UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

DIAFRAGMAS DE PEUAPM PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE CLORO-SODA

Kaline Melo de Souto Viana

Campina Grande - PB
Fevereiro de 2009

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Kaline Melo de Souto Viana e aprovada pela banca examinadora em 06 de fevereiro de 2009.

DIAFRAGMAS DE PEUAPM PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE CLORO-SODA

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento e Tecnologia de Materiais

Aluna: Kaline Melo de Souto Viana

Orientadores: Eudésio Oliveira Vilar, D.SC. – UAEQ/UFCG
Tomás Jéferson Alves de Melo, D.SC. – UAEMa/UFCG
Hélio de Lucena Lira, D.SC. – UAEMa/UFCG

Campina Grande - PB
Fevereiro de 2009

Diafragmas de PEUAPM para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro-soda

Kaline Melo de Souto Viana

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Processos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos.

ORIENTADOR: Eudésio Oliveira Vilar, D.SC. – UAEQ/UFCG

Tomás Jéferson Alves de Melo, D.SC. – UAEMa/UFCG

Hélio de Lucena Lira, D.SC. – UAEMa/UFCG

Campina Grande – PB

Fevereiro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V614d
2009 Viana, Kaline Melo Souto

Diafragmas de PEUAPM para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro-soda / Kaline Melo Souto Viana.- Campina Grande, 2009.

112 f.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar; Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira; Prof. Dr. Tomás Jéferson Alves de Melo.

1. Diafragma 2. PEUAPM 3. Cloro-Soda I. Título.

CDU – 66.087(043)

Diafragmas de PEUAPM para Aplicação no Processo de Produção Eletrolítica de Cloro-Soda

Kaline Melo de Souto Viana

Tese avaliada e aprovada segundo as normas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande, 06 de fevereiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Eudésio Oliveira Vilar, Dr.
Orientador, UAEQ/UFCG.

Tomás Jeferson Alves de Mélo, Dr.
Orientador, UAEMa/UFCG.

Hélio de Lucena Lira, Dr.
Orientador, UAEMa/UFCG.

Eliane Bezerra Cavalcanti, Dra.
Examinadora externa, Profa./Pesquisadora UNIT/ITP.

Flora Nelly Bravo de Nahui, Dra.
Examinadora externa, Profa. UAMG/UFCG.

Marcelo Silveira Rabelo, Dr.
Examinador interno, Prof. UAEMa/UFCG.

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Dra.
Examinadora interna, Profa. UAEMa/UFCG.

Marcus Vinícius Lia Fook, Dr.
Examinador interno, Prof. UAEMa/UFCG.

Dedico

Aos meus pais, Zacarias e Diana; à minha irmã Karla, ao meu esposo César Henrique, à minha amada filhinha Ingrid Nilza, aos meus avós Severino e Nilza (*in memorian*) e à minha tia Ana Cristina, o meu eterno agradecimento, pelo apoio e incentivo de vida.

.

Agradecimentos

Ao meu Senhor Jesus Cristo, primeiramente por ter me dado a vida, pelo amor e proteção incondicional, pela esperança de ter sempre um dia melhor e pelo encorajamento de buscar o aprimoramento.

Aos meus orientadores Eudésio Oliveira Vilar, Tomás Jéferson Alves de Mélo e Hélio de Lucena Lira que contribuíram de maneira significativa para a conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho do laboratório de Engenharia Eletroquímica, em especial Georgiana e Izabelle, pelas contribuições diretas na realização deste trabalho.

Aos professores Flora Nelly Bravo de Nahui, Eliane Bezerra Cavalcanti, Marcelo Silveira Rabelo, Marcus Vinícius Lia Fook e Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa pelas participações nas bancas dos seminários, qualificação e defesa final, bem como por todas as contribuições e sugestões para a conclusão deste trabalho.

À Braskem unidade de Camaçari/BA pela doação das amostras de fibras de PEUAPM e unidade Cloro-Soda de Maceió/AL, pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Para a avaliação de diafragmas alternativos ao de amianto para produção de cloro e soda cáustica a partir da eletrólise da salmoura, foi utilizada uma célula eletroquímica em escala de bancada pelo processo diafragma. O objetivo foi investigar a possível substituição dos diafragmas de amianto por diafragmas de PEUAPM. Desta forma, este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, foi realizada a investigação da resistência química do PEUAPM na forma de fibras, em meio ácido, básico e salino, numa temperatura de 90ºC, simulando-se as condições de operação das células eletroquímicas para produção cloro-soda. Para isto, foram utilizados os ensaios de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC), tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na segunda etapa, foram realizadas eletrólises e para isto foram confeccionados diafragmas com diferentes composições, variando de 100% amianto (diafragma utilizado como referência), passando pelo balanço de 5:95 a 90:10% de PEUAPM:amianto, até 100% PEUAPM. Para caracterização eletroquímica utilizou-se a determinação do número de MacMullim, bem como determinação dos parâmetros operacionais após 72 horas de eletrólise, numa temperatura de aproximadamente 85ºC, onde foram quantificados os seguintes parâmetros: eficiência de corrente, eficiência de energia, teor de cloretos e teor de cloratos, com o objetivo de correlacionar os dados obtidos com o novo diafragma aos dados obtidos com o diafragma de amianto (utilizado industrialmente). As condições operacionais utilizadas foram: diafragma de amianto, PEUAPM: amianto e PEUAPM, alimentação contínua de uma salmoura ácida (pH entre 3,5 e 4,0) na concentração de 320 g/L, densidade de corrente anódica de 2,63 KA/m^2 com um tempo total de operação da célula eletrolítica na intensidade de corrente de 13,1 A de aproximadamente 72 horas, até atingir a concentração de 12% de NaOH (de acordo com os parâmetros industriais). Os resultados obtidos na etapa I, evidenciaram que as fibras de PEUAPM apresentam boa resistência ao ataque químico das soluções de NaCl, HCl e salmoura na temperatura de 90ºC, durante as 96 horas de exposição, apresentando apenas um início de oxidação, detectada pela presença de carbonilas, além de uma redução de 15% na cristalinidade das fibras de PEUAPM. Já por meio dos resultados obtidos na etapa II, observou-se que os diafragmas amianto/PEUAPM estudados não apresentaram bom empacotamento de fibras e que há uma tendência de redução da eficiência de corrente (E.C.) e eficiência de energia (E.E.) com o aumento do percentual de PEUAPM. Assim, conclui-se que as fibras de PEUAPM são um substituto em potencial para as fibras de amianto na produção cloro-soda.

Palavras – Chave: diafragmas, amianto, PEUAPM, cloro, soda cáustica.

ABSTRACT

To evaluate the alternatives diaphragm in relation to the asbestos in the chloro-alkali production from the electrolysis of brine, it was used an electrochemical cell in a laboratory scale by diaphragm process. The aim of this work is to study the substitution of asbestos diaphragm by UHMWPE. So, this work was divided in two steps. Firstly, it was done an investigation related to the chemical resistance of the UHMWPE in a fiber shape and in acid, base and salty solutions and 90°C of temperature. This condition was similar to the electrochemical cell operation in the chloro-alkali industry. It was used test of infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), tensile strength and scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the UHMWPE fibers. In the second step it was done the electrolysis with different compositions of diaphragm, changing from 100% of asbestos (used as reference) to 5:95, 90:10% of UHMWPE, until 100% of UHMWPE. To chemical characterization it was estimated the MacMullin number, as well the operational cell parameters, such as, current and energy efficiency, amounts of chlorates and chlorides. The aim of to study these parameters is the correlate the new diaphragm with the asbestos (used currently in the industry). The operational conditions used in this study were: continue feed of acid brine (pH from 3.5 to 4.0), concentration of 320 g/L, anodic current density of 2.63 KA/m^2, and total time operation in the electrolytic cell of approximately 74 hours (current intensity of 13.1A) until reach 12% of NaOH concentration (similar to the industrial conditions). The results obtained in the first step showed that the UHMWPE fibers presented good resistance to the chemical attack of NaCl, HCl and brine solution at 90°C and in the period of 96 hours of exposition. It was observed only an start of oxidation, with presence of carbonyl groups, also it was observed an decrease in 15% in the crystallinity of the UHMWPE fibers. From the results of the second step it was observed that the asbestos/UHMWPE diaphragms studied presented good fiber packing and a tendency to decrease current and energy efficiencies with the increase of the UHMWPE content. So, it was concluded that with the conditions of preparation of asbestos/UHMWPE diaphragm done in this study the use of these in the choro-alkali production still limited due to the low surface energy and physical interaction presented by the UHMWPE fibers and it was necessary an previous surface treatment of the fibers.

Keywords: Diaphragms, asbestos, UHMWPE, chloride, caustic soda

SIMBOLOGIA

C_1 = concentração de OH (mol/cm^3)

C_F = concentração de NaCl na alimentação (mol/cm^3)

C_j = concentração de OH^- (mol/cm^3)

D_1 = coeficiente de difusão dos íons OH^- (cm^2/s)

D_j = coeficiente de difusão das OH^- (cm^2/s)

E = densidade molar de equilíbrio de OH^- na interface anólito/diafragma (mol/cm²)

h = altura hidrostática (cm)

i = densidade de corrente (A/cm^2)

I = intensidade de corrente (A)

k = condutividade média da solução (Ω^{-1}cm^{-1})

L = espessura do diafragma (cm)

N_1 = fluxo de OH (mol/cm^2-s)

N_M = Número de MacMullim

P = permeabilidade (cm^2)

P_cell = potencial de célula

PEUAPM = polietileno de ultra alto peso molecular

R = constante universal dos gases (8,3143 J/mol.K)

T = temperatura (K)

$\bar{u}$ = velocidade de percolação através do diafragma (cm/s)

UTEC = marca registrada da Braskem para o PEUAPM

LETRAS GREGAS

ρ = densidade do anólito (g/cm^3)

$\rho_\bullet$ = resistividade do eletrólito através dos poros do diafragma (Ω^-cm)

ρ_0 = resistividade do eletrólito sem diafragma (Ω^-cm)

μ = viscosidade média da solução (g/cm.s)

ε = porosidade do diafragma

τ = tortuosidade do diafragma

$\Im$ = constante de Faraday (96.487 C/mol)

ϕ = queda ôhmica no diafragma (?)

κ = condutividade do eletrólito (Ω^{-1}cm^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção eletrolítica de cloro e soda cáustica pelo processo diafragma... 21
Figura 2: Processo de eletrólise em uma célula diafragma 29
Figura 3: O PEUAPM. (a) estrutura molecular e (b) comparação qualitativa da ordem de grandeza das cadeias poliméricas para os diferentes tipos de processamento... 34
Figura 4: Desgaste por abrasão do PEUAPM. 36
Figura 5: Resistência ao impacto do PEUAPM. 37
Figura 6: Coeficiente de fricção do PEUAPM. 38
Figura 7: Esquema de reações dos macroradicais da degradação do PEUAPM. 39
Figura 8: Esquema experimental I de uma célula diafragma para produção cloro-soda. 43
Figura 9: Esquema experimental II de uma célula diafragma para produção cloro-soda. 49
Figura 10: Perfis preditos pelo modelo. (a) rendimento da soda em função da velocidade de percolação. (b) concentração de hidroxilas no católito em função da velocidade de percolação. 53
Figura 11: Perfis preditos pelo modelo para o rendimento da soda em função da concentração de hidroxilas no católito. 54
Figura 12: Perfis preditos pelo modelo. (a) rendimento da soda em função da espessura efetiva do diafragma. (b) concentração de hidroxilas no católito em função espessura efetiva do diafragma. 54
Figura 13: Perfis preditos pelo modelo para a queda de potencial da célula em função da densidade de corrente, para três valores de espessura efetiva do diafragma. 55
Figura 14: Sistema de aquecimento. 58
Figura 15: Montagem experimental para deposição dos diafragmas estudados. 61
Figura 16: Curva de tratamento térmico do diafragma. 62
Figura 17: Equipamento desenvolvido para a determinação de permeabilidade. 63
Figura 18: Sistema experimental medição do número de MacMullim. 64
Figura 19: Eletrodos utilizados. (a) cátodo e (b) ânodo. 65
Figura 20: Célula eletroquímica de bancada. 65

Figura 21: Espectros de infravermelho das fibras de PEUAPM sem e com exposição química das soluções de NaOH, HCl e salmoura, respectivamente, na temperatura 90ºC durante 96 horas. 67
Figura 22: Curva de DSC para as fibras de PEUAPM. (a) sem exposição química, (b) exposição química à NaOH (1,0 M), (c) exposição química à NaOH (1,0 M) e HCl (6,0 M) respectivamente e (d) exposição química à NaOH (1,0 M), HCl (6,0 M) e salmoura (5,5 M) respectivamente 69
Figura 23: Fibra de PEUAPM sem tratamento químico. (a) aumento de 350x e (b) aumento de 1000x. Tempo de exposição de 96 horas e Temperatura de 90ºC. 71
Figura 24: Fibra de PEUAPM após tratamento com NaOH (1M). (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2700x. 72
Figura 25: Fibra de PEUAPM após tratamento com NaOH (1M) / HCl (6M). (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2700x. Tempo de exposição de 96 horas e Temperatura de 90ºC. 73
Figura 26: Fibras de PEUAPM após tratamento consecutivo de NaOH (1,0 M) / HCl (6,0 M) / salmoura (5,5 M). (a) e (b) aumento de 1000x e (c) aumento de 2700x. 74
Figura 27: Permeabilidade dos diafragmas estudados. 77
Figura 28: Número de MacMullim dos diafragmas estudados. 79
Figura 29: Frações de cloreto de sódio e clorato de sódio para os diafragmas em estudo: A, B, C, D, E, F, G, H e I - 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% de amianto/ PEUAPM (balanço), respectivamente e R - 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de ~85ºC. 80
Figura 30**:** Variação da eficiência de corrente e energia do processo para os diferentes diafragmas utilizados**:** A, B, C, D, E, F, G, H e I - 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% de amianto/PEUAPM (balanço), respectivamente e R - 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de ~85ºC. 81
Figura 31: Perfil da concentração da soda presente no licor de célula em função da altura hidrostática para os diafragmas amianto/PEUAPM estudados. 83
Figura 32: Perfil da queda de potencial oferecida durante a eletrólise para os diafragmas amianto/PEUAPM estudados. 84
Figura 33: Resultados da planilha utilizada para o calculo do rendimento da soda, h, estimado pelo modelo de Van Zee e White (1986) – Equação 30. 85

Figura 34: Resultados da planilha utilizada para o calculo da concentração de hidroxilas no católito, C_{OH^-}, estimado pelo modelo de Van Zee e White (1986) – Equação 19. 86
Figura 35: Variação da queda de potencial (Eq. 29) de célula em função da espessura efetiva do diafragma..... 87
Figura 36**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma de PEUAPM antes da eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 89
Figura 37: Amianto fibra curta. (a) emaranhado de fibras, aumento de 1000X. (b) detalhe de um feixe, aumento de 15000X. 90
Figura 38: Amianto fibra longa. (a) emaranhado de fibras, aumento de 300X. (b) detalhe de um feixe, aumento de 15000X. 90
Figura 39**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **A** (5% PEUAPM / 95% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 91
Figura 40**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **B** (10% PEUAPM / 90% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 92
Figura 41**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **C** (20% PEUAPM / 80% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 92
Figura 42**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **D** (30% PEUAPM / 70% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 93
Figura 43**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **E** (40% PEUAPM / 60% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x. 94
Figura 44**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **F** (50% PEUAPM / 50% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x e (c) aumento de 2000x. 95
Figura 45**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **G** (60% PEUAPM / 40% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X. 96
Figura 46**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **H** (70% PEUAPM / 30% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X. 97
Figura 47**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **I** (80% PEUAPM / 20% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição e características físicas dos diafragmas avaliados. 60
Tabela 2: Propriedades térmicas das fibras de PEUAPM sem e com exposição química em soluções de NaOH, HCl e salmoura respectivamente. 69
Tabela 3: Resistência Mecânica das fibras de PEUAPM sem e com ataque químico 75
Tabela 4: Dados de permeabilidade dos diafragmas estudados 76
Tabela 5: Número de MacMullim dos diafragmas estudados 78
Tabela 6: Consumo de energia dos diafragmas estudados 88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Resultados obtidos por Van Zee, White e Watson (1986) 46
Quadro 2: Resultados obtidos por Van Zee e White (1986) 52
Quadro 3: Comparação com dados experimentais obtidos por Van Zee e White (1986) 52

