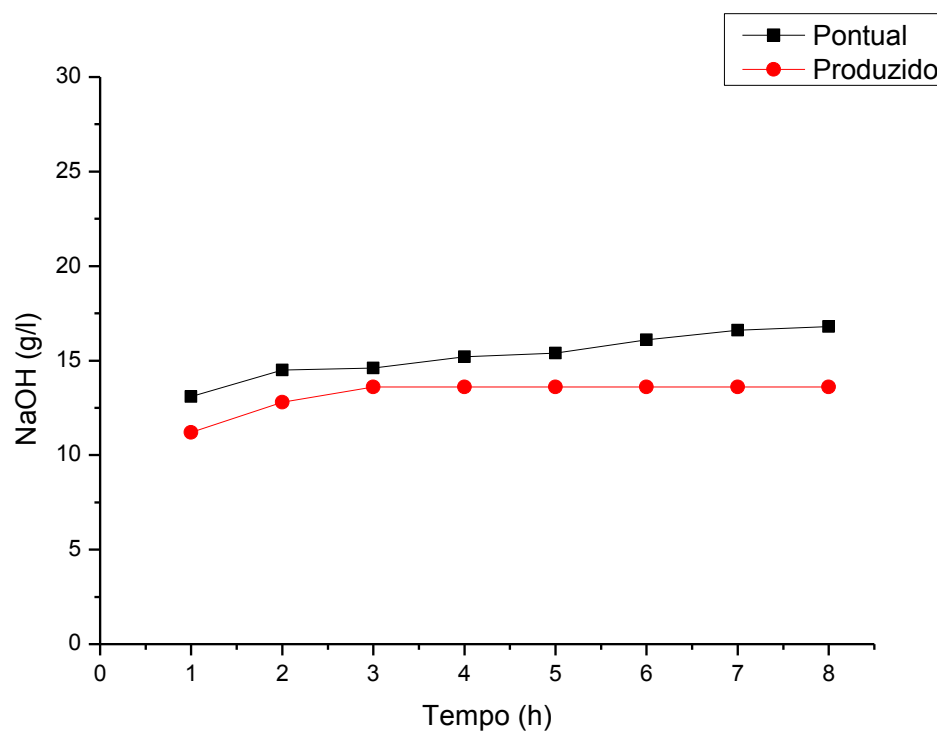


Figura 38 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP1

SP2

Tabela 11 - Ensaio eletrolítico com SP2

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP2	0,38	1	3,94	6,50	16,80	12,0	4,56	9,70	47,00	26,72
	0,96	2	3,83	6,56	16,80	15,2	14,59	19,58	74,52	43,58
	1,54	3	3,74	6,60	16,80	16,8	25,87	29,55	87,55	52,44
	2,1	4	3,66	6,47	16,80	16,8	35,28	38,63	91,34	55,90
	2,6	5	3,62	6,43	19,20	16,0	41,60	47,98	86,70	53,65
	3,13	6	3,62	6,46	16,80	17,60	55,09	57,85	95,23	58,92
	3,74	7	3,62	6,52	17,52	17,60	65,82	68,12	96,63	59,79
	4,27	8	3,62	6,52	17,44	17,60	75,15	77,85	96,54	59,73
	4,27	8	3,71	6,51	N	17,60	75,15	77,70	96,72	58,46

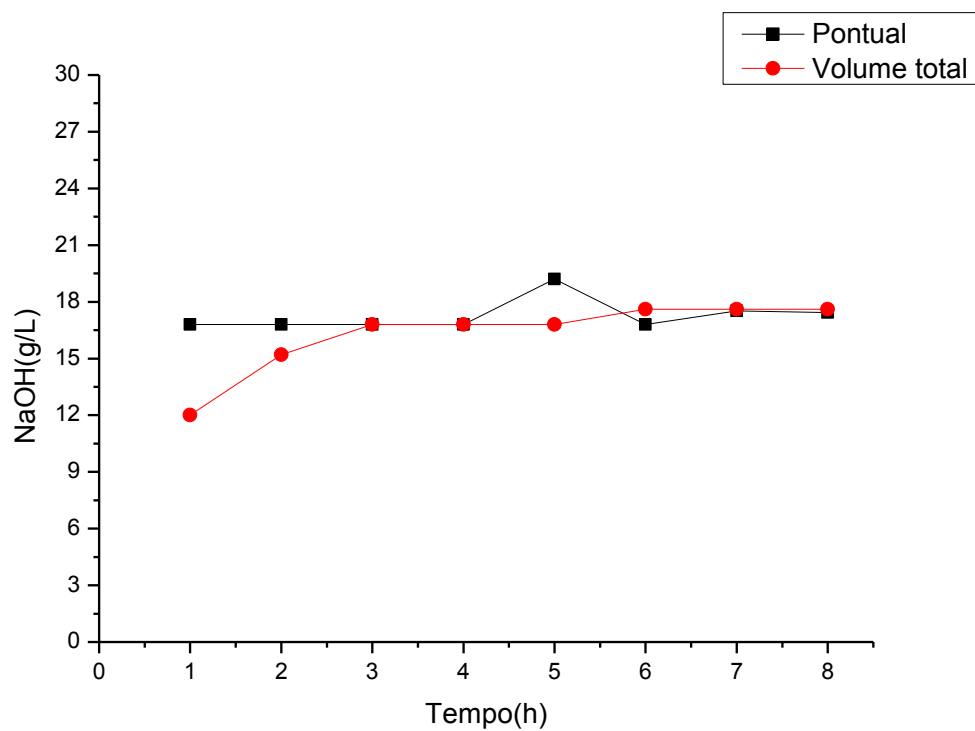


Figura 39 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP2

SP3

Tabela 12 - Ensaio eletrolítico com SP3

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP3	0,34	0,5	4,78	6,56	8,00	3,5	1,20	4,90	24,45	11,46
	0,525	1	4,81	6,60	19,68	7,8	4,07	9,85	41,36	19,26
	0,75	1,5	4,68	6,43	22,48	12,4	9,30	14,40	64,61	30,92
	1,01	2	4,64	6,43	18,56	14,0	14,14	19,19	73,67	35,57
	1,33	2,5	4,62	6,48	16,88	14,8	19,68	24,18	81,41	39,47
	1,62	3	4,60	6,55	17,12	15,4	25,01	29,33	85,29	41,53
	1,9	3,5	4,56	6,66	17,76	16,5	31,31	34,79	90,00	44,21
	2,15	4	4,54	6,74	19,68	16,0	34,40	40,24	85,49	42,18
	2,42	4,5	4,52	6,82	21,44	17,3	41,82	45,80	91,30	45,24
	2,64	5	4,42	6,59	21,76	17,1	45,20	49,18	91,90	46,58
	2,86	5,5	4,42	6,54	21,84	18,1	51,71	53,69	96,32	48,81
	3,09	6	4,42	6,56	22,40	17,52	54,14	58,74	92,16	46,70
	3,34	6,5	4,41	6,58	23,20	18,96	63,33	63,83	99,20	50,39
	3,57	7	4,39	6,58	22,00	18,00	64,26	68,74	93,48	47,70
	3,8	7,5	4,38	6,60	22,08	17,92	68,10	73,88	92,17	47,14
4,055	8	4,38	6,61	21,36	19,44	78,83	78,92	99,88	51,08	
4,055	8	4,54	6,58	N	19,40	78,67	78,60	100,08	49,43	