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - ABORDAGEM DO PROBLEMA 20
I. 1. Introdução 20
I. 2. Justificativa 23
I. 3. Objetivos 24
I. 3. 1. Objetivo Geral 24
I. 3. 2. Objetivos específicos 24

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
II. 1. Histórico 26
II. 2. O Processo Eletroquímico 27
II. 2. 1. Eletrólise 27
II. 2. 2. Renovação dos diafragmas 29
II. 2. 3. Variáveis das Condições de Processo 30
II. 2. 3. 1. Amperagem 30
II. 2.3.2. Salmoura 30
II. 3. A Tecnologia de Diafragmas sem Amianto 32
II. 4. O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) 33
II. 4. 1. Mecanismo de degradação do PEUAPM 38
II. 5. Fibras de PEUAPM 41
II. 6. Caracterização Eletroquímica dos Diafragmas e o Modelo de Van Zee, White e Watson 42

CAPÍTULO III – MATERIAIS E METODOLOGIA 56
III. 1. Materiais 56
III. 2. Métodos 56
III. 2. 1. ETAPA I – Caracterização Química das fibras de PEUAPM 56
III. 2. 1. 1. Resistência Química 56
III. 2. 1. 2. Caracterização das Fibras de PEUAPM 58
III. 2. 1. 2. 1. Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 58
III. 2. 1. 2. 2. Microscopia Eletrônica de Varredura 59
III. 2. 1. 2. 3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 59

III. 2. 1. 2. 4. Ensaio Mecânico de Tração 59
III. 2. 2. ETAPA II – Desempenho eletroquímico das fibras de PEUAPM 59
III. 2. 3. Deposição do Diafragma 59
III. 2. 2. 2. Tratamento Térmico dos Diafragmas 61
III. 2. 2. 3. Caracterização dos Diafragmas 62
III. 2. 2. 3. 1. Ensaios de Permeabilidade 62
III. 2.6. Ensaios de MacMullin 63
III. 2. 2. 3. 3. Eletrólise 64

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO 67
IV. 1. ETAPA I – Caracterização Química das fibras de PEUAPM 67
IV. 1. 1. Resistência Química das fibras de PEUAPM 67
IV. 1. 2. Resistência Mecânica 74
IV. 2. ETAPA II – Desempenho eletroquímico das fibras de PEUAPM 76
IV. 2. 1. Permeabilidade dos Diafragmas 76
IV. 2. 2. Número de MacMullin dos Diafragmas 78
IV. 2. 3. Eletrólise com os Diafragmas Amianto/PEUAPM 79
IV. 2. 4. Caracterização eletroquímica dos Diafragmas Amianto/PEUAPM 82
IV. 2. 5. Análise Morfológica dos Diafragmas de PEUAPM/amianto após Eletrólise 89

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES 100

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 101

ANEXO I 106
AI: Determinação de cloreto de sódio (NaCl) – PORPD304 107

ANEXO II 108
AII: Determinação de hidróxido de sódio (NaOH) – PORPD305 109

ANEXO III 110
AIII: Determinação de clorato de sódio ($NaClO_3$) – PORPD306 111

ANEXO IV 112

AIV: Determinação de Eficiência de Corrente e Eficiência de Energia – (Basic Eletrochemistry and Diaphragm cell Operation (Hooker)).....113

.

CAPÍTULO I - ABORDAGEM DO PROBLEMA

I. 1. Introdução

A cadeia do cloro, soda e seus derivados constituem uma das mais importantes atividades econômicas do mundo. Expressa uma extensa rede de produção, tendo como principais consumidores os seguintes setores da economia (JARDIN JÚNIOR, 2006):

- Papel e celulose;
- Química e petroquímica;
- Alumínio;
- Construção civil;
- Sabões e detergentes;
- Têxtil;
- Metalúrgica;
- Eletrônica;
- Alimentos;
- Defensivos agrícolas;
- Bebidas;
- Tintas;
- Tratamento de água;
- Embalagens.

As aplicações do cloro são muito variadas, o que faz com que este seja o reagente mais empregado na indústria química, participando direto ou indiretamente em mais de 50% da produção química mundial. O mercado mundial do cloro está segmentado principalmente entre os vinílicos (33%) e produtos orgânicos (19%). Já o mercado da soda está segmentado principalmente entre produtos orgânicos (18%), papel e celulose (16%) e produtos inorgânicos (15%) (JARDIN JÚNIOR, 2006).

A capacidade mundial de produção de cloro e soda, em 2002, era da ordem de 53 e 60 milhões de toneladas respectivamente, distribuídas principalmente na América do Norte, na Ásia e na Europa. No Brasil, tem-se uma produção da ordem

de 1.099 mil toneladas de cloro e 1.212 mil toneladas de soda, com base em dados estatísticos do ano de 2003 (HINE, 2004).

Para a produção de cloro-soda existem três tecnologias: diafragma, mercúrio e membrana. O processo diafragma é o mais utilizado no mundo (46%), seguidos pelos processos membrana (32%) e mercúrio (22%). No Brasil a participação da tecnologia no processo produtivo ocorre da seguinte maneira: diafragma com 71%, mercúrio com 25% e membrana com apenas 4% (JARDIN JÚNIOR, 2006).

Na tecnologia de produção de cloro e soda cáustica por processo diafragma se obtém o gás cloro no compartimento anódico e uma solução aquosa de hidróxido de sódio e gás hidrogênio no compartimento catódico, a partir da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (comumente conhecida como salmoura). Nestas células eletroquímicas há um separador (diafragma) entre o ânodo e o cátodo, que é confeccionado com fibras de amianto, de polímero ou mistura dos dois, que permite a passagem dos íons, mas reduz a difusão dos produtos, além de separar os gases formados nos compartimentos ou semi-células, como mostra a Figura 1.

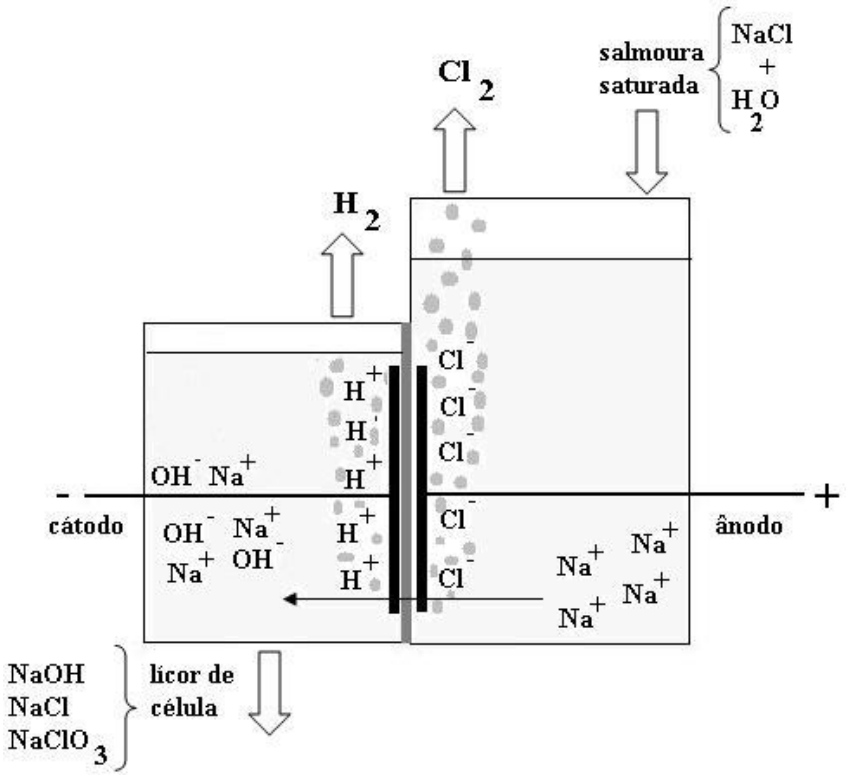


Figura 1: Produção eletrolítica de cloro e soda cáustica pelo processo diafragma.

O diafragma possibilita o escoamento da salmoura por meio do gradiente de pressão hidrostática, do compartimento anódico para o catódico, diminuindo as reações paralelas (como a formação de hipoclorito de sódio).

As principais reações que ocorrem no processo associadas aos respectivos potenciais termodinâmicos são dadas nas equações 1, 2 e 3 seguir:

Reação anódica:	$2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2\ (g) + 2\ e^-$	E= +1,360 V (1)
Reação catódica:	$2\ H_2O\ (l) + 2\ e^- \rightarrow H_2\ (g) + 2OH^-\ (aq)$	E = - 0,828 V (2)
Reação global:	$2\ NaCl\ (aq) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ NaOH\ (aq) + H_2\ (g) + Cl_2\ (g)$	E = +2,188 V (3)

O uso do amianto, atualmente, concentra-se nos produtos cimento-amianto ou fibrocimento, que representam 80% do consumo dessas fibras, seguido pelos materiais de fricção, que consomem cerca de 15% da produção, 3% representam os produtos têxteis, 1,5% a produção de juntas de vedação e 0,5% demais produtos (onde encontram-se os diafragmas para a indústria cloro-soda) (WÜNSCH, 2004).

Embora as células eletroquímicas que utilizam o amianto, não ofereçam riscos à saúde dos seus operários, alguns Estados brasileiros como: São Paulo, Rio de Janeiro, Pernambuco e Rio Grande do Sul, por meio de leis municipais tiveram o uso do amianto limitado ao até mesmo banido. Além do mais, alguns países como: França, Alemanha, Áustria, Austrália, Suécia, Suíça, Dinamarca, Noruega, Espanha, Finlândia, Holanda, Nova Zelândia, Argentina, Chile e Uruguai proibiram a importação, fabricação ou venda de produtos que contenham amianto desde o ano de 1997 (ABREA, 2008).

Desta forma, em decorrência das crescentes restrições aos usos do amianto em razão de sua elevada nocividade para a saúde humana, buscam-se, no mundo inteiro, produtos alternativos, naturais ou sintéticos, que substituam o seu uso e que, ao mesmo tempo, não acarretem riscos tão elevados à saúde humana (MENDES, 2001).

De acordo com o exposto, vemos que cerca de 99,5% do mercado consumidor de amianto está com seus dias contados e que apenas os 0,5% da indústria cloro-soda não justificaria uma produção de amianto exclusiva. Assim, nos últimos anos pesquisas foram desenvolvidas no sentido de substituir o uso de

amianto para a fabricação de diafragmas. A literatura já dispõe de alguns diafragmas sintéticos, à base de PTFE, de uso comercial tais como: Poliaramix™ Diaphragms (FLORKIEWICZ e MATOUSEK, 1988), Tephram™ (FOLLER e DUBOIS, 1995; AHMED e FOLLER, 2003), Gore-tex® Diaphragms (BOWSER e GORE, 1983), no entanto as aplicações destes materiais são limitadas devido aos elevados custos de mercado.

I. 2. Justificativa

Apesar do amianto ser nocivo à saúde durante a extração e fabricação e não durante o uso, os fatores relacionados com a sua provável extinção mencionados acima, mostram que esta pesquisa se justifica pela busca de materiais alternativos (polímeros) que possam substituir com vantagens o amianto e que apresentem custos relativamente baixos.

As vantagens mais significativas para o uso de diafragmas poliméricos para a indústria cloro-soda são as seguintes (BOWSER e GORE, 1983):

- Redução do potencial de célula – a distância ânodo-cátodo pode ser diminuída significativamente, resultando na queda da resistência a passagem da salmoura;
- Isotropia – a técnica de deposição de fibras de amianto sobre cátodos ocasiona um depósito não uniforme. Com o diafragma polimérico, pode-se controlar a seletividade e a qualidade desses depósitos;
- Estabilidade química melhorada – o desempenho dos diafragmas poliméricos depende do grau de sensibilidade química do material. Devido à natureza ácida da salmoura de alimentação e as variações de pH, entre os compartimentos anódico e catódico, ocorre o desgaste do diafragma e conseqüentemente há uma queda na eficiência de corrente do sistema como um todo;
- Maior tempo de vida útil – os diafragmas poliméricos possuem um tempo de vida acima dos diafragmas de amianto, devido a sua estabilidade química e durabilidade física;
- Livre de amianto – o desempenho dos diafragmas de amianto para deposição de diafragmas é indiscutível e pode ser utilizado para vários trabalhos.

Entretanto, as leis ambientais sobre o uso de amianto têm sido cada vez mais severas. Assim, em pouco tempo o seu uso na indústria deverá ser abolido.

Um dos materiais que pode vir a substituir o amianto na confecção de diafragmas é o *polietileno de ultra alto peso molecular* (PEUAPM). Este material além de ser produzido pela unidade da Braskem em Camaçari - BA possui inúmeras vantagens, dentre elas, podemos citar: resistência à abrasão maior do que todos os outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, elevada resistência à fratura por impacto, alta resistência ao termofissuramento, alta resistência química, elevada dureza e baixo coeficiente de atrito (COUTINHO *et al*, 2003).

O PEUAPM é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em altas temperaturas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes como o ácido nítrico (BRASKEM, 2006).

Para o desenvolvimento deste trabalho houve a necessidade da construção de um sistema exclusivo de verificação da resistência química do PEUAPM aos ambientes: ácido, básico e salino.

I. 3. Objetivos

I. 3. 1. Objetivo Geral

Avaliação de um diafragma alternativo ao de amianto utilizado no processo de produção eletrolítica de cloro-soda da empresa Braskem UCS - AL.

I. 3. 2. Objetivos específicos

- Testar o PEUAPM (fibras) com relação à resistência química e térmica, nas condições de trabalho dos reatores eletrolíticos (célula Hooker);
- Desenvolver um sistema experimental para a determinação da resistência

química das fibras de PEUAPM

- Confeccionar e avaliar um diafragma alternativo ao de amianto que tenha baixo custo comercial, utilizando o PEUAPM;
- Confeccionar e avaliar diafragmas com diferentes proporções de amianto/PEUAPM;
- Desenvolver processo de preparação e deposição do novo diafragma em escala de laboratório;
- Desenvolver um sistema experimental para a determinação da permeabilidade dos diafragmas;
- Desenvolver um sistema experimental para a determinação do número de MacMullim;
- Determinar experimentalmente e avaliar a condutividade dos diafragmas em termos do número de MacMullim;
- Testar o novo diafragma na célula eletroquímica durante a produção de cloro-soda em escala de bancada;
- Avaliar parâmetros operacionais como: eficiência de corrente e de energia, teores de cloretos e de cloratos;
- Comparar os dados anteriores obtidos para o novo diafragma com o diafragma de amianto utilizado atualmente pela empresa Braskem / UCS / AL;
- Identificar vantagens, desvantagens bem como perspectivas tecnológicas para substituir o novo diafragma pelo de amianto no processo de produção eletrolítica de cloro-soda.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1. Histórico

A soda cáustica e o cloro são alguns dos reagentes mais importantes dentre as indústrias químicas, grupo que também integra o ácido sulfúrico, a barrilha e a amônia. As aplicações são tão diversas que é difícil haver um bem de consumo que, num certo estágio da sua fabricação, não tenha dependido do cloro ou da soda. Ambos são quase que completamente vendidos às indústrias de sabões e detergentes, fibras, plásticos, vidros, petroquímica, polpa de papel, fertilizantes, explosivos, solventes, entre muitas outras (ANDRADE, 2000).

A indústria da soda cáustica e do cloro é uma das maiores indústrias eletroquímicas do mundo, sendo a segunda maior consumidora de energia, perdendo apenas para a indústria do alumínio. As soluções de soda cáustica têm seu uso conhecido desde meados do século XVIII. O desenvolvimento do produto comercializável provém dos fabricantes de soda, que a obtinham mediante caustificação pela cal (ANDRADE, 2000).

De acordo com Eidem, J. e Lunevall, L. (1974), citado por Andrade (2000), Cruickshank, em 1800 foi o primeiro químico a preparar cloro por via eletroquímica. Já a produção eletrolítica da soda cáustica passou a ser adotada para consumo industrial somente a partir de 1890. Até pouco antes da Primeira Grande Guerra, a quantidade de soda cáustica vendida como co-produto do cloro eletrolítico era quase desprezível em comparação a quantidade proveniente da clarificação da barrilha.

Em 1940, entretanto, a soda eletrolítica passou a superar a soda cáustica da barrilha, e a partir da década de 60, 95% da produção de cloro no planeta passou a ser obtida por via eletrólise da salmoura (ELVERS *et al*,1997).

Quanto ao cloro, a primeira patente associada ao seu uso industrial data de 1799 e refere-se ao uso como alvejante. A demanda com esta finalidade levou ao desenvolvimento de processos como Weldon e Deacon, baseados no ácido clorídrico, durante a última metade do século XIX. No processo Weldon, a oxidação era realizada pelo dióxido de manganês, enquanto que no processo Deacon usava-se o ar, catalisado por cloreto de cobre (ANDRADE, 2000).

II. 2. O Processo Eletroquímico

II. 2. 1. Eletrólise

O processo de eletrólise da salmoura consiste em linhas gerais na passagem de corrente elétrica através de uma solução aquosa de NaCl como mostrado na Figura 1.

A Braskem S/A – UCS (unidade de cloro-soda de Alagoas) possui três casas de células com 144 células eletrolíticas cada, do tipo HOOKER H-2A50 ligadas eletricamente em série. A casa de células é alimentada por um fluxo de corrente contínua de 98 KA, fornecida por duas unidades retificadoras com capacidade para 49 KA cada uma, operando em paralelo por um fluxo de salmoura purificada variando em torno de 145 m^3/h cada casa de célula.

A salmoura purificada, ácida e aquecida, é alimentada no compartimento anódico das células, onde por ação da corrente elétrica, produz a liberação do cloro (Cl_2) e oxigênio (O_2) gasoso, segundo a reação:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (4)$$

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \quad (5)$$

Uma parcela do cloro produzido no ânodo reage com a água presente na salmoura de alimentação até atingir o ponto de saturação para um pH do anólito na faixa de 3,5 a 4 devido à formação de ácido clorídrico (HCl) e hipocloroso (HClO), segundo a reação:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO \quad (6)$$

O HClO se dissocia em íons hipoclorito ClO^- que reagem com o HClO não dissociado para formar os íons ClO_3^-, seguindo as reações:

$$HClO \rightarrow ClO^- + H^+ \quad (7)$$

$$ClO^- + 2HClO \rightarrow ClO_3^- + HCl \quad (8)$$

Como essa reação consome o cloro produzido, causa no processo uma ineficiência na célula devendo ser minimizada.

O cloro e o oxigênio liberados no ânodo borbulham na salmoura e vão em direção ao topo da célula de onde são retirados por um compressor para a área de processamento de cloro. O cloro sai a uma temperatura variando em torno de 98°C juntamente com outros gases (H_2, O_2, N_2, CO_2 e ar) e vapor de água (cerca de 40%).

Na operação das células, o nível de salmoura do compartimento anódico dever ser mantido acima do topo do cátodo para evitar a passagem do hidrogênio, gerado no compartimento catódico para o anódico, pois esse hidrogênio em contato com o cloro poderia formar uma mistura explosiva. Durante a vida produtiva da célula o nível tende a se elevar de forma gradual devido à obstrução parcial do diafragma pelas inevitáveis impurezas contidas na salmoura de alimentação que se depositam neste diafragma. No compartimento catódico o nível do católito deve ser abaixo do topo do cátodo para permitir a captação do H_2 gasoso sem gerar pressão excessiva o que é prejudicial ao diafragma. Esta diferença de nível entre os dois compartimentos resulta numa vazão de filtração uniforme em toda a área do diafragma ao longo do tempo de operação da célula (MONOGRAFIA DE PROCESSO – Unidade UCS-Al, 2003).

A salmoura saturada de cloro e contendo íons Na^+ em excesso, ClO^- e ClO_3^-, flui para o compartimento catódico através do diafragma onde o H_2 é liberado por decomposição eletrolítica da água nas telas do cátodo, pela reação:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad (9)$$

Os íons Na^+, em excesso, formam com os íons OH^-, ClO^- e ClO_3^- os produtos NaOH, (um dos produtos principais), $NaClO_3$ e NaClO (reações secundárias). A mistura destes produtos com NaCl não eletrolisado e H_2O é denominada de licor de células. Este licor de células contém aproximadamente 12% de NaOH, 16% de NaCl, 71% de H_2O, aproximadamente 0,225% de $NaClO_3$ e 0,775% de NaClO que flui por gravidade para o sistema de coleta de licor através do tubo de nível e funil contendo um dispositivo chamado de quebra-corrente, cuja finalidade é evitar a fuga de corrente das células para a terra (MONOGRAFIA DE PROCESSO – Unidade UCS-Al, 2003).

Um esquema ilustrativo da célula diafragma é mostrado na Figura 2.

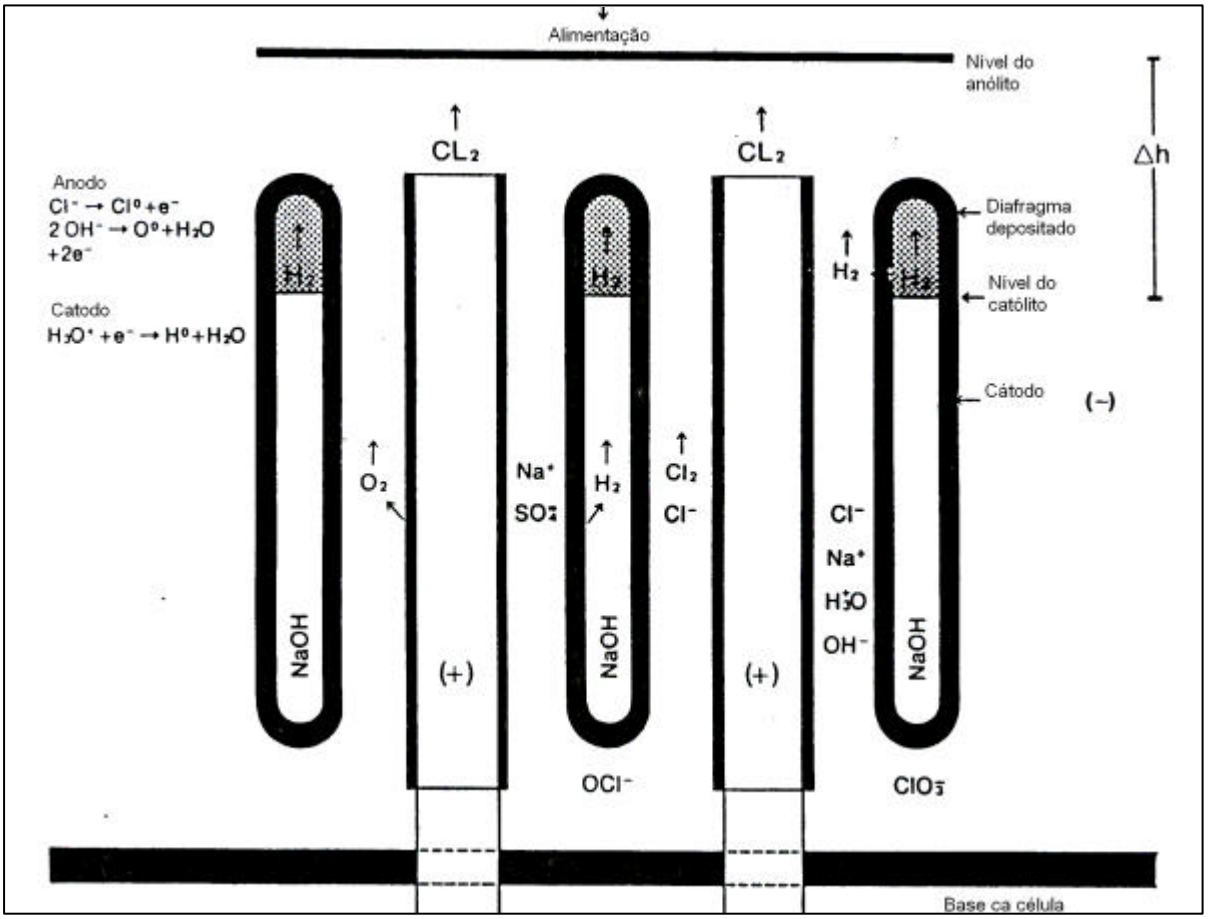


Figura 2: Processo de eletrólise em uma célula diafragma
Fonte: Basic Eletrochemistry and Diaphragm cell Operation – Hooker, 1976

II. 2. 2. Renovação dos diafragmas

O diafragma de amianto funciona como uma barreira que separa os produtos formados em cada compartimento, anódico e catódico da célula. Durante o processo ele é obstruído com impurezas contidas na salmoura de alimentação. Além disto, tem a finalidade de manter uma vazão constante de salmoura através dos compartimentos. Com o tempo, sua obstrução provoca uma resistência à passagem do fluxo, fazendo com que o nível de salmoura da célula aumente gradativamente até que seja necessário substituí-lo. A duração média de operação de um diafragma é 210 dias. Essa duração depende acima de tudo da qualidade da salmoura de alimentação, mas também do eventual desprendimento das fibras de amianto que com o tempo tendem a desintegrar o diafragma (MONOGRAFIA DE

PROCESSO – Unidade UCS-Al, 2003).

II. 2. 3. Variáveis das Condições de Processo

II. 2. 3. 1. Amperagem

O conjunto de células pode operar com cargas reduzidas a 32 KA da capacidade nominal. Uma sobrecarga de até 17% é usual. Em caso de operação com carga inferior à nominal, as voltagens nos terminais das células diminuem e a quantidade de NaCl no licor de células aumenta se a alimentação de salmoura não for reduzida. A temperatura da célula decresce e a concentração de cloro no gás da célula também decresce. No caso da carga superior a nominal, a voltagem e temperatura nos terminais das células aumentam, tendo como conseqüência uma maior evaporação de água que sai arrastada com os gases das células produzindo efeitos na concentração do licor de células. As variáveis do processo mantêm estreita relação entre si e influenciam na economia e eficiência da operação (MONOGRAFIA DE PROCESSO – Unidade UCS-Al, 2003).

II. 2. 3. 2. Salmoura

A boa operação das células depende em grande parte do tratamento da salmoura, a qual, por sua vez depende de sua origem. O tratamento corresponde à precipitação e decantação de metais como cálcio, magnésio e ferro, seguido de uma filtração e da adição de reagentes específicos por exemplo, quando sais de amônio estão presentes, devem-se adicionar oxidantes para decompor a amônia, evitando a formação posterior de tricloroamina, contaminante explosivo do cloro liquefeito. Casos onde é desejado um alto grau de pureza são utilizados filtros especiais (como telas ou tecidos de pequena porosidade) e/ou sistemas de troca iônica. Assim, a salmoura que segue para a célula tem seu pH controlado (ANDRADE, 2000).

Uma concentração de NaCl e temperatura elevadas conferem ao processo um aumento na condutividade do eletrólito e conseqüente economia de energia. Apesar dessas vantagens a concentração não deve ser tão elevada, pois causaria cristalização do sal no sistema de alimentação ou no interior das células.

Para evitar esses inconvenientes, costuma-se saturar a salmoura com uma concentração maior que 300g/L e menor que 325g/L, a uma temperatura maior que 65°C.

Além dos efeitos acima, a concentração de salmoura influi nos seguintes aspectos:

- concentração de NaCl no compartimento anódico;
- concentração de NaOH no licor;
- desgaste do revestimento do ânodo;
- quantidade de água a ser evaporada para produzir NaOH 50%.

Apesar de poderem operar tanto com salmoura ácida quanto alcalina, as células operam de forma mais econômica com salmoura ácida, cujo pH varia entre 4,0 e 4,5. Uma salmoura ligeiramente alcalina é tolerável, mas uma alcalinidade excessiva diminui o rendimento de corrente e concorre para a formação de clorato de sódio, pois favorece a absorção de cloro pela salmoura. Além da formação de $NaClO_3$, a salmoura alcalina favorece a formação de O_2. Os efeitos são os mesmos quando há migração dos íons OH^- do compartimento catódico para o compartimento anódico através do diafragma, o que caracteriza uma retroalimentação “back migation”. Uma salmoura alcalina sempre terá um excesso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), que se decompõe no compartimento anódico durante a redução do pH formando CO_2 que dilui o gás cloro (MONOGRAFIA DE PROCESSO – Unidade UCS-Al, 2003).

As impurezas comuns na salmoura de alimentação são íons de:

- cálcio;
- magnésio;
- sulfato.

O cálcio e o magnésio presentes na salmoura devem ser o mínimo possível, pois eles tendem a se depositarem no diafragma diminuindo a porosidade e conseqüentemente a taxa de filtração encurtando a vida produtiva.

II. 3. A Tecnologia de Diafragmas sem Amianto

Para a célula eletroquímica operar eficientemente é necessário que o diafragma seja suficientemente poroso para permitir o fluxo hidrodinâmico da salmoura e ao mesmo tempo inibir a migração reversa das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, inibir também a mistura dos gases Cl_2 (no ânodo) e H_2 (no cátodo) produzidos, evitando assim que uma mistura explosiva se forme e que possua baixa resistividade (ρ) (DUBOIS e MALONEY, 2001).

O diafragma depositado sobre a superfície do cátodo possui uma densidade entre 1,5 e 2,9 Kg/m^2 de área catódica e uma espessura entre 0,19 e 0,64 cm.

Os diafragmas sintéticos para aplicação na indústria cloro-soda têm sido preparados predominantemente com fibras poliméricas e o uso de materiais orgânicos não incluem apenas os polímeros, mas também, copolímeros, polímeros grafitizados e combinações de todos estes materiais (DUBOIS *et. al.*, 1987b).

Estes novos diafragmas poliméricos devem apresentar alta resistência química e mecânica nas condições de operação das células (NaOH, Cl_2 e HCl). Tais polímeros possuem tipicamente elementos do grupo dos halogênios em sua cadeia, mais preferencialmente o flúor (PTFE - politetraflouretileno, PFA – polifluoralcóxietileno, PCTFE – policlorotrifluoretileno, CTFE - copolímero de clorotrifluoretileno e etileno) (DUBOIS *et. al.*, 1997a).

Polímeros para fabricação de diafragmas podem ser usados na forma de pó ou fibras. As fibras que são utilizadas até o momento, apresentam 1,91 cm de comprimento e 1 a 250 μm de diâmetro e, como uma das mais importantes propriedades do diafragma é a sua hidroficidade, materiais de troca iônica fluorados (NAFION®) são capazes de fornecer ao diafragma polimérico esta característica (DUBOIS *et. al.*, 1997a).

Os diafragmas sintéticos desenvolvidos até o momento são compostos de uma mistura de fibras, microfibras e uma resina de troca iônica. A resina de troca iônica tem custo mais elevado do que as fibras e microfibras. A composição destes diafragmas sintéticos é basicamente: 65% - 90% em peso de fibras e microfibras e 0,5% - 2% em peso da resina de troca iônica (DUBOIS *et. al.*, 1993).

Materiais surfactantes (AVANEL® N-925) também têm sido adicionados aos banhos de deposição de diafragma para promover uma melhor dispersão de seus componentes. Materiais inorgânicos também são incorporados ao diafragma

polimérico na forma de uma camada superior (*topcoat*) para melhorar a permeabilidade da salmoura através do diafragma. Exemplos destes materiais são óxidos de: vanádio, cromo, zircônio, nióbio, molibdênio, tântalo, titânio, tungstênio e misturas deste (DUBOIS *et. al.*, 1987a).

II. 4. O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UTEC®) é produzido no Brasil exclusivamente pela Braskem na sua planta Industrial em Camaçari, Bahia. O PEUAPM tem um peso molecular cerca de 10 vezes maior que as resinas de polietileno de alta densidade (PEAD). Este peso molecular extremamente alto confere ao PEUAPM diversas propriedades de destaque como: alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, além de baixíssimo coeficiente de atrito que torna o material auto-lubrificante (BRASKEM, 2006).