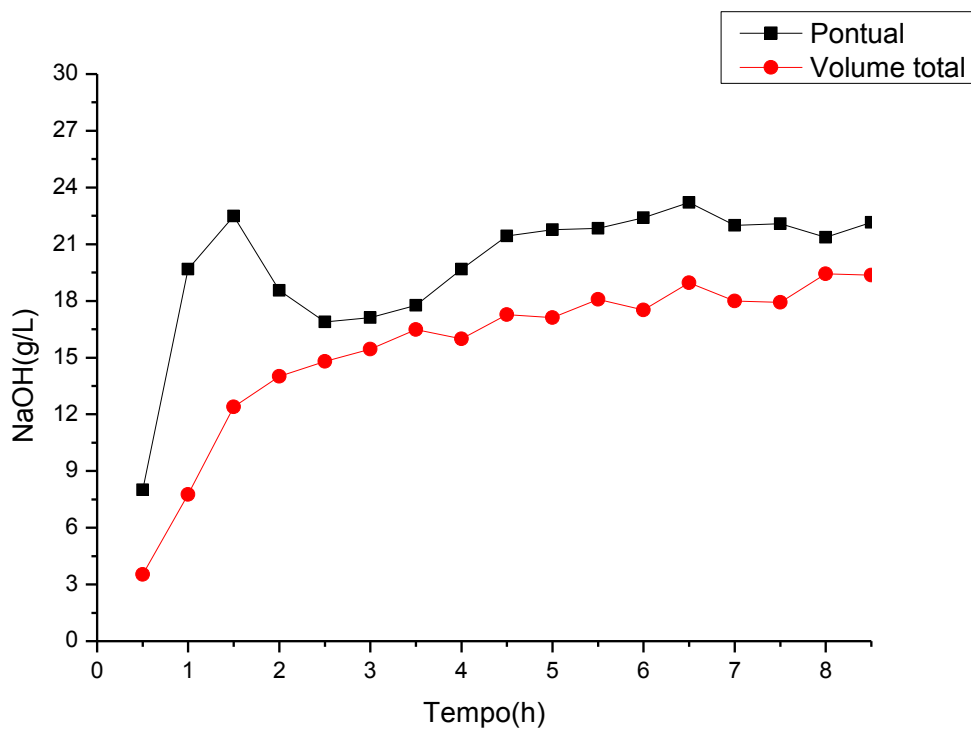


Figura 40 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP3

SP4

Tabela 13 - Ensaio eletrolítico com SP4

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP4	0,09	0,5	4,58	6,33	6,64	4,8	0,43	4,72	9,15	4,47
	0,31	1	4,45	6,45	13,68	8,8	2,73	9,63	28,34	14,26
	0,5	1,5	4,41	6,60	17,12	11,4	5,68	14,78	38,44	19,53
	0,7	2	4,27	6,48	20,64	14,2	9,97	19,34	51,53	27,03
	0,875	2,5	4,20	6,41	21,20	15,4	13,51	23,92	56,49	30,13
	1,1	3	4,00	6,54	22,64	16,6	18,22	29,28	62,21	34,84
	1,34	3,5	3,98	6,57	20,16	17,9	24,01	34,32	69,97	39,38
	1,5	4	3,96	6,54	20,72	17,5	26,28	39,04	67,31	38,07
	1,71	4,5	3,91	6,48	23,28	18,7	32,01	43,52	73,55	42,14
	1,87	5	3,91	6,47	22,88	19,4	36,20	48,28	74,98	42,96
	2,02	5,5	3,91	6,37	22,24	19,3	38,95	52,29	74,48	42,67
	2,195	6	3,90	6,40	23,04	19,92	43,72	57,31	76,29	43,82
	2,415	6,5	3,90	6,41	21,92	19,68	47,53	62,19	76,43	43,90
	2,605	7	3,90	6,69	21,36	20,48	53,35	69,89	76,33	43,84
	2,805	7,5	3,90	6,53	22,16	20,32	57,00	73,10	77,98	44,79
3,015	8	3,89	6,52	21,92	20,40	61,51	77,85	79,01	45,50	
3,015	8	4,07	6,49	-	20,48	61,75	77,45	79,72	43,91	

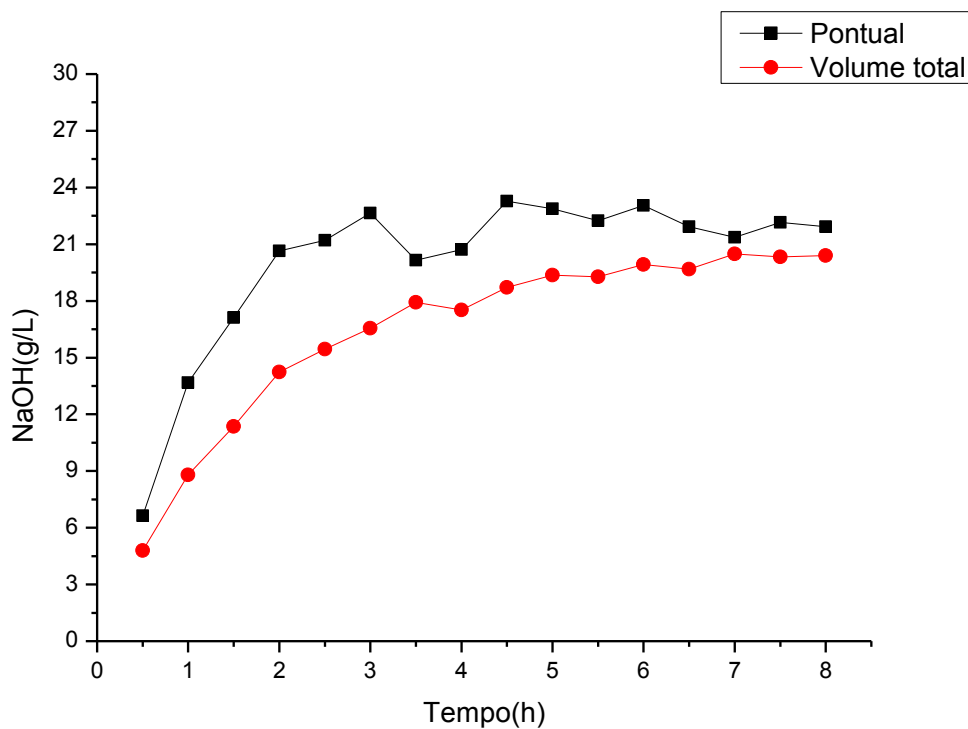


Figura 41- Curva de concentração de soda versus tempo para o SP4

SP5

Tabela 14 - Ensaio eletrolítico com SP5

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP5	0,38	0,5	4,25	6,47	7,60	3,9	1,49	4,83	30,85	16,26
	0,66	1	4,11	6,35	12,88	6,7	4,44	9,48	46,80	25,51
	0,95	1,5	4,09	6,35	16,64	9,8	9,27	14,22	65,22	35,72
	1,2	2	4,05	6,57	17,12	11,2	13,44	19,61	68,53	37,90
	1,49	2,5	4,04	6,48	17,04	12,1	18,00	24,18	74,44	41,28
	1,82	3	4,02	6,61	16,16	13,4	24,32	29,60	82,16	45,78
	2,04	3,5	4,01	6,54	16,64	14,1	28,72	34,16	84,08	46,97
	2,29	4	3,98	6,44	17,20	13,5	30,96	38,45	80,53	45,32
	2,58	4,5	3,98	6,46	17,76	14,3	36,95	43,39	85,15	47,93
	2,79	5	3,98	6,45	17,92	14,4	40,18	48,13	83,47	46,98
	3,14	5,5	3,98	6,48	18,56	15,1	47,48	53,19	89,25	50,23
	3,4	6	4,00	6,46	18,56	15,12	51,41	57,85	88,87	49,76
	3,66	6,5	4,01	6,45	18,64	15,76	57,68	62,57	92,18	51,49
	3,9	7	4,01	6,45	18,40	15,76	61,46	67,39	91,21	50,95
	4,24	7,5	4,02	6,43	18,72	15,84	67,16	71,98	93,31	51,99
	4,42	8	4,03	6,41	18,72	16,16	71,43	76,54	93,33	51,87
4,42	8	4,04	6,46		16,84	74,43	77,16	96,46	53,55	