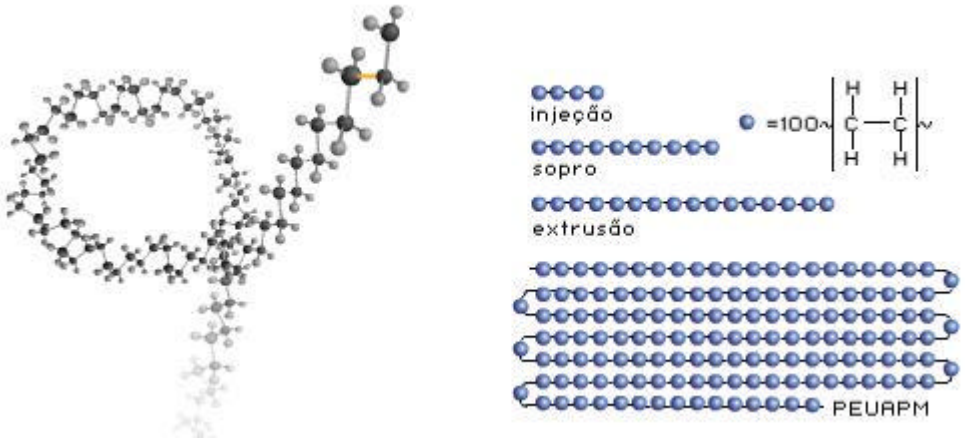
Do ponto de vista da Química, o PEUAPM é classificado como um polietileno por ser composto, quimicamente, apenas por carbonos e hidrogênios. No entanto, a semelhança com os polietilenos comuns amplamente utilizados nas indústrias de bens de consumo e embalagens termina por ai. Qualquer mudança na quantidade desses elementos químicos muda radicalmente as propriedades finais desse material, transformando-o em um plástico de engenharia de alto valor e desempenho. No caso dos polietilenos, existem unidades repetitivas, $–[CH_2-CH_2]-$, que são quimicamente ligadas formando uma cadeia molecular ou cadeia polimérica (BRASKEM, 2006).

Sendo assim, o peso molecular médio de um PEUAPM pode variar de 3 a 10 milhões de g/mol, dez vezes maior que um polietileno comum que está na faixa de 300.000 a 1 milhão de g/mol. Daí vem seu nome, polietileno de ULTRA- ALTO peso molecular. O altíssimo peso molecular do PEUAPM confere ao produto excelentes propriedades mecânicas permitindo o uso em aplicações de alta performance, tais como ancoramento de navios e coletes a prova de balas (BRASKEM, 2006).

O PEUAPM é um polímero obtido pelo processo de polimerização que emprega um catalisador Ziegler-Natta (um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um trialquilalumínio) similar ao utilizado para o PEAD (polietileno de alta densidade) convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos

PEUAPM é produzido pelo processo em lama, porém, tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. Este polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm² e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200°C. (COUTINHO, *et. al.*, 2003).

A Figura 3 mostra um desenho esquemático da estrutura molecular do PEUAPM e compara qualitativamente a ordem de grandeza na diferença da cadeia polimérica de um polietileno comum para injeção, sopro e extrusão e o Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular - PEUAPM.



(a) (b)

Figura 3: O PEUAPM. (a) estrutura molecular e (b) comparação qualitativa da ordem de grandeza das cadeias poliméricas para os diferentes tipos de processamento. Fonte: Braskem, 2008.

Em relação à estrutura química, o PEUAPM é um polímero de cadeia essencialmente linear. O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (Tg) que varia entre –100°C e –125°C e uma temperatura de fusão (Tm) de 135°C, com cristalinidade em torno de 45% (COUTINHO, *et. al.*, 2003).

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta, que seu índice de fluidez, medido a 190°C, com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. O

método empregado é o de moldagem por compressão ou variações dele como prensagem e extrusão por pistão. Nos dois casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem (COUTINHO, *et. al.*, 2003).

As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o PEAUPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas, tais como:

- Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos;
- Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto;
- Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte;
- Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis;
- Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído;
- Outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.

O PEUAPM é considerado um material inovador e além de tudo bastante promissor por diversas características. A resistência à abrasão do PEUAPM é maior do que a maioria dos termoplástico e superior aos materiais comumente utilizados na confecção de silos, containeres e equipamentos que sofrem muito desgaste quando estão em operação. A Figura 4 ilustra essa comparação.

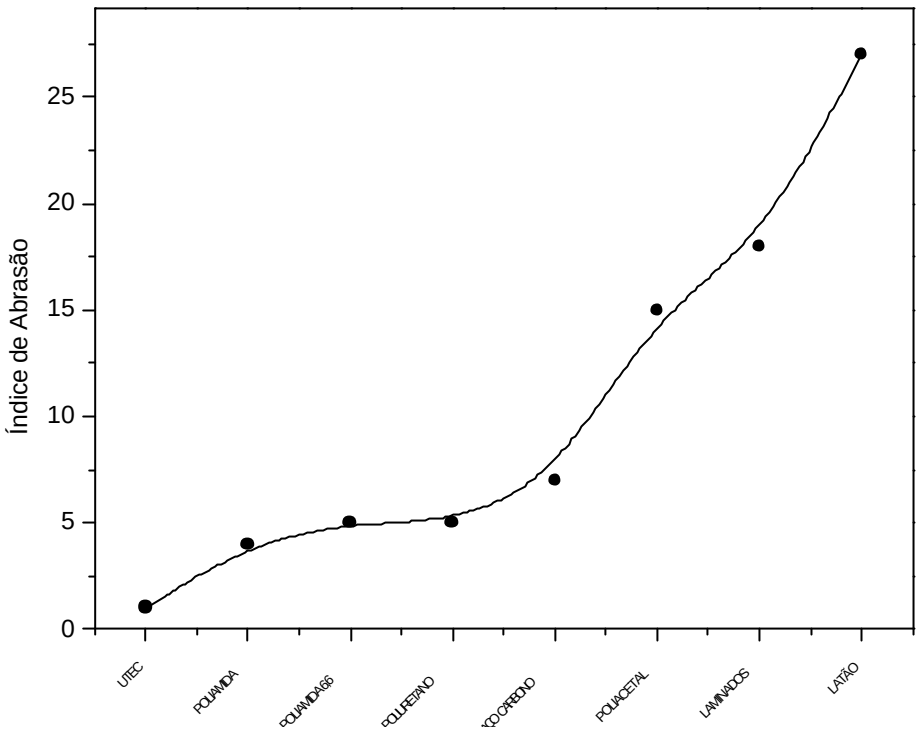


Figura 4: Desgaste por abrasão do PEUAPM.
Fonte: Braskem, 2008.

O PEUAPM é comparado com polímeros que se destacam por alta resistência ao impacto e é utilizado em aplicações em que essa propriedade é requerida, mesmo em baixas temperaturas. Tal característica faz com que esse material seja utilizado na confecção de equipamentos de esportes de inverno (como esquis e snowboards), além de usos em câmaras frigoríficas e defensas marítimas (Figura 5).

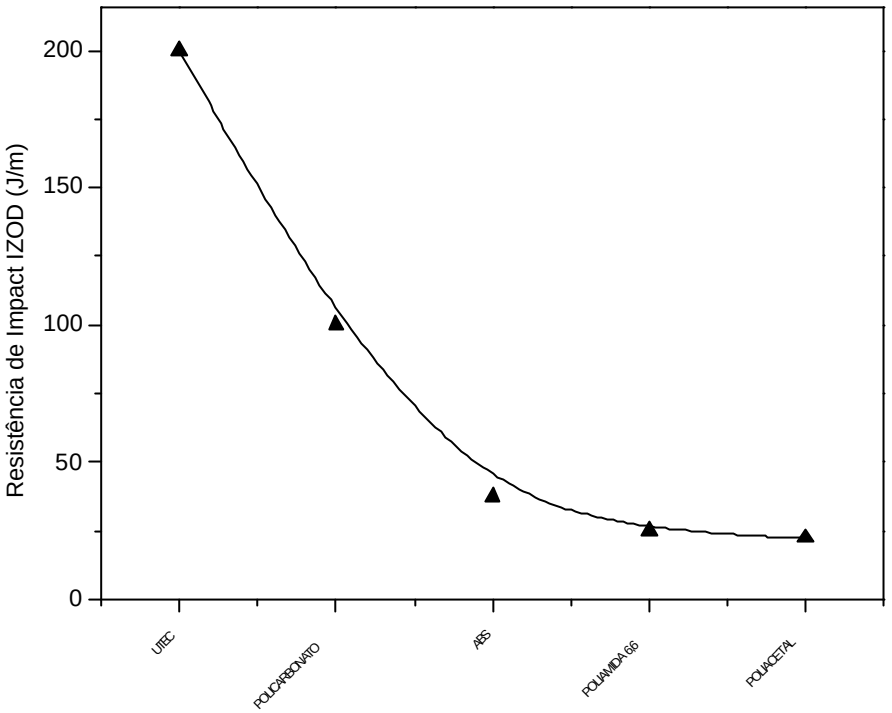


Figura 5: Resistência ao impacto do PEUAPM.
Fonte: Braskem, 2008.

No caso dos PEUAPM's, à medida que se aumenta o peso molecular, melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, ao passo que a resistência ao impacto é diminuída.

O PEUAPM possui ainda baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico. Aplicações industriais diversas (como acoplamentos, trilhos de máquinas, guia para correntes, isoladores de ruído, mancais, pistões, polias, rolamentos, roscas sem fim, silenciadores, apoios, batentes e válvulas) podem ser desenvolvidas com esse material (Figura 6).

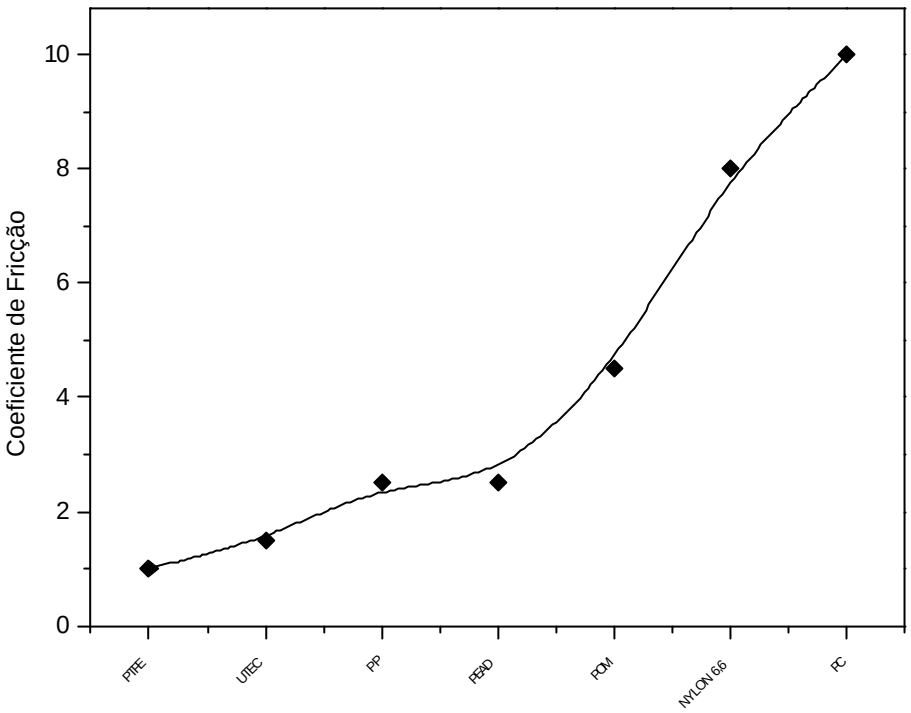


Figura 6: Coeficiente de fricção do PEUAPM.
Fonte: Braskem, 2008.

II. 4. 1. Mecanismo de degradação do PEUAPM

De acordo com Jacobson (2006) a degradação dos polietilenos ocorre por meio da formação de hidroperóxidos, carbonilas e insaturações.

Durante a degradação ocorre a formação primeiramente de macroradicais alquil $-CH_2-CH_2^{\bullet}$ (Figura 7, reação 1) tanto nas porções amorfas quanto nas porções cristalinas do PEUAPM. Estes radicais possuem pouca mobilidade devido ao seu alto peso molecular. Os macroradicais (I) podem sofrer posteriormente quatro tipos de reações (COSTA *et. al*., 1997):

- recombinação de cadeia (Figura 7, reação 2);
- desproporcionalização de cadeia (Figura 7, reação 3);
- transferência de cadeia (Figura 7, reação 4);
- peroxidação (Figura 7, reação 5).

A recombinação de cadeia restabelece as cadeias iniciais do PEUAPM.

Dependendo das condições experimentais, isto pode acontecer com cerca de 10 a100 cadeias quebradas inicialmente, mas ocorre sempre entre dois radicais livres (ZHURKOV e KORSUKOV, 1974; FRANCONI, 1983 citados por COSTA *et. al*., 1997).

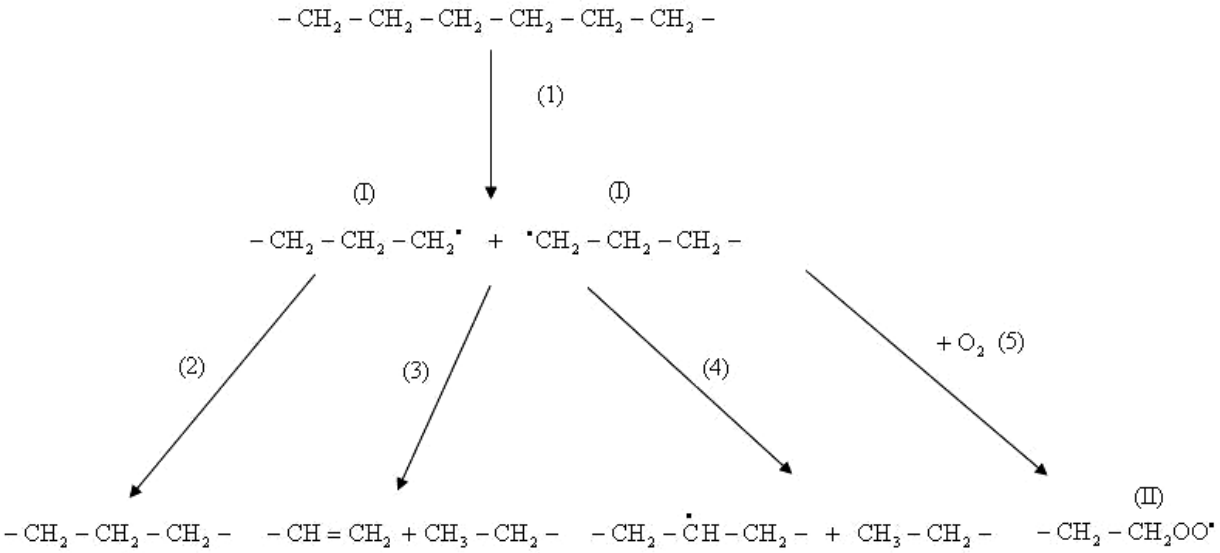


Figura 7: Esquema de reações dos macroradicais da degradação do PEUAPM.
Fonte: Costa, L.; Luda, M. P.; Trossarelli, L. (1997).

Segundo Costa *et. al.* (1997) a reação de desproporcionalização não parece acontecer durante a degradação ou devido à degradação do PEUAPM, como já reportado pela literatura (FRANCONI, 1983 citado por COSTA *et. al*., 1997), mas sim devido aos grupos vinil remanescentes aparentemente estáveis. Entretanto, a extração do H secundário como ocorre nas outras reações (3) e (4) de transferência de cadeia, acontece em velocidades mais baixas do que a reação com O_2 como acontece na reação (5), sendo esta a mais favorável. Pelo fato do radical peróxido (II) estar acoplado com um radical secundário, com baixa energia de ativação, a extração do H intermolecular e a formação de hidroperóxidos e radicais alquil são menos favoráveis.

Na degradação do PEUAPM os pares de radicais de baixa mobilidade são gerados e consumidos mutuamente. Alguns destes radicais podem reagir provavelmente, na temperatura ambiente, com o oxigênio promovendo o acoplamento com outros pares de radicais. Como resultado desta reação, há a formação de dialquilperóxidos com substituintes primários como mostra a reação 10

(COSTA *et. al.,* 1997):

$$R-CH_2COO^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2-CH_2-R' \rightarrow R-CH_2-COO-CH_2-CH_2-R' \quad (10)$$

Dois radicais macroalquil primários e secundários podem ser obtidos simultaneamente pela cisão das ligações $C-C$ em PE atacados com radiação-γ, possibilitando a difusão do H pela cisão da ligação $C-H$. Quando o PE é atacado com a radiação-γ em atmosfera de ar na temperatura ambiente, os hidroperóxidos primários não são detectados, provavelmente devido à baixa mobilidade, já os hidroperóxidos secundários são facilmente observados (COSTA *et. al.,* 1997).