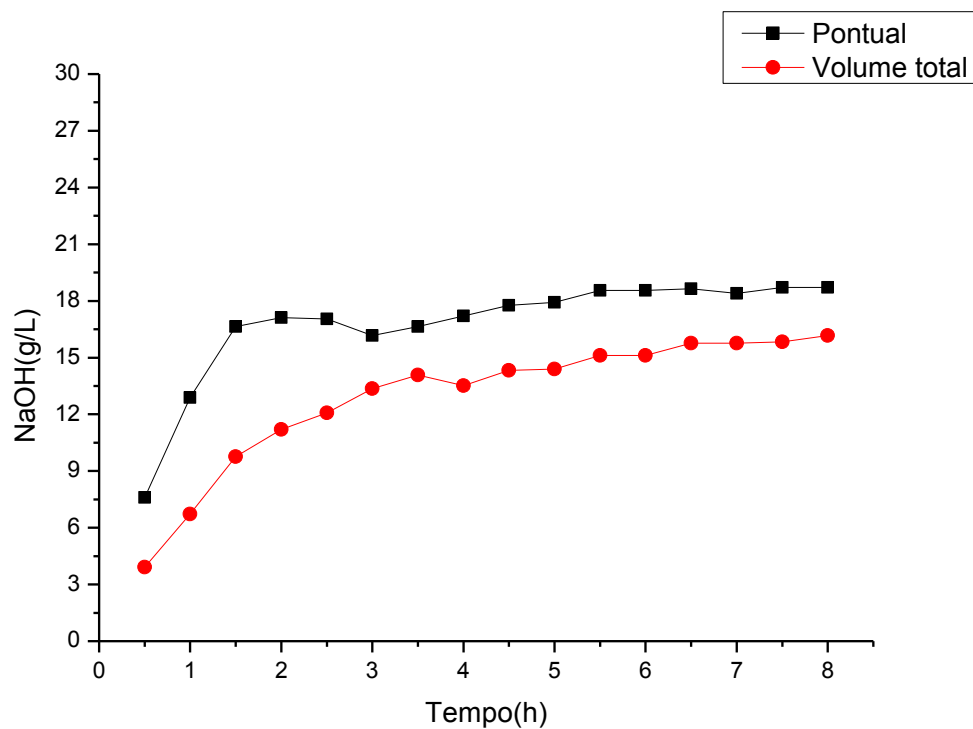


Figura 42 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP5

SP6

Tabela 15 - Ensaio eletrolítico com SP6

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP6	0,21	0,5	4,85	6,46	10,08	5,9	1,24	4,82	25,79	11,91
	0,41	1	4,81	6,44	15,76	10,0	4,10	9,61	42,66	19,86
	0,7	1,5	4,67	6,51	18,88	12,5	8,74	14,57	59,94	28,75
	0,81	2	4,64	6,56	20,16	13,9	11,28	19,58	57,58	27,80
	1,1	2,5	4,54	6,56	23,28	15,9	17,51	24,48	71,54	35,30
	1,21	3	4,51	6,54	24,00	17,9	21,68	29,28	74,05	36,78
	1,4	3,5	4,44	6,44	24,48	18,2	25,42	33,64	75,57	38,13
	1,6	4	4,40	6,49	24,56	19,2	30,72	38,75	79,29	40,36
	1,81	4,5	4,34	6,44	24,56	19,4	35,19	43,25	81,35	41,99
	1,96	5	4,31	6,71	24,88	20,7	40,61	50,07	81,10	42,15
	2,16	5,5	4,29	6,87	24,64	20,88	45,10	56,39	79,97	41,76
	2,36	6	4,15	6,56	25,60	20,72	48,90	58,74	83,24	44,93
	2,575	6,5	4,14	6,60	25,44	21,60	55,62	64,03	86,87	47,00
	2,785	7	4,14	6,59	25,84	21,68	60,38	68,85	87,70	47,45
	2,995	7,5	4,13	6,59	25,20	21,44	64,21	73,77	87,05	47,21
3,165	8	4,13	6,68	25,12	21,76	68,87	79,76	86,35	46,83	
3,165	8	4,41	6,57		21,76	68,87	78,39	87,86	44,67	

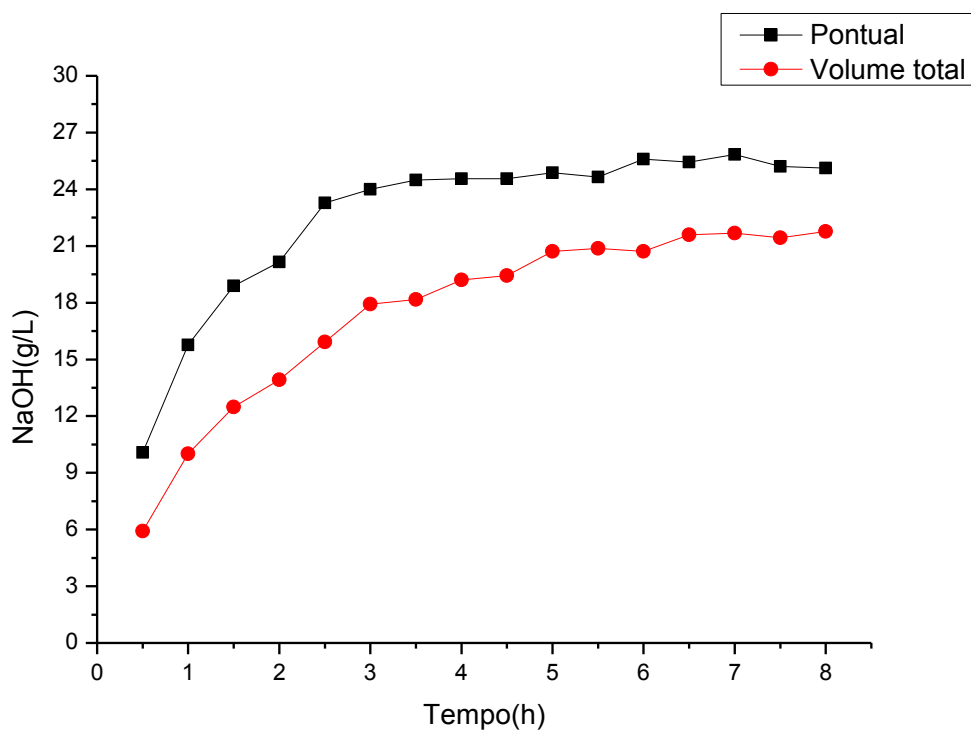


Figura 43 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP6

SP7

Tabela 16 - Ensaio eletrolítico com SP7

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP7	0,15	0,5	5,55	6,46	-	5,9	0,89	4,82	18,42	7,43
	0,34	1	4,77	4,52	15,28	10,4	3,54	6,75	52,42	24,61
	0,48	1,5	4,55	6,69	19,20	12,3	5,91	14,98	39,48	19,44
	0,69	2	4,41	6,71	24,16	15,9	10,98	20,03	54,84	27,86
	0,85	2,5	4,23	6,43	26,16	17,6	14,96	23,99	62,35	33,02
	1,03	3	4,21	6,60	26,40	19,4	20,02	29,55	67,76	36,05
	1,24	3,5	4,13	6,71	25,52	20,3	25,20	35,05	71,89	38,99
	1,45	4	4,08	6,59	26,24	21,3	30,86	39,34	78,43	43,06
	1,6	4,5	4,06	6,64	25,20	21,8	34,82	44,60	78,07	43,07
	1,82	5	4,04	6,65	24,32	21,4	38,88	49,63	78,34	43,43
	2,03	5,5	3,89	6,64	24,24	21,8	44,17	54,51	81,04	46,67
	2,24	6	3,74	6,38	23,92	22,00	49,28	57,13	86,26	51,66
	2,4	6,5	3,79	6,46	22,00	22,08	52,99	62,67	84,56	49,98
	2,65	7	3,84	6,63	21,84	22,08	58,51	69,27	84,47	49,28
	2,82	7,5	3,83	6,65	21,60	21,76	61,36	74,44	82,43	48,21
2,97	8	3,82	6,62	23,44	22,08	65,58	79,04	82,96	48,65	
2,97	8	4,18	6,46		22,1	65,58	77,15	85,00	45,51	