Em seu estudo Costa *et. al.* (1997) relata que a oxidação do radical macroalquil primário induz à formação instantânea do dialquilperóxido e do hidroperóxido primário. Peróxidos são dificilmente detectados por análises espectrométricas ou por métodos analíticos convencionais, tais como o FTIR (infravermelho com transformada de Fourier). Todavia, sob temperaturas acima da ambiente, aproximadamente 80ºC, os peróxidos podem se decompor facilmente em carbonilas. A degradação térmica dos hidroperóxidos primários ocorre à aproximadamente 84ºC, gerando ácidos e H_2 (reação 11) ou ésteres e H_2O (reação 12), pelo seguinte mecanismo:

$$R-CH_2COOH \rightarrow RC(=O)OH + H_2 \quad (11)$$

$$2R-CH_2COOH \rightarrow RC(=O)-O-CH_2-R + 2H_2O \quad (12)$$

A formação do H_2 vem do CH_2 que é transformado em carbonila. A estabilidade térmica do $R-CH_2COOH$ aumenta com o peso molecular e diminui com as ramificações. As reações (11) e (12) podem ser aceleradas na presença de aldeídos (não por cetonas) e ácidos, como por exemplo, o 1-hidroalquilperóxido intermediário, formado imediatamente pela reação entre hidroperóxidos e aldeídos. O H_2 remanescente muitas vezes é decorrente da reação de decomposição do peróxido (COSTA *et. al.*, 1997):

$$R-CH_2-OO-CH_2-R' \rightarrow R-C(O)-O-CH_2-R + H_2 \quad (13)$$

II. 5. Fibras de PEUAPM

As fibras de PEUAPM foram desenvolvidas primeiramente em 1980 por P. Smith e P. J. Lemestra. Estas apresentam alto desempenho como: elevado módulo de Young > 90 GPa, resistência à tração > 3GPa e alongamento na ruptura de até 5% . Estas fibras apresentam-se viáveis para várias aplicações em diversas áreas, revestimento de helicópteros, raquetes de tênis, coletes a prova de balas e cordas náuticas para ancoramento de plataformas, substituindo assim outras fibras tais como as fibras do carbono (RUAN, 2006).

As fibras de PEUAPM são produzidas pelo processo de "*gel spinning*" com altíssima velocidade de tração e apresentam um grau elevado de cristalinidade e densidade baixa, tendo como resultado suas características físicas melhoradas tais como: resistência à tração e resistência ao impacto (KONDO *et. al*. , 2006).

Uma característica intrínseca das fibras de PEUAPM é apresentar baixa energia superficial e possuir uma superfície quimicamente inerte. Isto faz com que a adesão interfacial entre as fibras de PEUAPM e outros compostos seja baixa. Assim, algumas aplicações desta fibra ficam restringidas ao uso como material de reforço em matrizes poliméricas (MOON and JANG, 1999).

Muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de estudar o tratamento da superfície das fibras de PEUAPM, tais como a oxidação a quente, ataque químico e o tratamento com plasma de baixa temperatura.

A oxidação a quente usa uma chama de alta temperatura para queimar a superfície da fibra e introduzir alguns íons excitados entre as cadeias da fibra de PEUAPM. Com alguns ácidos fortes, tais como o ácido crômico e o ácido nítrico, provoca-se um ataque químico que pode introduzir alguns grupos polares na superfície da fibra e aumentar a rugosidade da mesma. O tratamento com o plasma de baixa temperatura pode causar ruptura e recombinação de algumas ligações químicas na superfície da fibra impactada por partículas gasosas ionizadas. As partículas gasosas ionizadas podem ser elétrons, íons ou radicais. Os três métodos mencionados acima podem introduzir alguns grupos ativos na superfície da fibra de PEUAPM, no entanto, alguns problemas como a perda das propriedades mecânicas da fibra é causada ao mesmo tempo. A radiação ultravioleta tem sido também estudada para modificação de superfície e tem-se mostrado eficaz nas propriedades

de superfície dos polímeros assim como também na superfície de fibras (LIANG *et. al.*, 2006).

II. 6. Caracterização Eletroquímica dos Diafragmas e o Modelo de Van Zee, White e Watson

Van Zee, White e Watson (1986) apresentaram um modelo para descrever o desempenho dinâmico de uma célula a diafragma para produção de cloro-soda. O modelo foi baseado em medidas de propriedades do diafragma e na transferência de massa dos íons hidroxilas através do mesmo. O anólito foi modelado simplesmente como uma região em que a concentração de OH^- é fixa, já o diafragma foi modelado como a região em que ocorrem as reações eletroquímicas no sistema cátodo/diafragma/católito. O católito foi considerado como uma região completamente fluidizada do reator. Foram desenvolvidas duas equações neste modelo. A primeira equação descreve a distribuição de concentração dos íons OH^- no diafragma e a segunda descreve a concentração do licor de células. As duas expressões são funções do tempo, das variáveis de operação (h, i e T), das propriedades do diafragma (N_M, P e L) e das constantes físicas (C_F, D_1, E, k, r e m).

A Figura 8 ilustra o esquema experimental utilizado no estudo de Van Zee, White e Watson (1986).

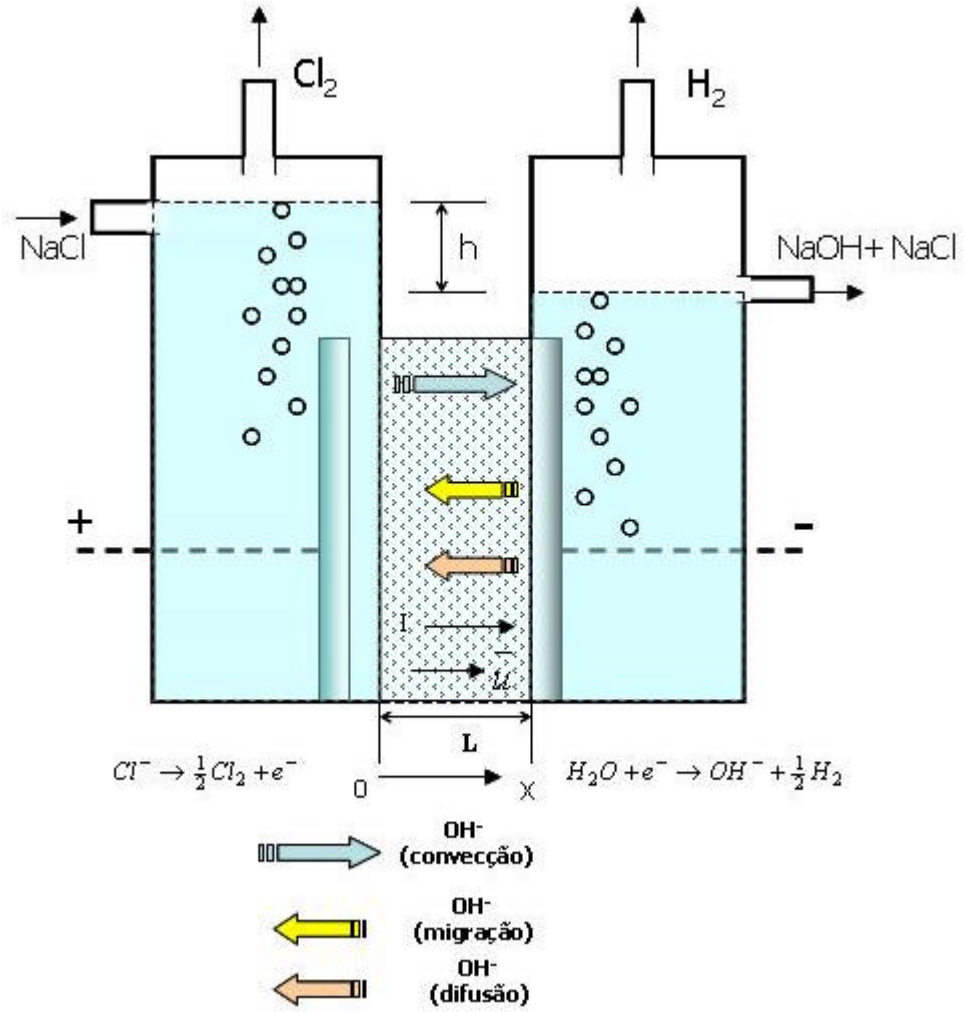


Figura 8: Esquema experimental I de uma célula diafragma para produção cloro-soda.
Fonte: Adaptado de Van Zee, White e Watson (1986).

O diafragma é considerado a “chave” para a eficiência da operação da célula cloro-soda, pois suas propriedades afetam a queda de potencial (-?ϕ), o rendimento (h) e a concentração da soda no licor ($C_{2,f}$). O modelo proposto por Van Zee, White e Watson (1986) pode ser usado para predizer mudanças necessárias nas condições operacionais (por exemplo: i e h), para que seja mantido o h e a $C_{2,f}$. No processo de produção cloro-soda a diafragma os íons OH^- são produzidos no cátodo de acordo com a reação:

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (14)$$

A diferença entre os níveis do anólito e do católito (h = altura hidrostática) força o anólito a percolar através do diafragma. Esta percolação diminui a perda de OH^- do católito para o anólito devido a difusão e migração. Porém esta percolação pode não ser eficiente, de modo que a concentração de OH^- no católito diminui ocasionando a queda da concentração de NaOH no licor. Aumentando-se a densidade de corrente, *i*, aumenta-se também a concentração de OH^- no católito, porém, aumenta-se também a queda de potencial através do diafragma, aumentando a perda de OH^- devido à migração. As propriedades do diafragma também afetam a perda de OH^- devido à difusão, migração e velocidade de percolação (VAN ZEE, WHITE E WATSON, 1986).

Duas medidas têm sido usadas para caracterizar diafragmas: o número de MacMullim (N_M) e a espessura do diafragma (L). O número de MacMullim é dado por:

$$N_M = \frac{r_\bullet}{r_0} = \frac{t}{e} \qquad (15)$$

Outra propriedade do diafragma que tem sido bastante utilizada é a relação N_M . L. Vários modelos (simples e complexos) para célula cloro-soda diafragma têm sido apresentados e estudados há vários anos (WHITE *et. al.*, 1984; CALDWELL *et. al.*, 1983)

Um desses modelos (CALDWELL *et. al.*, 1983) foi usado para analisar o fenômeno do estado-estacionário, incluindo suposições para o plano de reação de dissolução do cloro no diafragma. Entretanto, apenas a essência desse modelo foi apresentada.

Um outro modelo (SCHLEIFF *et. al.*, 1993) citado por Van Zee, White e Watson, 1986, usou a integração numérica para analisar a distribuição de íons Na^+, Cl^- e OH^- e o gradiente de potencial não-linear no diafragma, mas as propriedades do diafragma não foram incluídas no modelo.

O modelo proposto por Van Zee, White e Watson (1986) foi o primeiro a considerar um balanço de massa das espécies através de um meio poroso e que também leva em consideração a dependência com o tempo. Para o desenvolvimento do modelo, algumas suposições foram necessárias:

- as espécies i sejam apenas OH^- e que existam apenas no diafragma e no católito;

- aplicar-se a teoria das soluções diluídas e que a célula seja isotérmica;
- apenas a coordenada espacial através do diafragma na direção do fluxo seja importante;
- a porosidade do diafragma, o número de MacMullim, a permeabilidade e a espessura sejam constantes;
- o coeficiente de dispersão na região porosa, D_a, seja desprezado e que o coeficiente de difusão efetivo nos poros do diafragma possa ser escrito em termos do N_M;
- a densidade de corrente através do diafragma seja simplesmente relacionada com o gradiente de potencial através do diafragma pela condutividade específica do meio;
- a velocidade de percolação através do diafragma esteja relacionada com: a altura hidrostática, a permeabilidade segundo a Lei de Darcy, a viscosidade média da solução no diafragma e com a queda de pressão através do diafragma por ρgh;
- a perda de vapor d'água no anólito e no católito seja desprezível e que a velocidade de alimentação da célula e a velocidade do fluxo de saída sejam iguais;
- os gases gerados (Cl_2 e H_2) sejam suficientes para fluidizarem completamente o anólito e o católito;
- as hidroxilas não participem de nenhuma reação homogênea (não eletroquímica).

Após todas as suposições acima Van Zee, White e Watson (1986) chegaram ao balanço de massa para a hidroxila no diafragma:

$$e\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{\partial N_1}{\partial x} \qquad (16)$$

Após um imenso tratamento matemático Van Zee, White e Watson (1986) chegaram às seguintes equações:

$$N_{OH^-} = \underbrace{-\frac{D_{OH^-}}{N_M}\cdot\frac{dC_{OH^-}}{dx}}_{Difusão} + \underbrace{\frac{D_{OH^-}C_{OH^-}\Im}{N_M RT}\cdot\frac{df}{dx}}_{Migração} + \underbrace{\bar{u}\cdot C_{OH^-}}_{Convecção} \tag{17}$$

$$q = \frac{1-exp\left(\frac{\bar{u}.N_M.L}{D_{OH^-}}\left(1-\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}}\right)\right)}{\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}} - exp\left(\left(1-\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}}\right)\frac{\bar{u}.N_M.L}{D_{OH^-}}\right)}\times 100 \tag{18}$$

$$C_{jL} = \frac{\frac{i}{\Im.\bar{u}}\left(1-exp\left(\frac{\bar{u}.N_M.L}{D_{OH^-}}\left(1-\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}}\right)\right)\right)}{\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}} - exp\left(\left(1-\frac{\Im.i.D_{OH^-}}{R.T.k.\bar{u}}\right)\frac{\bar{u}.N_M.L}{D_{OH^-}}\right)} \tag{19}$$

A equação 17 refere-se à concentração adimensional de OH^- através do diafragma. A equação 18 refere-se à eficiência de corrente em termos da soda e a equação 19 refere-se à concentração de OH^- no diafragma.

Por meio de seus estudos Van Zee, White e Watson (1986) obtiveram os resultados apresentados no Quadro 1.

Quadro 1: Resultados obtidos por Van Zee, White e Watson (1986)

Constantes Físicas
C_F = 5,00 x 10^{-3} mol/cm^3
D_1 = 3,50 x 10^{-3} cm^2/s
E = 1,00 x 10^{-10} mol/cm^2
K = 0,50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$
μ = 1,10 x 10^{-2} g/cm.s
ρ = 1,17 g/cm^3
Propriedades do Diafragma
N_M = 2,00
P = 5,80 x 10^{-11} cm^2
L = 1,00 cm
Variáveis de Operação
h = 25,0 cm
T = 85ºC

Por meio dos resultados obtidos Van Zee, White e Watson (1986) chegaram às seguintes conclusões:

- o modelo proposto pode ser usado para fins de comparação entre dados experimentais e predições teóricas e;
- a solução numérica sugerida para o modelo pode ser usada para fins de controlar a concentração de OH^- no licor de célula, sugerindo-se variações arbitrárias na densidade de corrente.

Van Zee e White (1986) apresentaram um modelo para uma célula de produção de cloro-soda a diafragma no estado estacionário, onde a mesma foi dividida em duas regiões da reação homogênea ácido-base: a primeira região é a da reação do rendimento da soda cáustica e a segunda é a região da concentração de soda no licor de célula.

O modelo foi usado para prever estas equações como função: dos parâmetros operacionais, das constantes físicas e de três propriedades do diafragma: (Número de MacMullim, N_M, permeabilidade, P e espessura, L). O modelo foi utilizado para predeterminar o ponto máximo de correlação entre o rendimento da soda e a sua concentração no licor de células. Para isto, Van Zee e White (1986) utilizaram de comparações com dados experimentais usando a técnica de estimação de parâmetros para determinar os coeficientes de difusão dos íons OH^- e H^+ e da condutividade específica do eletrólito.

De acordo com os autores, o modelo pode ser usado para prever condições operacionais e propriedades do diafragma que levem à um ponto “ótimo” de operação da célula analisando a interface anólito/diafragma e diafragma/católito. O modelo apresenta ainda uma discussão sobre parâmetros adimensionais e dados experimentais obtidos por regressão não-linear (VAN ZEE e WHITE, 1986).

As suposições do modelo são:

- aplicar-se a teoria das soluções diluídas (Newman, 1968);
- apenas a coordenada espacial perpendicular do diafragma é importante;
- as propriedades do diafragma: o número de MacMullim, a permeabilidade e a espessura são constantes com o tempo;
- o coeficiente de difusão efetivo nos poros do diafragma pode ser escrito como a razão entre o coeficiente de difusão e o número de MacMullim:

$$D_{i,e} = \frac{D_i e}{t} = \frac{D_i}{N_M} \tag{20}$$

- a densidade de corrente através do diafragma está relacionada simplesmente com o gradiente de potencial através do diafragma pela condutividade específica:

$$i = \frac{-k}{N_M}\frac{df}{dx} \tag{21}$$

- a velocidade de percolação através do diafragma está relacionada com a altura hidrostática, h, de acordo com a Lei de Darcy e com a viscosidade do meio:

$$\bar{u} = \frac{P}{m}\frac{rgh}{L} \tag{22}$$

- o diafragma está dividido em duas regiões de reação pelo plano localizado em *pt* (ver Figura 9), região onde os íons H^+ estão presentes apenas no lado anódico do plano de reação e a região onde os íons OH^- estão localizados apenas no lado catódico do plano de reação. Neste plano de reação a reação ácido-base ocorre de modo a manter as concentrações de H^+ e OH^- iguais;

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \tag{23}$$

- a perda de vapor d'água no católito é desprezível e a concentração OH^- na interface diafragma/católito é igual à concentração de OH^- no licor de célula;
- a perda de vapor d'água no anólito e a reação homogênea do íon H^+ com o cloro dissolvido são desprezíveis e a concentração de H^+ na salmoura de alimentação é igual à concentração de H^+ na interface anólito/diafragma. Podemos então considerar o pH do anólito como uma variável independente.