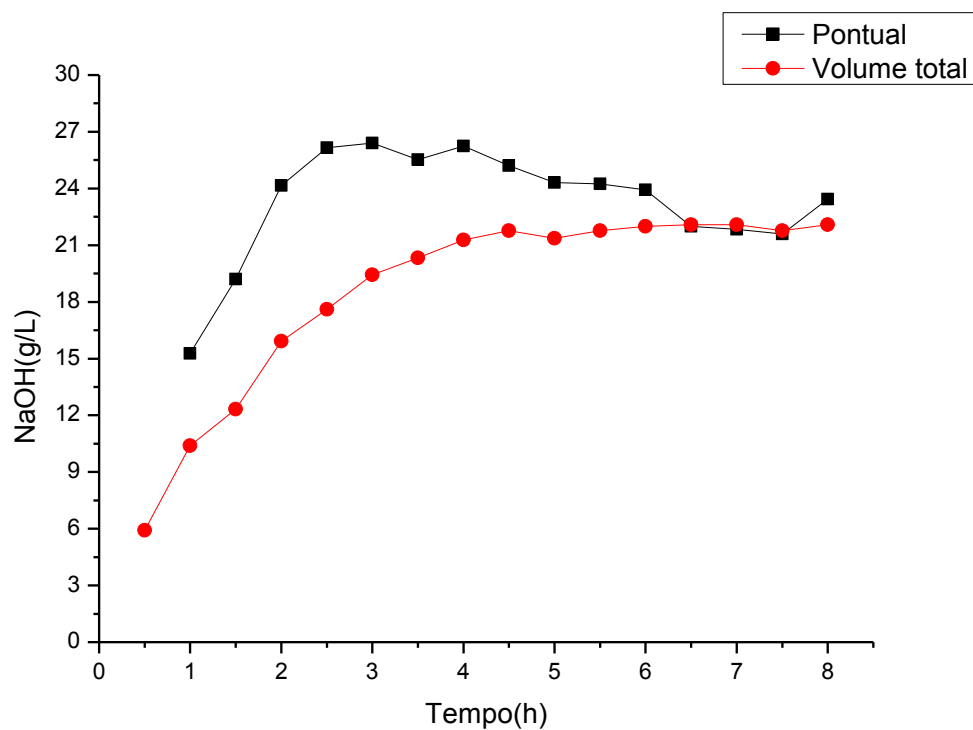


Figura 44 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP7

SP8

Tabela 17 - Ensaio eletrolítico com SP8

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP8	0,06	0,5	5,11	6,54	12,88	6,6	0,40	4,88	8,16	3,58
	0,15	1	5,14	6,51	22,48	15,4	2,30	9,72	23,71	10,33
	0,32	1,5	5,10	6,39	26,16	20,7	6,63	14,31	46,35	20,36
	0,58	2	5,16	6,58	20,72	22,6	13,08	19,64	66,62	28,92
	0,88	2,5	5,12	6,57	16,80	20,9	18,37	24,51	74,95	32,79
	1,18	3	5,07	6,57	16,40	20,0	23,60	29,42	80,23	35,44
	1,48	3,5	5,05	6,63	17,92	19,4	28,65	34,63	82,73	36,70
	1,69	4	5,03	6,68	19,52	19,7	33,26	39,88	83,40	37,14
	1,93	4,5	5,00	6,63	21,44	19,8	38,29	44,53	85,99	38,52
	2,13	5	4,99	6,64	22,56	19,8	42,09	49,55	84,94	38,13
	2,32	5,5	4,98	6,65	23,44	20,0	46,40	54,59	85,00	38,23
	2,57	6	4,98	6,64	24,40	20,64	53,04	59,46	89,21	40,13
	2,73	6,5	4,97	6,62	24,08	20,32	55,47	64,22	86,38	38,93
	2,96	7	4,97	6,66	24,40	21,44	63,46	69,58	91,21	41,11
	3,17	7,5	4,96	6,63	23,20	19,84	62,89	74,21	84,74	38,27
3,315	8	4,96	6,60	24,00	20,88	69,22	78,80	87,83	39,67	
3,315	8	5,04	6,60		22,56	74,79	78,76	94,96	42,23	

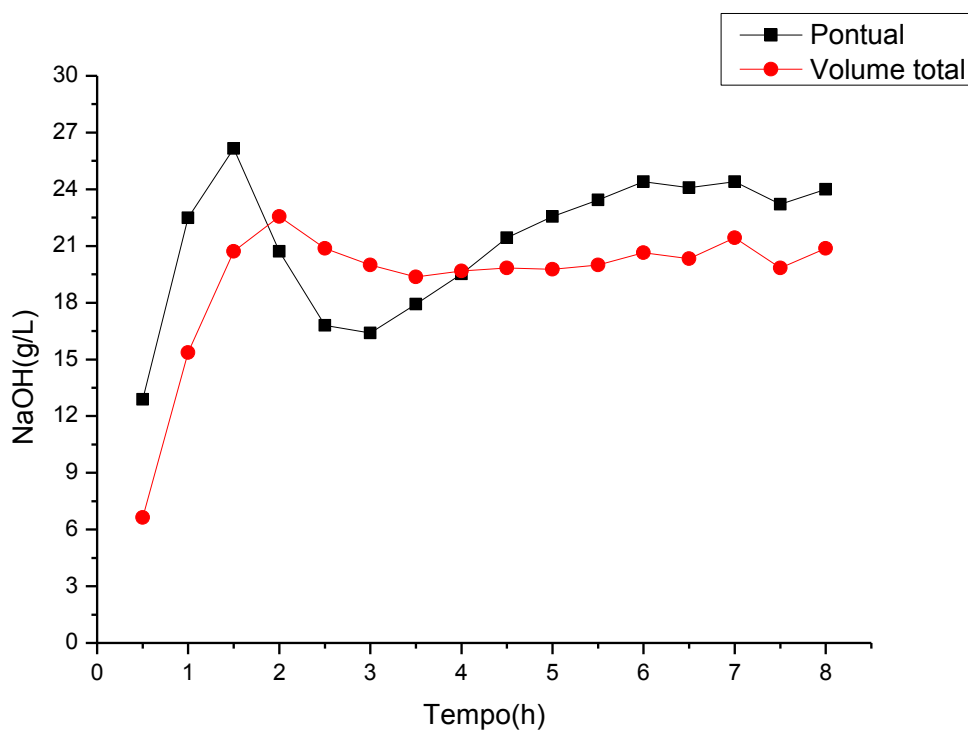


Figura 45 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP8

SP9

Tabela 18 - Ensaio eletrolítico com SP9

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP9	0,06	0,5	4,26	6,37	6,08	3,6	0,22	4,75	4,54	2,39
	0,35	1	4,26	6,38	16,00	12,3	4,31	9,52	45,28	23,81
	0,65	1,5	4,24	6,52	14,96	14,2	9,26	14,60	63,41	33,50
	1,02	2	4,19	6,66	11,60	13,6	13,87	19,88	69,78	37,30
	1,24	2,5	4,13	6,62	13,84	14,2	17,66	24,70	71,49	38,77
	1,52	3	4,09	6,62	14,08	13,7	20,79	29,64	70,15	38,42
	1,835	3,5	4,02	6,51	15,92	14,1	25,84	34,01	75,98	42,33
	2,095	4	4,02	6,53	16,16	14,9	31,17	38,98	79,96	44,56
	2,375	4,5	4,04	6,59	17,36	14,6	34,77	44,26	78,56	43,56
	2,665	5	4,00	6,49	18,72	15,0	40,08	48,43	82,76	46,35
	2,895	5,5	3,97	6,40	19,68	15,3	44,24	52,54	84,20	47,51
	3,135	6	3,94	6,35	19,84	16,08	50,41	56,86	88,65	50,40
	3,395	6,5	3,92	6,22	20,24	15,92	54,05	60,34	89,57	51,18
	3,615	7	3,94	6,28	19,68	15,92	57,55	65,61	87,72	49,87
	3,855	7,5	4,00	6,44	20,40	16,56	63,84	72,09	88,56	49,59
4,095	8	4,04	6,53	21,36	16,64	68,14	77,97	87,40	48,46	
4,095	8	4,07	6,47		17,36	71,09	77,24	92,03	50,70	

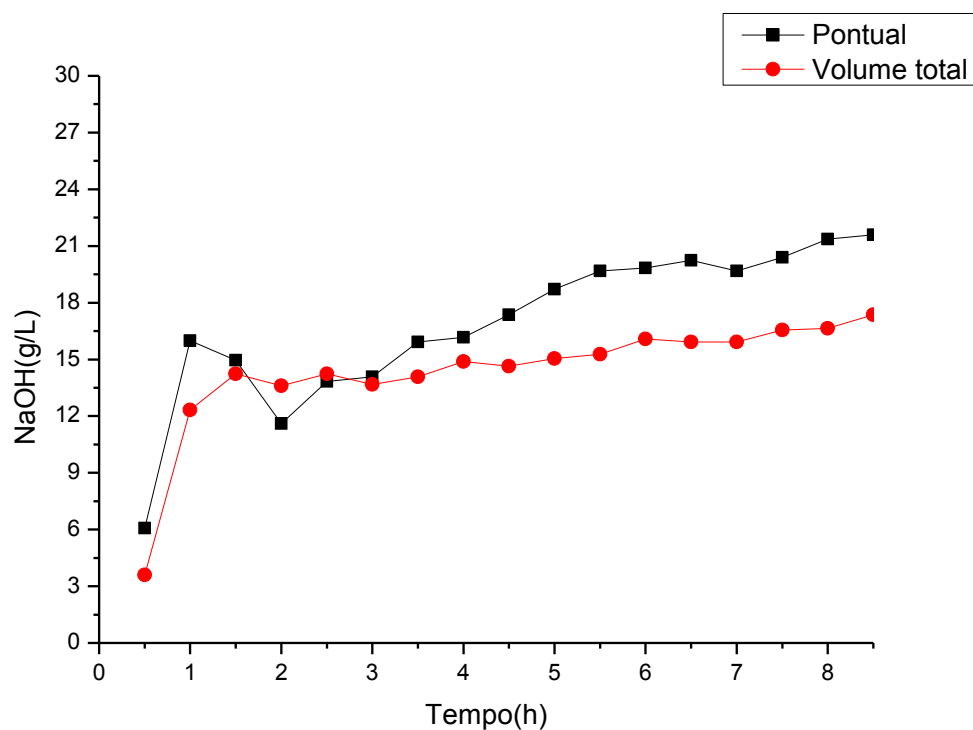


Figura 46 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP9

SP10

Tabela 19 - Ensaio eletrolítico com SP10

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP10	0,122	0,5	5,00	6,56	14,80	12,6	1,54	4,90	31,50	14,11
	0,37	1	4,91	6,37	17,12	15,2	5,62	9,51	59,16	26,99
	0,8	1,5	4,88	6,44	10,64	14,3	11,46	14,42	79,46	36,47
	1,17	2	4,69	6,51	12,40	14,3	16,75	19,43	86,22	41,18
	1,49	2,5	4,67	6,64	16,32	14,3	21,34	24,78	86,12	41,31
	1,69	3	4,59	6,47	18,32	14,3	24,20	28,97	83,54	40,77
	1,91	3,5	4,58	6,69	20,32	15,4	29,49	34,95	84,39	41,27
	2,16	4	4,58	6,79	21,44	15,4	33,35	40,54	82,27	40,24
	2,354	4,5	4,58	6,88	22,16	16,3	38,42	46,21	83,14	40,66
	2,594	5	4,57	6,89	23,84	16,4	42,54	51,42	82,74	40,55
	2,824	5,5	4,56	6,91	22,56	17,0	47,90	56,72	84,44	41,48
	3,024	6	4,56	6,91	22,40	17,68	53,46	61,88	86,40	42,44
	3,274	6,5	4,51	6,75	23,20	18,88	61,81	65,48	94,40	46,88
	3,474	7	4,44	6,56	22,80	18,88	65,59	68,54	95,70	48,28
	3,699	7,5	4,41	6,51	22,80	18,88	69,84	72,87	95,84	48,68
3,919	8	4,41	6,52	22,64	18,80	73,68	77,85	94,64	48,07	
3,919	8	4,62	6,65		18,88	73,99	79,40	93,19	45,17	

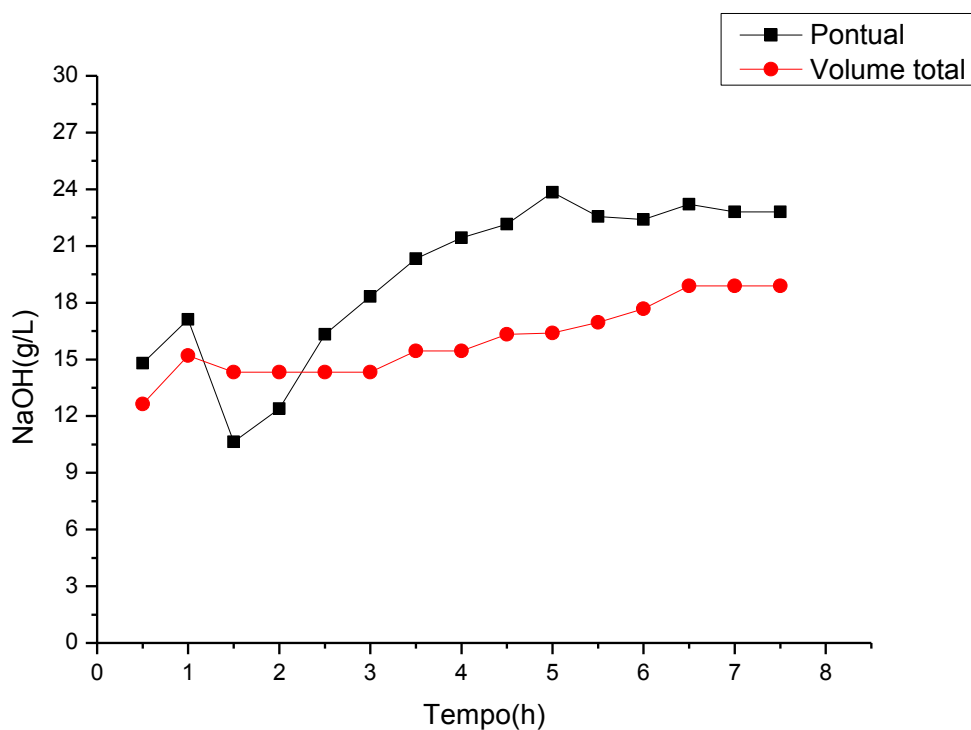


Figura 47 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP10

SP11

Tabela 20 - Ensaio eletrolítico com SP11

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP11	0,3	1	4,30	6,50	18,56	12,88	3,86	9,70	39,83	20,75
	0,57	1,5	4,20	6,60	17,60	15,68	8,94	14,78	60,49	32,26
	0,9	2	4,10	6,50	13,56	15,76	14,18	19,40	73,10	39,94
	1,33	2,5	4,00	6,60	10,32	14,56	19,36	24,63	78,63	44,04
	1,84	3	4,00	6,60	6,80	13,44	24,73	29,55	83,68	46,86
	2,425	3,5	3,87	6,60	6,64	12,32	29,88	34,48	86,66	50,16
	2,955	4	3,83	6,54	7,52	11,60	34,28	39,04	87,79	51,35
	3,435	4,5	3,83	6,56	9,52	11,60	39,85	44,06	90,44	52,89
	3,87	5	3,80	6,53	9,36	10,64	41,18	48,73	84,50	49,81
	4,29	5,5	3,80	6,44	8,88	10,72	45,99	52,86	86,99	51,28
	4,78	6	3,76	6,36	10,32	10,72	51,24	56,95	89,97	53,60
	5,14	6,5	3,73	6,30	10,88	10,72	55,10	61,12	90,15	54,14
	5,57	7	3,79	6,44	10,72	10,96	61,05	67,28	90,73	53,63
	5,99	7,5	3,76	6,38	10,64	10,80	64,69	71,42	90,58	53,97
	6,39	8	3,75	6,39	10,16	10,80	69,01	76,30	90,45	54,03
6,39	8	3,90	6,49		15,76	100,71	77,48	129,97	74,63	