Desde que a permeabilidade, P, possa ser calculada diretamente pela relação *fluxo versus h*, onde a área superficial e a porosidade possam ser calculadas facilmente, a P é fácil de ser usada e consequentemente, prefere-se a porosidade no lugar da área superficial, como medida característica do fluxo através do diafragma (GREENKORN, 1983).

Com as devidas suposições, a equação para o balanço de massa no estado estacionário para a OH^- no lado catódico do plano de reação (*pt £ x £ t*) e para o H^+ no lado anódico do plano de reação (0 *£ x £ pt*), pode ser escrita como (VAN ZEE e WHITE, 1986):

$$\frac{dN_i}{dx} = 0 \qquad (24)$$

onde: i=1→ OH^-

i=2→ H^+

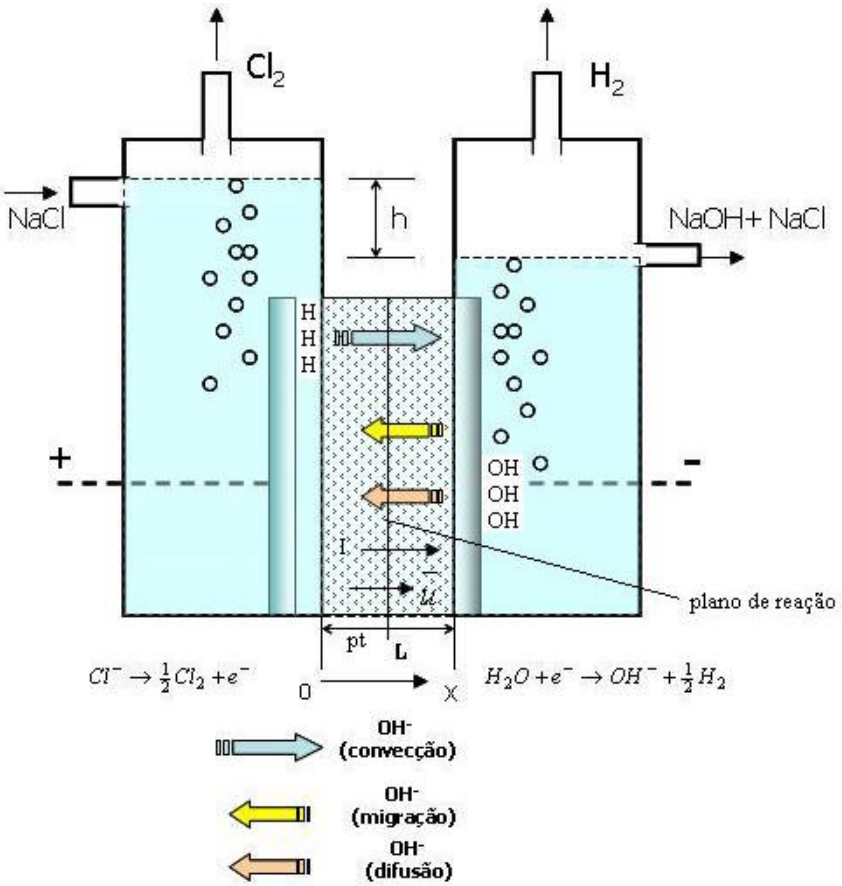


Figura 9: Esquema experimental II de uma célula diafragma para produção cloro-soda.
Fonte: Adaptado de Van Zee e White (1986).

Após um longo tratamento matemático Van Zee e White (1986) chegaram as expressões para a concentração de soda, o rendimento da soda e queda de potencial.

A equação 25 trata da concentração de soda no licor de células.

$$C_1(l) = E + G[\exp(A_1) - \exp(A_1 p)] \tag{25}$$

onde:

$$G = \frac{\dfrac{\Im i E N_M L}{RTk} - \dfrac{i N_M L}{D_1}}{\dfrac{\Im i N_M L}{RTk} exp(A_1 p) - \dfrac{r g h P N_M}{m D_1} exp(A_1)} \tag{26}$$

$$A_1 = \frac{-\Im i N_M L}{RTk} + \frac{r g h P N_M}{m D_1} \tag{27}$$

A equação 28 trata do rendimento da soda.

$$h = \frac{1 - exp\left[\left(1 - \dfrac{\Im i D_{OH^-}}{RTk\bar{u}}\right)\dfrac{\bar{u} N_M L}{D_{OH^-}}\right]}{\dfrac{\Im i D_{OH^-}}{TRk\bar{u}} - exp\left[\left(1 - \dfrac{\Im i D_{OH^-}}{RTk\bar{u}}\right)\dfrac{\bar{u} N_M L}{D_{OH^-}}\right]} \tag{28}$$

A equação 29 trata da queda de potencial.

$$-Df = \frac{\Im i N_M L}{RTk} \tag{29}$$

O rendimento da soda pode ser escrito ainda em ternos de números adimensionais (equação 30) como o número de Peclet e o número de Hine:

$$h = \frac{1 - exp(Pe + Df)}{\dfrac{-Df}{Pe} - exp(Pe + Df)} \tag{30}$$

onde:

$$Pe = \frac{\bar{u} N_M L}{D_{OH^-}} \quad \text{(número de Peclet)} \tag{31}$$

Tem-se ainda um grupo adimensional conhecido como número de Hine:

$$N_H = \frac{i}{C_F \bar{u} \Im} \tag{32}$$

O número de Peclet expressa a medida do efeito da convecção relativa à difusão e é usada frequentemente. A queda de potencial adimensional expressa o efeito da migração iônica e, o número de Hine é a medida da velocidade da reação eletroquímica relativa à convecção através do diafragma e tem sido referenciado desde 1971, onde o apresentaram primeiramente como:

$$N_H = \frac{i}{\bar{u} \Im} \tag{33}$$

Os grupos adimensionais podem ser usados para expressar a distribuição de concentração de OH^- através do diafragma:

$$y_1 = \frac{C_1(x)}{C_F} = \frac{E}{C_F} + \frac{\left[\frac{E}{C_F} + \frac{PeN_H}{\Delta f}\right]\{\exp[A_1(x-p)] - 1\}}{1 + \frac{Pe}{\Delta f}\exp[A_1(1-p)]} \tag{34}$$

Por meio de seus estudos Van Zee e White (1986) obtiveram os resultados apresentados no Quadro 2 e 3.

Quadro 2: Resultados obtidos por Van Zee e White (1986)

Constantes Físicas
$D_1 = 3{,}50 \times 10^{-3}$ cm^2/s
$D_2 = 1{,}51 \times 10^{-4}$ cm^2/s
$E = 1{,}00 \times 10^{-10}$ mol/cm^2
$K = 0{,}50$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$
$\mu = 1{,}10 \times 10^{-2}$ g/cm-s
$\rho = 1{,}17$ g/cm^3
Propriedades do Diafragma
$N_M = 2{,}00$
$P = 5{,}80 \times 10^{-11}$ cm^2
t = 1,00 cm
Variáveis de Operação
$C_{2,f} = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol/cm^3
T = 85 ºC
i e *h* são independentes

Quadro 3: Comparação com dados experimentais obtidos por Van Zee e White (1986)

Parâmetros	Estimativa	95% de confiança	Unidades
Caso A: parâmetros estimados com a posição do plano variável			
D_1	$2{,}810 \times 10^{-3}$	$0{,}114 \times 10^{-3}$	cm^2/s
D_2	$3{,}339 \times 10^{-5}$	$1{,}842 \times 10^{-5}$	cm^2/s
K	0,337	0,016	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
G	$1{,}611 \times 10^{2}$	------	----
Caso B: parâmetros estimados com a posição do plano fixada			
D_1	$2{,}826 \times 10^{-3}$	$0{,}112 \times 10^{-3}$	cm^2/s
K	0,338	0,016	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
G	$1{,}627 \times 10^{2}$	------	-----

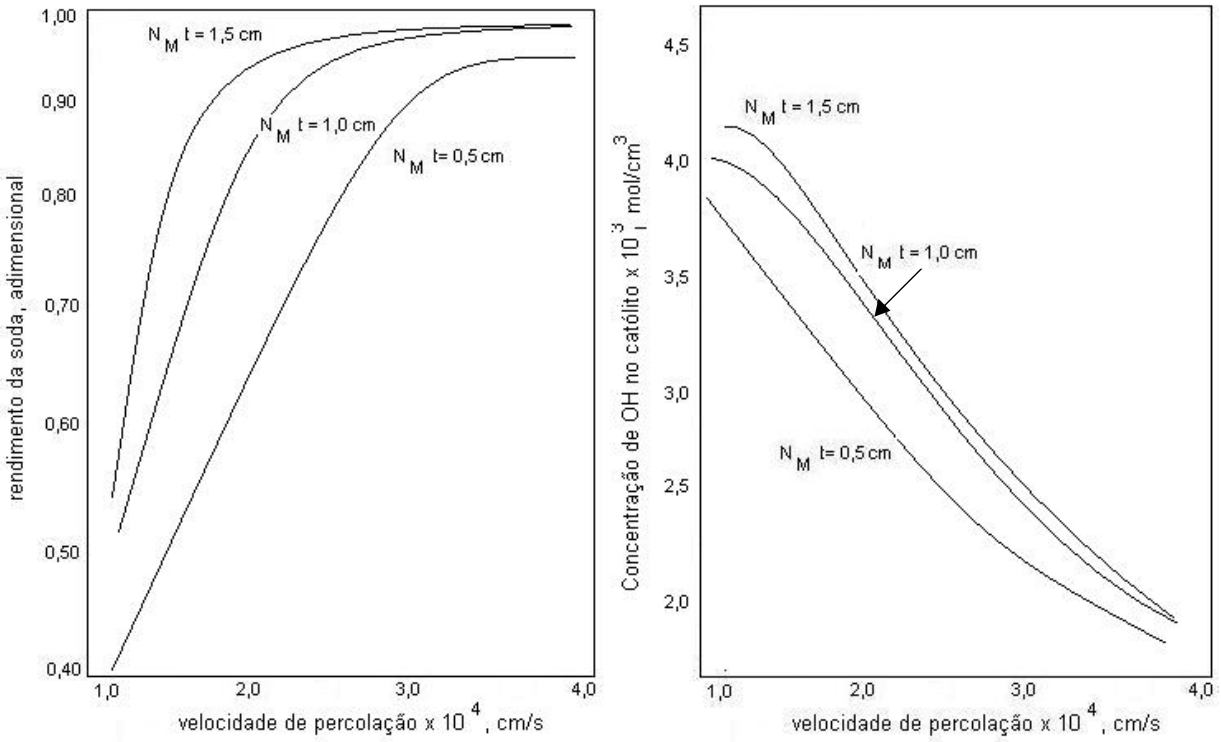
Por meio dos resultados obtidos Van Zee e White (1986) chegaram às seguintes conclusões:

- a formulação do modelo foi feita para a reação de neutralização ácido-base no diafragma, em termos de medidas de propriedades do diafragma com o desenvolvimento de uma equação direta com técnicas de predições;

- esta comparação foi acompanhada com técnicas de estimação de parâmetros que mostram que os valores previstos para o rendimento da soda, η e para a queda de potencial no diafragma, $\Delta\phi$, foram razoáveis;
- análises dos parâmetros estimados mostraram que um desenvolvimento experimental adicional foi necessário para que os parâmetros estimados fossem confiáveis para o coeficiente de difusão dos íons OH^-.

Van Zee, White e Watson (1986) e Van Zee e White (1986) utilizando os seus modelos propostos geraram diversos perfis para a concentração e o rendimento da NaOH durante a operação de uma célula eletroquímica de produção cloro-soda.

As Figuras 10 a 13 apresentam os referidos perfis.



(a) (b)

Figura 10: Perfis preditos pelo modelo. (a) rendimento da soda em função da velocidade de percolação. (b) concentração de hidroxilas no católito em função da velocidade de percolação.
Fonte: White, Van Zee e Beckerdite, 1983.

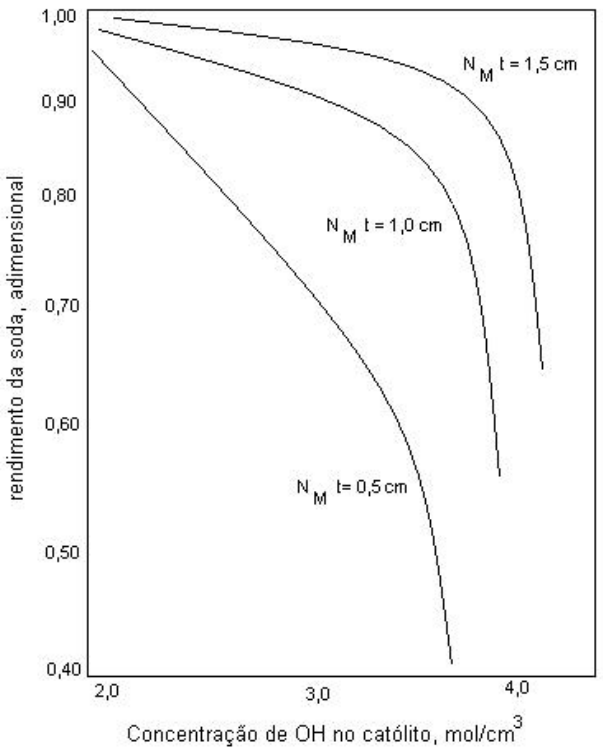
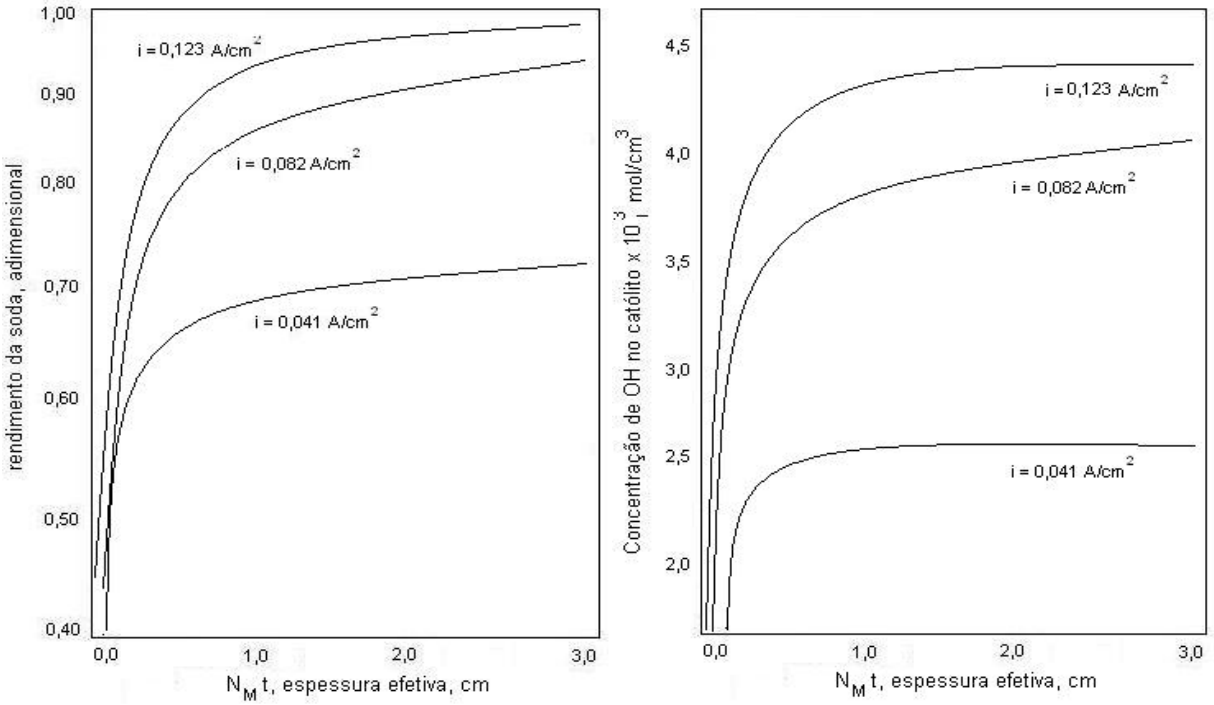


Figura 11: Perfis preditos pelo modelo para o rendimento da soda em função da concentração de hidroxilas no católito.
Fonte: White, Van Zee e Beckerdite, 1983.