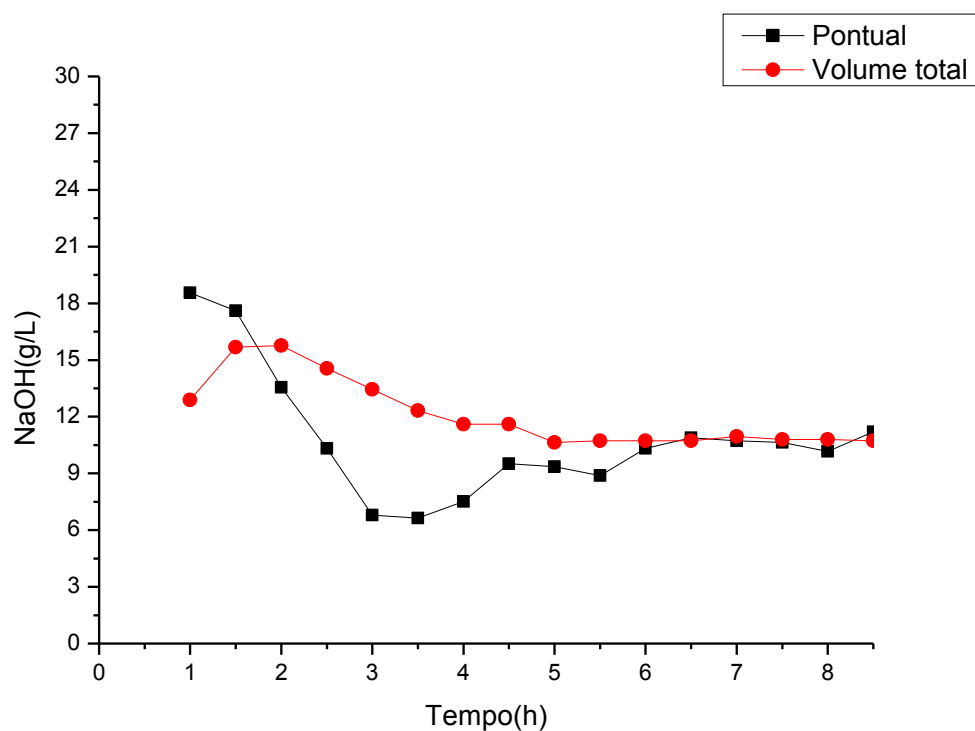


Figura 48 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP11

SP12

Tabela 21 - Ensaio eletrolítico com SP12

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP12	0,065	0,5	4,51	6,54	12,72	6,96	0,45	4,88	9,27	4,60
	0,135	1	4,35	6,60	25,60	14,56	1,97	9,85	19,95	10,28
	0,215	1,5	4,31	6,65	33,60	21,20	4,56	14,89	30,62	15,91
	0,29	2	4,22	6,62	38,32	26,48	7,68	19,76	38,86	20,63
	0,435	2,5	4,19	6,63	39,52	30,48	13,26	24,74	53,60	28,65
	0,635	3	4,16	6,66	34,24	31,04	19,71	29,82	66,10	35,59
	0,875	3,5	4,14	6,72	27,20	31,44	27,51	35,10	78,37	42,40
	1,135	4	4,08	6,62	22,64	29,68	33,69	39,52	85,24	46,80
	1,385	4,5	4,06	6,67	19,60	27,68	38,34	44,80	85,58	47,22
	1,665	5	4,00	6,57	19,44	26,80	44,62	49,03	91,01	50,97
	1,895	5,5	4,00	6,61	20,00	25,84	48,97	54,26	90,25	50,54
	2,165	6	3,99	6,67	20,40	24,88	53,87	59,73	90,18	50,63
	2,385	6,5	3,98	6,67	21,12	25,12	59,91	64,71	92,59	52,11
	2,675	7	3,97	6,67	21,60	24,40	65,27	69,68	93,66	52,85
	2,825	7,5	3,92	6,53	22,24	24,56	69,38	73,10	94,92	54,24
	3,055	8	3,91	6,50	22,40	24,64	75,28	77,61	96,99	55,57
3,055	8	4,11	6,62		31,44	96,05	79,05	121,50	66,19	

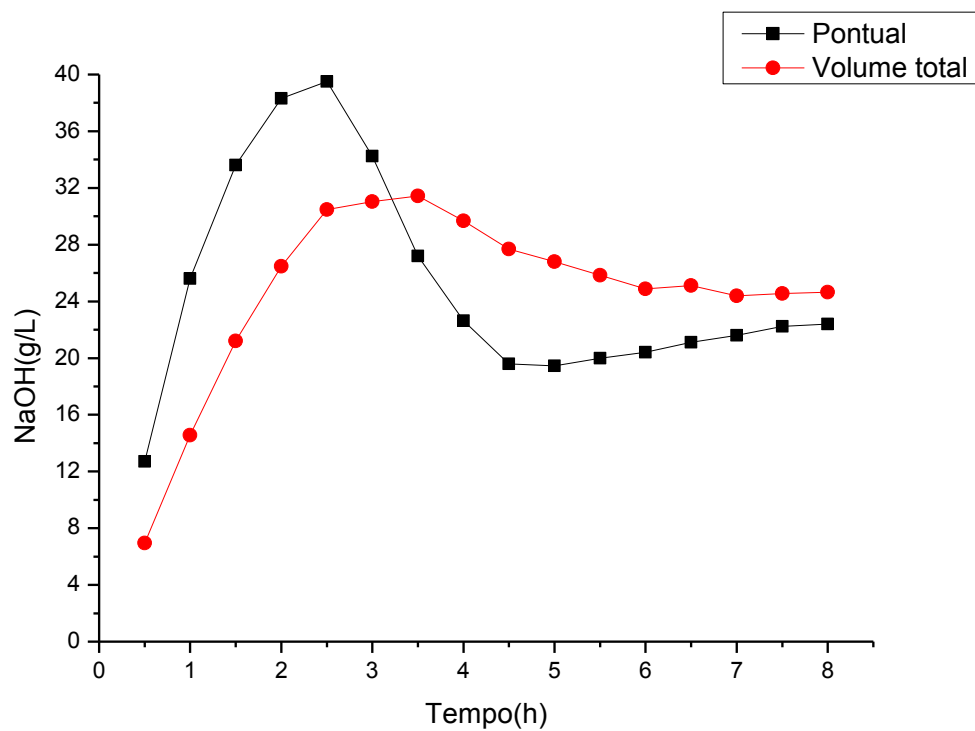


Figura 49 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP12

SP13

Tabela 22 - Ensaio eletrolítico com SP13

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP13	0,105	0,5	4,56	6,15	7,20	4,64	0,49	4,59	10,62	5,22
	0,245	1	4,37	6,58	13,20	8,00	1,96	9,82	19,96	10,24
	0,42	1,5	4,22	6,52	19,04	12,64	5,31	14,59	36,40	19,32
	0,675	2	4,11	6,55	22,16	15,60	10,53	19,55	53,86	29,39
	0,8	2,5	4,06	6,53	24,56	17,92	14,34	24,37	58,84	32,50
	0,94	3	4,03	6,50	22,08	19,12	17,97	29,10	61,75	34,37
	1,15	3,5	3,99	6,58	26,48	20,24	23,28	34,35	67,77	38,05
	1,35	4	3,97	6,51	27,60	20,72	27,97	38,86	71,97	40,66
	1,5	4,5	3,95	6,52	26,08	21,20	31,80	43,79	72,62	41,18
	1,72	5	3,93	6,56	26,64	22,72	39,08	48,95	79,83	45,56
	1,9	5,5	3,92	6,61	25,44	22,80	43,32	54,22	79,90	45,71
	2,11	6	3,90	6,65	27,52	22,88	48,28	59,51	81,13	46,66
	2,28	6,5	3,88	6,68	26,48	23,20	52,90	64,76	81,69	47,22
	2,48	7	3,86	6,70	26,64	23,52	58,33	69,95	83,39	48,39
	2,52	7,5	3,85	6,66	26,24	23,12	58,26	74,55	78,15	45,53
	2,72	8	3,85	6,66	26,40	23,20	63,10	79,52	79,36	46,23
2,72	8	4,02	6,56		23,52	63,97	78,30	81,70	45,47	

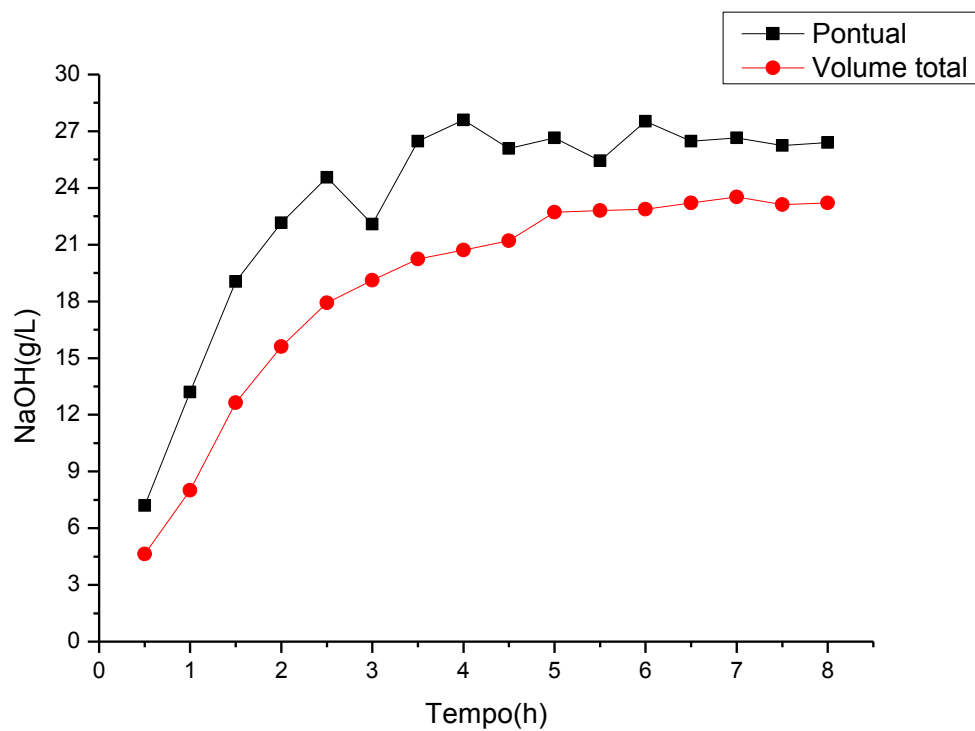


Figura 50 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP13

SP14

Tabela 23 - Ensaio eletrolítico com SP14

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP14	0,19	0,5	4,33	6,43	12,80	6,32	1,20	4,80	25,03	12,95
	0,41	1	4,32	6,45	18,32	12,00	4,92	9,63	51,11	26,50
	0,72	1,5	4,31	6,39	16,24	14,72	10,60	14,31	74,09	38,50
	1,1	2	4,39	6,52	12,40	14,80	16,28	19,46	83,65	42,68
	1,89	2,5	4,08	6,52	4,40	13,04	24,65	24,33	101,31	55,62
	2,39	3	4,18	6,33	7,84	11,28	26,96	28,34	95,12	50,97
	3,14	3,5	4,16	6,46	7,60	10,32	32,40	33,75	96,03	51,71
	3,92	4	4,14	6,57	8,08	9,60	37,63	39,22	95,94	51,91
	4,31	4,5	4,14	6,45	10,48	8,80	37,93	43,32	87,55	47,37
	4,735	5	4,14	6,40	12,08	9,52	45,08	47,76	94,38	51,07
	5,135	5,5	4,13	6,43	11,60	9,44	48,47	52,78	91,84	49,81
	5,545	6	4,12	6,47	11,60	10,32	57,22	57,94	98,77	53,70
	5,955	6,5	4,12	6,45	12,00	10,64	63,36	62,57	101,26	55,05
	6,345	7	4,12	6,40	12,08	10,08	63,96	66,86	95,65	52,01
	6,785	7,5	4,11	6,41	11,36	10,16	68,94	71,75	96,07	52,36
	7,16	8	4,11	6,36	11,28	10,08	72,17	75,94	95,04	51,80
7,16	8	4,18	6,44		14,80	105,97	76,89	137,81	73,83	