(a) (b)

Figura 12: Perfis preditos pelo modelo. (a) rendimento da soda em função da espessura efetiva do diafragma. (b) concentração de hidroxilas no católito em função espessura efetiva do diafragma.
Fonte: White, Van Zee e Beckerdite, 1983.

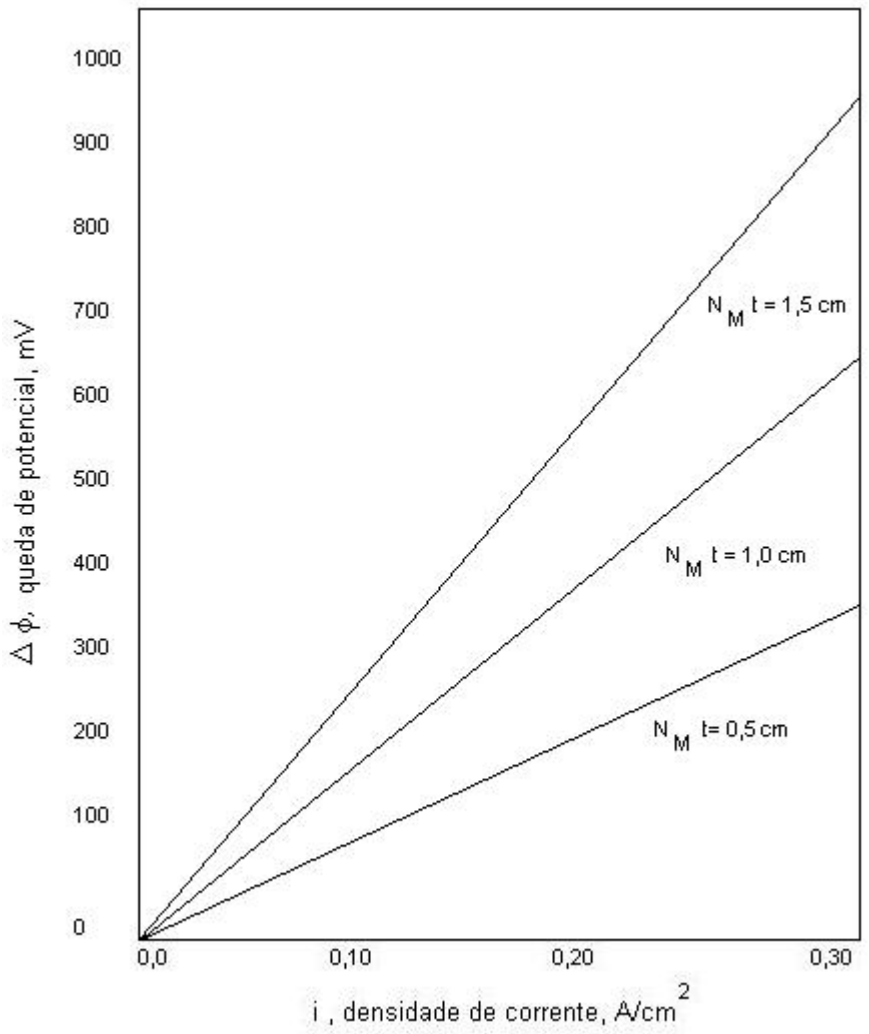


Figura 13: Perfis preditos pelo modelo para a queda de potencial da célula em função da densidade de corrente, para três valores de espessura efetiva do diafragma.
Fonte: White, Van Zee e Beckerdite, 1983.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E METODOLOGIA

III. 1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com massa molecular de 7,0 x10^6 g/mol, fornecidas pela Braskem Unidade Camaçari - BA;
- fibras de amianto, fornecidas pela Braskem Unidade cloro-soda - AL;
- salmoura mineral previamente tratada, possuindo uma concentração de cloreto da ordem de 210g/L, fornecidas pela Braskem Unidade cloro-soda - AL;

III. 2. Métodos

Para melhor entendimento da metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, a mesma foi dividida em duas etapas. A primeira refere-se a caracterização química das fibras de PEUAPM e a segunda etapa refere-se ao desempenho eletroquímico das mesma.

III. 2. 1. ETAPA I – Caracterização Química das fibras de PEUAPM

III. 2. 1. 1. Resistência Química

Os ensaios de resistência química das fibras de PEUAPM foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG, o objetivo foi investigar o desempenho das mesmas nas condições de operação equivalentes àquelas nas quais opera a célula eletroquímica industrialmente, ou seja, ambiente extremamente agressivo, com pH ácido no compartimento anódico e pH básico no compartimento catódico, além de alta temperatura, aproximadamente 90ºC.

O ataque químico das fibras de PEUAPM foi realizado na temperatura de 90°C utilizando-se um controlador de temperatura - Cole Parmer modelo-4770 com sensor tipo J e aquecedor 100W. Foi utilizada uma massa de 26g da fibra PEUAPM

e acondicionada em um recipiente de vidro contendo 900 ml de solução. Foram preparadas três diferentes tipos de soluções, a saber:

- solução 1: NaOH (1,0 M);
- solução 2: HCl (6,0 M);
- solução 3: salmoura (5,5M).

  A seqüência utilizada para o referido experimento foi a seguinte:
- a solução 1 foi colocada no recipiente de vidro juntamente com as 26g das fibras;
- os dispositivos de aquecimento (sensor e termopar) foram introduzidos no recipiente;
- alcançada a temperatura de 90ºC, o material foi submetido a 96 horas de exposição à solução 1;
- após decorrido o tempo de exposição, a solução foi filtrada e as fibras retidas foram secas em estufa durante 2 horas sob temperatura de 60°C;
- após o tempo de secagem, foi recolhida uma amostra para caracterização e as fibras restantes seguiram para a exposição da solução 2;
- desta vez, a solução 2 foi colocada no recipiente de vidro juntamente com as fibras;
- os dispositivos de aquecimento foram novamente introduzidos no recipiente e após alcançada a temperatura de 90ºC, o material foi exposto por 96 horas à solução 2;
- após decorrido o tempo de exposição, a solução 2 foi filtrada e as fibras retidas foram secas em estufa e recolhida mais uma amostra para caracterização;
- as fibras restantes novamente foram levadas para o recipiente de vidro desta vez com a solução 3;
- mais uma vez os dispositivos de aquecimento foram introduzidos no recipiente e após alcançada a temperatura de 90ºC, o material foi exposto por 96 horas à solução 3;
- após decorrido o tempo de exposição, a solução 3 foi filtrada e as fibras retidas foram secas em estufa e recolhida a última amostra para caracterização.

Como pode ser observado, a primeira amostra foi submetida apenas à exposição da solução de NaOH por 96 horas. A segunda amostra por sua vez, foi submetida à exposição subseqüente das soluções de NaOH e HCl, respectivamente por 96 horas cada uma, totalizando assim um tempo total de exposição de 192 horas. Já a terceira e última amostra recolhida foi então submetida ao ataque das três soluções de NaOH, HCl e salmoura, respectivamente por 96 horas cada uma, totalizando assim um tempo de exposição total de 288 horas.

A Figura 14 ilustra o esquema experimental desenvolvido para a exposição das fibras de PEUAPM às soluções de NaOH, HCl e salmoura na temperatura de 90ºC para a determinação de sua resistência química.

Controlador de temperatura

Figura 14: Sistema de aquecimento.

III. 2. 1. 2. Caracterização das Fibras de PEUAPM

III. 2. 1. 2. 1. Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de infravermelho (FTIR) foram realizados no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG, utilizando o equipamento Nicolet Avatar modelo TM 360 ESP acoplado a um microcomputador com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

III. 2. 1. 2. 2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips, modelo XL30. As amostras receberam recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás – CT-Gás em Natal no Rio Grande do Norte.

III. 2. 1. 2. 3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, utilizando um sistema SHIMADZU, modelo DSC-50, com uma razão de aquecimento de 1°C.min^{-1} a partir da temperatura ambiente até o alcance de 300ºC, sob atmosfera ambiente.

III. 2. 1. 2. 4. Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico (tração) foi realizado na PROPIL Indústria e Comércio de Fibras LTDA, Americana - SP, utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC 2000, sob atmosfera ambiente. A velocidade de ensaio foi de 1,0 mm/min. Os corpos-de-prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D3379 para os espécimes em forma de fibras.

III. 2. 2. ETAPA II – Desempenho eletroquímico das fibras de PEUAPM

III. 2. 2. 1. Deposição do Diafragma

Nesta etapa foram confeccionados diafragmas com diferentes composições, variando de 100% amianto, passando pelo balanço de 95:5 a 10:90% de amianto: PEUAPM até 100% PEUAPM. A Tabela 1 mostra as composições características físicas dos diafragmas avaliados.

Tabela 1: Composição dos diafragmas avaliados.

Composição	Código da amostra
100% Amianto	**R**
5% PEUAPM + 95% amianto	**A**
10% PEUAPM + 90% amianto	**B**
20% PEUAPM + 80% amianto	**C**
30% PEUAPM + 70% amianto	**D**
40% PEUAPM + 60% amianto	**E**
50% PEUAPM + 50% amianto	**F**
60% PEUAPM + 40% amianto	**G**
70% PEUAPM + 30% amianto	**H**
80% PEUAPM + 20% amianto	**I**
90% PEUAPM + 10% amianto	**J**
100% PEUAPM	**K**

Para deposição dos diferentes diafragmas com várias composições de amianto:PEUAPM, foi utilizado o procedimento baseado no utilizado pela antiga LPD (Trikem S/A) acrescido de alguns modificações (novo equipamento para deposição). O procedimento consiste 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 kg de amianto/m^2 de área catódica que é a densidade do diafragma utilizada pela indústria; a massa a ser depositada sobre o cátodo é de aproximadamente 7g.

A Figura 15 mostra o esquema experimental montado exclusivamente para o novo método de deposição do diafragma.

A solução de amianto/PEUAPM/NaOH foi agitada com ar comprimido durante 0,5 h. Ao ser iniciada a deposição, a agitação foi interrompida e iniciada a filtragem da solução por meio de uma bomba de vácuo com a válvula aberta. Após o término da deposição, o diafragma ficou submetido a um vácuo de secagem por 30 min. O

Processo de deposição teve uma duração de aproximadamente 1 hora para cada um dos diafragmas estudados.

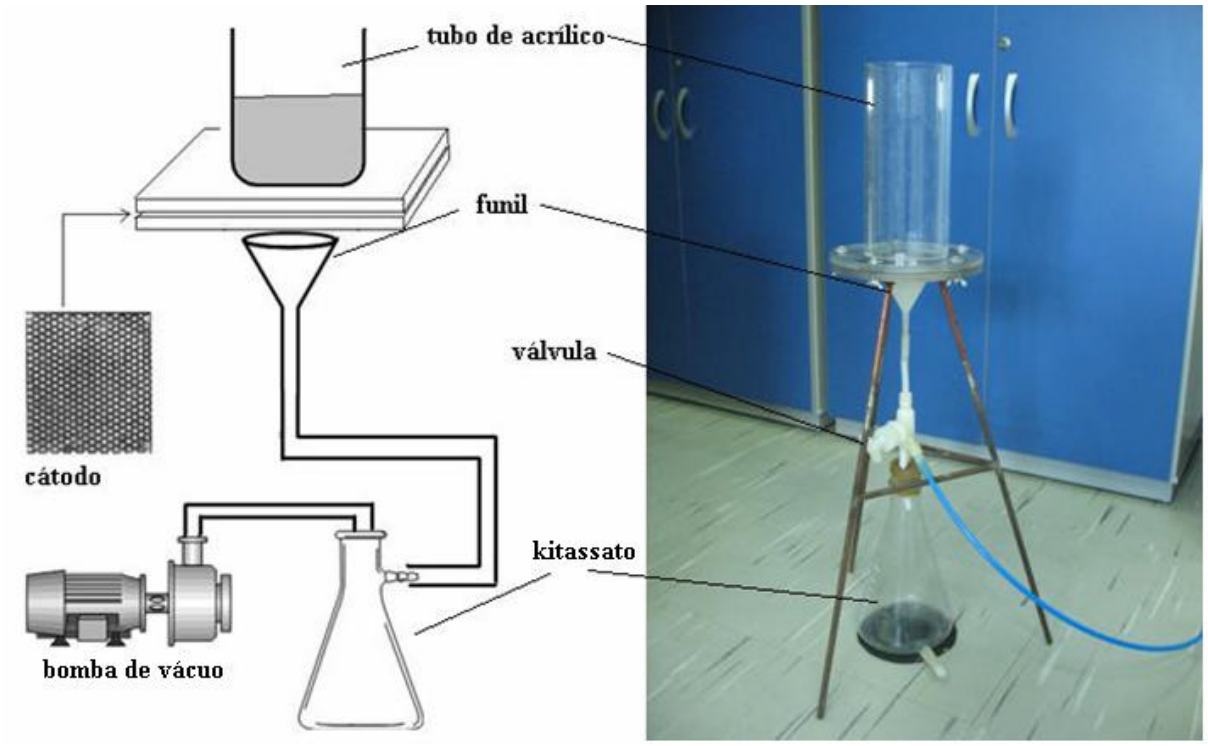


Figura 15: Montagem experimental para deposição dos diafragmas estudados.

III. 2. 2. 2. Tratamento Térmico dos Diafragmas

Uma vez que os diafragmas são formados por fibras de amianto e PEUAPM, foi feito um tratamento térmico de modo a favorecer a fixação das fibras entre si, e entre o material catódico na qual foi depositado (SAE 1020 – placa perfurada).

A curva de tratamento térmico utilizada para os diafragmas estudados foi baseada na curva indicada pela Braskem/UCS/AL para os diafragmas de amianto e SM2 utilizado atualmente na produção de cloro-soda industrialmente, e está mostrada na Figura 16.

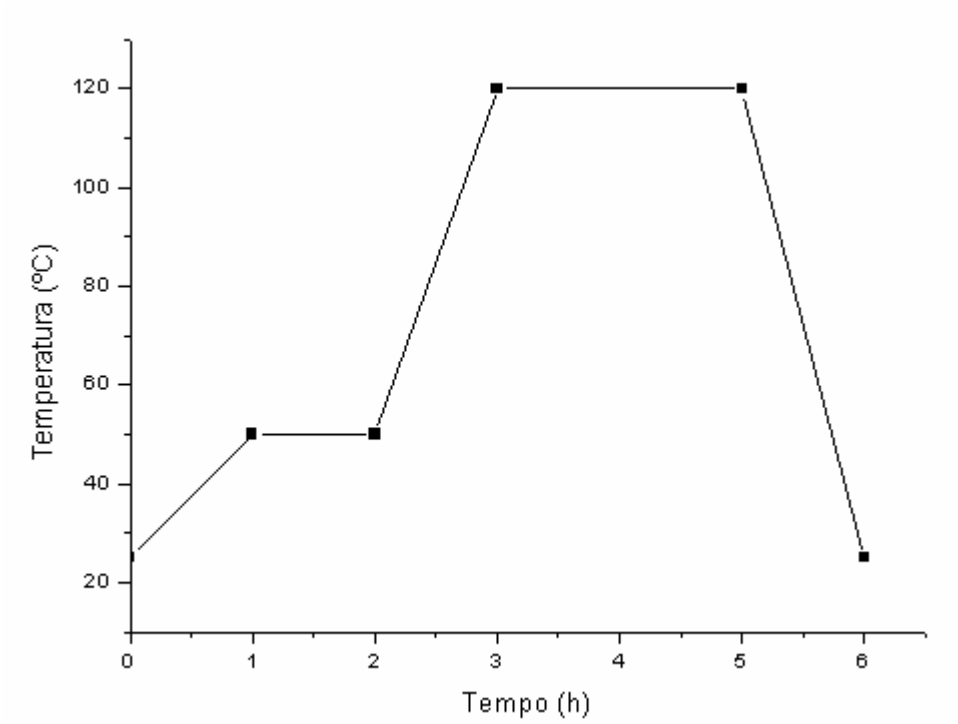


Figura 16: Curva de tratamento térmico do diafragma.