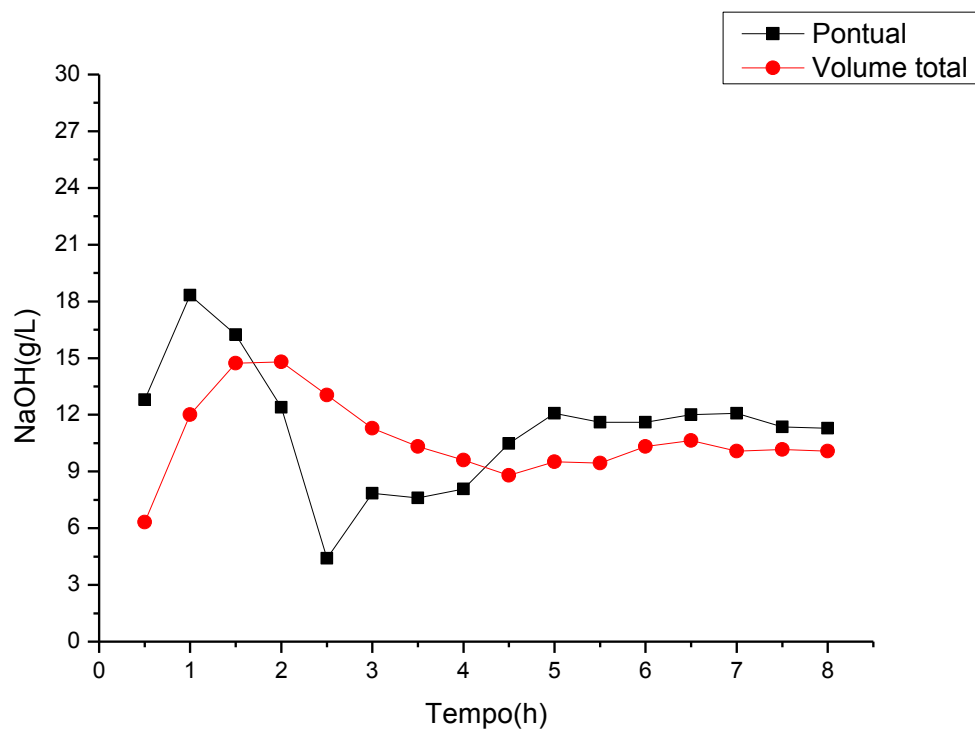


Figura 51 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP14

SP15

Tabela 24 - Ensaio eletrolítico com SP15

Descrição: Diafragma	Volume (l)	Tempo de operação (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	[NaOH] pontual (g/l)	[NaOH] (g/l)	Massa Produzida (g)	Massa Teórica (g)	Eficiência de Corrente	Eficiência de Energia
SP15	0,11	0,5	4,85	6,53	12,64	6,16	0,65	4,87	13,27	6,13
	0,24	1	4,86	6,52	21,12	13,68	3,28	9,73	33,74	15,55
	0,46	1,5	4,79	6,44	23,60	18,08	8,32	14,42	57,69	26,98
	0,74	2	4,75	6,51	18,16	18,24	13,50	19,43	69,46	32,76
	1,09	2,5	4,70	6,57	15,28	17,84	19,45	24,51	79,32	37,81
	1,41	3	4,70	6,78	15,84	16,96	23,91	30,36	78,77	37,54
	1,72	3,5	4,54	6,58	18,32	16,24	27,93	34,37	81,27	40,10
	1,94	4	4,46	6,63	19,76	16,64	32,28	39,58	81,56	40,96
	2,16	4,5	4,40	6,66	20,80	17,12	36,98	44,73	82,67	42,09
	2,42	5	4,34	6,55	21,84	18,24	44,14	48,88	90,31	46,61
	2,61	5,5	4,33	6,54	22,08	18,16	47,40	53,69	88,29	45,67
	2,84	6	4,31	6,55	23,36	18,24	51,80	58,66	88,32	45,90
	3,05	6,5	4,31	6,59	22,48	18,40	56,12	63,93	87,78	45,62
	3,27	7	4,30	6,59	22,96	19,12	62,52	68,85	90,81	47,31
	3,48	7,5	4,30	6,57	22,72	19,28	67,09	73,54	91,23	47,53
	3,71	8	4,30	6,59	23,68	19,60	72,72	78,68	92,41	48,14
3,71	8	4,52	6,58		19,60	72,72	78,51	92,63	45,95	

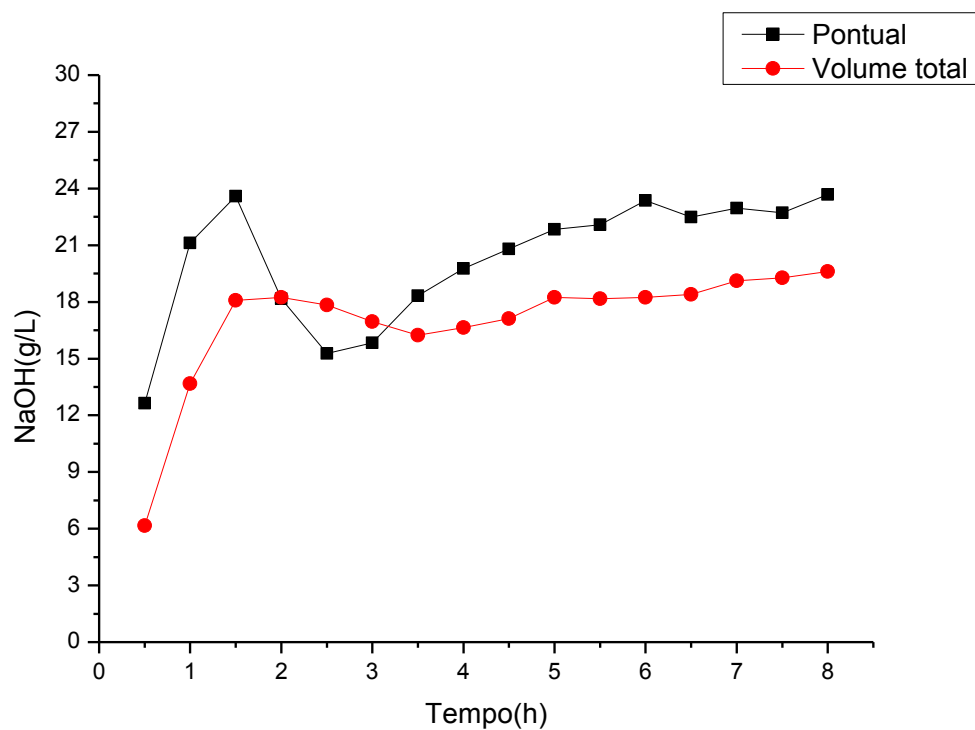


Figura 52 - Curva de concentração de soda versus tempo para o SP15

ANEXO 2. PLANILHA COM TODOS OS RESULTADOS DOS PARÂMETROS PARA OS 15 DIAFRAGMAS

DIAFRAGMA	PE 1/8	PE 1/4	PELP	MF05	MF50	Espessura (cm)	Permeabilidade	Nmac	NaClO3	NaOH(g/L)	R <6,06	Volume (l)	Tempo (h)	Tensão Média (V)	Corrente Média (A)	Massa (g)	Massa Teórica (g)	E.C.	E.E.	NaCl esperado N-eletrolizado	NaCl (g/l)	Divergência NaCl
SP1	15%	15%	40%	5%	25%	0,219	1,68E-08	1,08	0,047	13,60	3,5	3,65	8	3,93	6,44	49,64	76,86	64,58	36,86	244,1	238,33	-2%
SP2	15%	15%	5%	35%	30%	0,130	1,18E-08	1,09	0,042	17,60	2,4	3,05	8	3,71	6,51	53,68	77,70	69,09	41,75	238,3	235,72	-1%
SP3	15%	15%	40%	25%	5%	0,275	2,54E-08	1,14	0,051	19,40	2,6	2,90	8	4,54	6,58	56,19	78,60	71,49	35,31	235,7	235,55	0%
SP4	15%	70%	5%	5%	5%	0,772	3,77E-07	1,04	0,083	20,48	4,1	2,15	8	4,07	6,49	44,11	77,45	56,94	31,36	234,1	218,25	-7%
SP5	70%	15%	5%	5%	5%	0,791	3,79E-07	1,03	0,049	16,84	2,9	3,16	8	4,04	6,46	53,17	77,16	68,90	38,25	239,4	237,05	-1%
SP6	15%	35%	40%	5%	5%	0,546	3,01E-07	1,05	0,052	21,76	2,4	2,26	8	4,41	6,57	49,19	78,39	62,76	31,91	232,2	223,04	-4%
SP7	35%	15%	40%	5%	5%	0,540	2,53E-07	1,06	0,081	22,08	3,7	2,12	8	4,18	6,46	46,84	77,15	60,72	32,51	231,7	225,51	-3%
SP8	15%	15%	30%	35%	5%	0,551	1,62E-08	1,31	0,051	22,56	2,3	2,37	8	5,04	6,60	53,42	78,76	67,83	30,16	231,0	228,93	-1%
SP9	15%	40%	5%	35%	5%	0,368	1,45E-08	1,21	0,058	17,36	3,3	2,93	8	4,07	6,47	50,78	77,24	65,74	36,21	238,6	230,67	-3%
SP10	40%	15%	5%	35%	5%	0,375	4,23E-08	1,27	0,059	18,88	3,1	2,80	8	4,62	6,65	52,85	79,40	66,56	32,26	236,4	232,45	-2%
SP11	15%	15%	30%	5%	35%	0,241	8,18E-10	1,10	0,048	15,76	3,0	4,56	8	3,90	6,49	71,93	77,48	92,84	53,30	241,0	233,79	-3%
SP12	15%	15%	5%	30%	35%	0,141	3,43E-09	1,09	0,049	31,44	1,6	2,18	8	4,11	6,62	68,61	79,05	86,79	47,28	218,1	230,07	6%
SP13	15%	40%	5%	5%	35%	0,439	1,01E-07	1,12	0,059	23,52	2,5	1,94	8	4,02	6,56	45,70	78,30	58,36	32,48	229,6	221,94	-3%
SP14	40%	15%	5%	5%	35%	0,433	4,34E-08	1,10	0,049	14,80	3,3	5,11	8	4,18	6,44	75,69	76,89	98,44	52,73	242,4	229,84	-5%
SP15	24%	24%	19%	17%	17%	0,417	2,64E-08	1,16	0,053	19,60	2,7	2,65	8	4,52	6,58	51,94	78,51	66,16	32,82	235,4	225,59	-4%