O tratamento térmico foi realizado numa faixa de temperatura variando entre 25ºC e 120ºC (baseando-se na temperatura de fusão do PEUAPM que ocorre a aproximadamente 135ºC) numa mufla da marca Barnstead/Thermolyne, modelo Furnace 47900 durante 6 horas. Após o ciclo térmico foram feitas as medidas de espessura do diafragma depositado, utilizando um medidor de espessura Minitest 4100 da Elecktrophysik.

III. 2. 2. 3. Caracterização dos Diafragmas

III. 2. 2. 3. 1. Ensaios de Permeabilidade

Para a determinação da permeabilidade dos diafragmas foi seguida a metodologia empregada por Gallone (1973) que consiste na passagem de um fluído, no caso água, através do diafragma, estando este isolado na boca de um funil de área S, conectado à um tubo piezométrico com um bastão de seção s (Figura 17).

Aspirando-se a extremidade superior do bastão, a área de evacuação do sistema desloca a água contida no recipente para o espaço vazio. Depois de estabelecida a comunicação superior com a atmosfera deixa-se fluir para baixo a

água através do diafragma, medindo-se, a partir de um certo instante, o valor da altura de H para diversos intervalos de tempo.

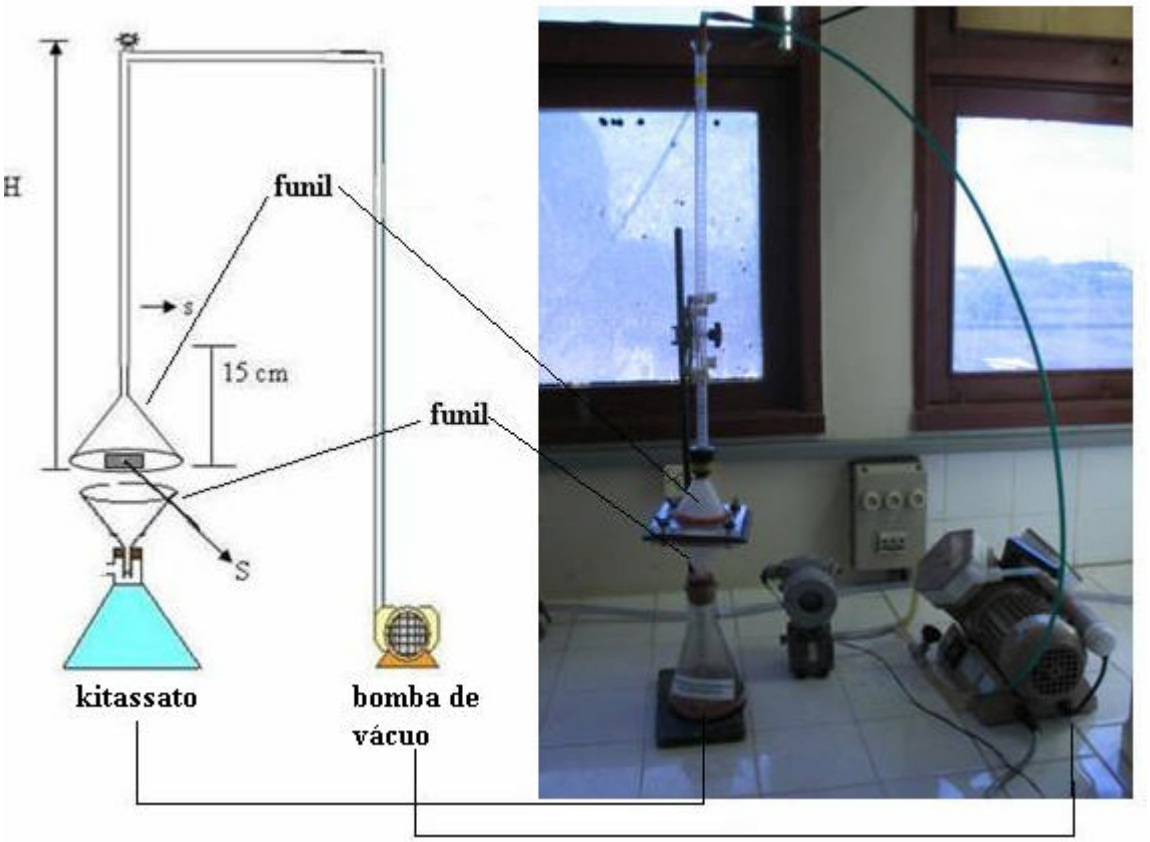


Figura 17: Equipamento desenvolvido para a determinação de permeabilidade.

III. 2. 2. 3. 2. Ensaios de MacMullim

A metodologia utilizada neste trabalho para a determinação do número de MacMullim foi baseada no trabalho de Poush *et. al.* (1983).

A metodologia consiste em realizar a medição direta da resistência do meio apenas com o eletrólito (R_0) e a resistência do meio com eletrólito/diafragma (R) por meio do sistema experimental desenvolvido neste trabalho, como mostrado na Figura 18. De posse dessas duas medidas foi determinada a resistividade do eletrólito (ρ_0) e a resistividade do eletrólito/diafragma ($\rho_\bullet$), onde utilizou-se a equação 11 e determinou-se o número de MacMullim (N_M).

O sistema experimental desenvolvido exclusivamente para realização das medidas do N_M deste trabalho é constituído por uma célula em acrílico, composta por duas semicélulas simétricas, onde são introduzidos o diafragma e a solução eletrolítica de NaOH (60g/L) para medição de condutividade, um gerador de

freqüência marca Minipa Modelo MGF-4201 que opera numa freqüência de 1244Hz com o objetivo de não possibilitar reação eletroquímica na superfície do eletrodo e um dispositivo registrador de condutividade projetado e construído pelo laboratório de Instrumentação e Medidas Científicas – LIMC da UFCG/UAEE;

Figura 18**:** Sistema experimental medição do número de MacMullim.

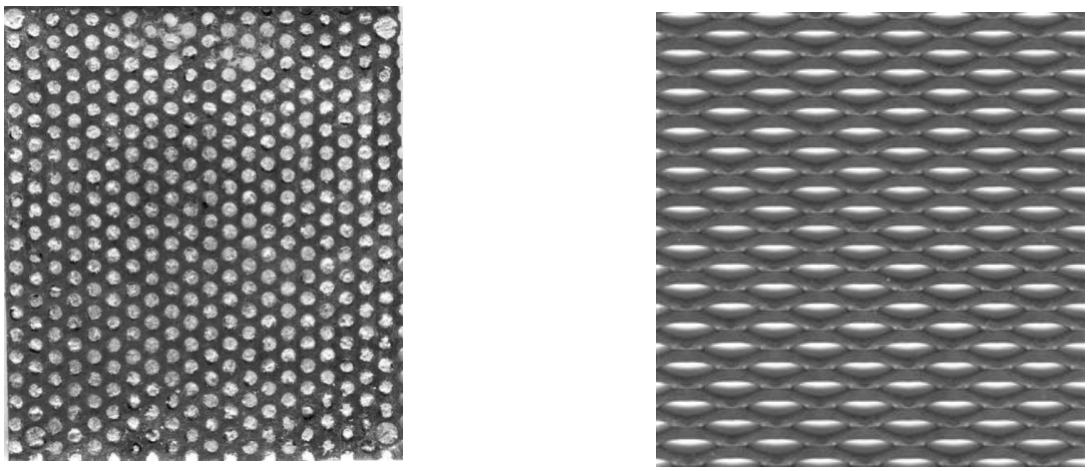
III. 2. 2. 3. 3. Eletrólise

Após a deposição dos diafragmas de amianto/PEUAPM sobre a placa catódica nas proporções indicadas na Tabela 1 e o subseqüente tratamento térmico, foi realizada a eletrólise utilizando o diafragma composto por fibras de amianto e PEUAPM.

Para o início do processo de eletrólise, a célula eletroquímica foi alimentada com uma salmoura acidificada (pH entre 3,5 e 4,0) com HCl e concentrada com NaCl mineral até a concentração de 320 g/L. A eletrólise foi realizada em um reator eletroquímico contendo duas semi-células, uma anódica e outra catódica, separadas pelo diafragma o que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semi-células, como mostra a Figura 19.

A eletrólise teve uma duração de aproximadamente 72 horas para cada diafragma sendo utilizada uma densidade de corrente anódica da ordem de 2,63

KA/m^2. O cátodo e o ânodo utilizados para a eletrólise foram uma placa perfurada SAE 1020 (Figura 19 a) e o DSA® da DeNora (Figura 19 b).



(a) (b)

Figura 19: Eletrodos utilizados. (a) cátodo e (b) ânodo.

A Figura 20 ilustra a célula eletroquímica de bancada utilizada nesta pesquisa.

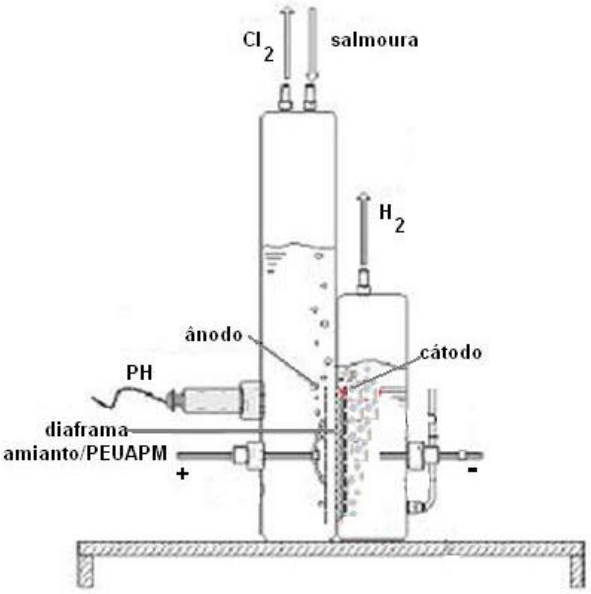


Figura 20: Célula eletroquímica de bancada.

A eletrólise foi realizada com o objetivo de se investigar a resistência química do PEUAPM presente no diafragma à exposição simultânea de gás cloro e solução de soda cáustica, bem como seu desempenho como separador.

Após o término da eletrólise, determinado pela concentração de 120 g/L de NaOH, o que ocorreu por volta de aproximadamente 72 horas para cada experimento. Foram quantificados os índices de cloretos e cloratos no licor de célula, parâmetros esses que são um indicativo do bom desempenho do diafragma usado como separador entre os compartimentos catódico e anódico.

Isto é necessário, pois 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 atestarmos a boa qualidade da solução de soda produzida são requeridos baixos índices de cloretos e cloratos.

Parte dessa eficiência da migração do Na^+ eletrolisado através do diafragma e consequentemente da “barreira” à migração reversa do OH^- é devido ao conjunto permeabilidade/espessura/peso apresentado pelo separador, que no caso deste trabalho será utilizada como referência a permeabilidade apresentada pelo amianto que é o material utilizado industrialmente no processo eletroquímico de produção cloro-soda.

Para a determinação dos índices de soda, cloretos e cloratos seguiram-se a metodologia padrão de análises química descrita nos anexos I a IV.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 1. ETAPA I – Caracterização Química das fibras de PEUAPM

IV. 1. 1. Resistência Química das fibras de PEUAPM

A resistência química das fibras de PEUAPM quando submetidas ao ataque químico a quente das soluções de NaOH, HCl e salmoura, foi avaliada por meio das análises de espectroscopia no infravermelho – FTIR, calorimetria diferencial exploratória – DSC e ensaios mecânicos de tração.

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho apresentados pelas amostras: PEUAPM, PEUAPM / NaOH, PEUAPM / NaOH / HCl e PEUAPM / NaOH / HCl / salmoura.

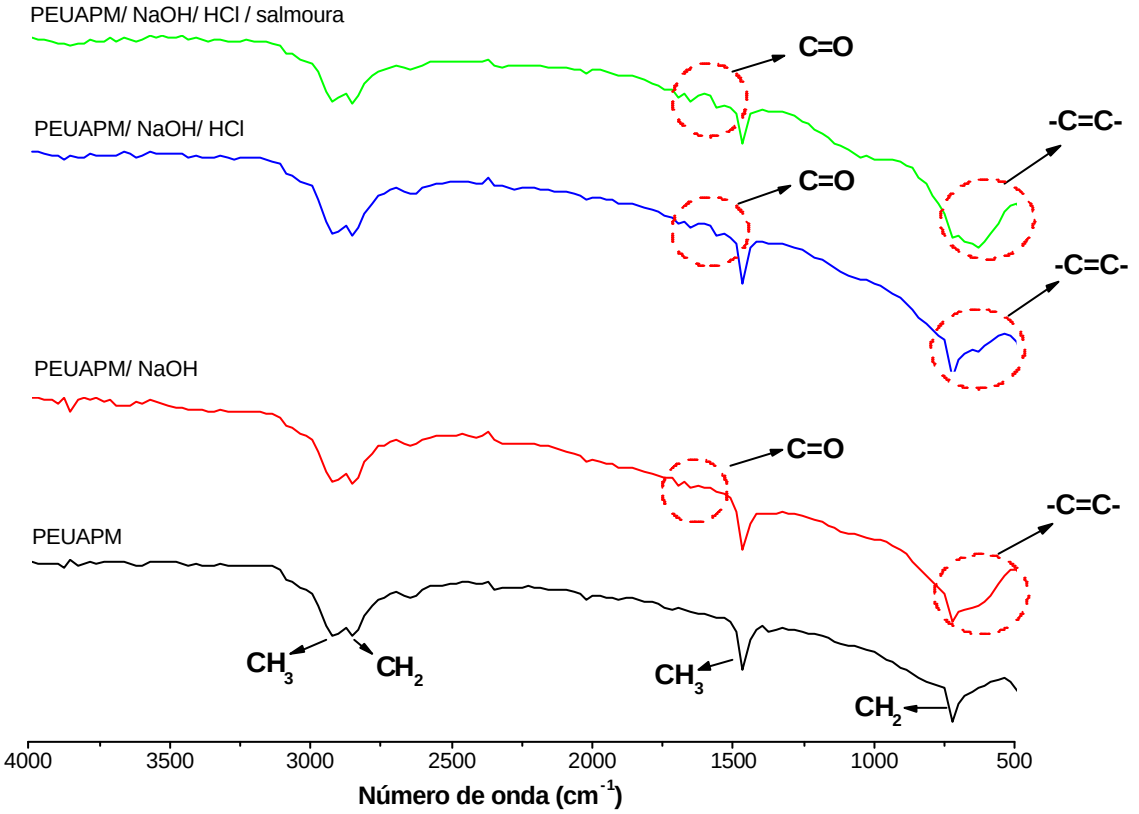


Figura 21**:** Espectros de infravermelho das fibras de PEUAPM sem e com exposição química das soluções de NaOH, HCl e salmoura, respectivamente, na temperatura 90ºC durante 96 horas.

Por meio da análise do espectro de infravermelho da amostra antes do ataque químico, pode-se verificar quatro bandas ou vibrações características do PEUAPM. A primeira, na faixa de 700 cm^{-1} proveniente da deformação angular assimétrica de CH_2. A segunda, na faixa de 1500 cm^{-1} decorrente da deformação angular simétrica de CH_3. A terceira, na faixa de 2800 cm^{-1} proveniente da deformação axial de CH_2. A quarta e última banda característica encontra-se na faixa de 3000 cm^{-1} referente à deformação axial de CH_3.

Comparando os espectros das amostras antes e após o ataque químico, a quente, das soluções de NaOH, HCl e salmoura respectivamente, observa-se que o mesmo não ocasionou grande modificação das cadeias poliméricas, uma vez que todos os espectros apresentam as mesmas bandas características do PEUAPM original. No entanto, pode-se notar também o aparecimento de um "ombro" característico da insaturação, –C=C–, em torno de 650 cm^{-1} e um pico discreto de transmitância característico da carbonila em torno de 1700 cm^{-1} o que comprova um início de oxidação do PEUAPM, o que poderá ser observado melhor por meio das análises de MEV. Bandas características de carbonilas indicando a oxidação do PEUAPM já foram reportadas por Jacobson (2006a) e (2006b); Jacobson, *et. al.* (2001); Kurtz *et. al* (2001) e Costa *et. al.* (1997).

A Figura 22 mostra as curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) obtidas para as fibras de PEUAPM sem e com exposição química às soluções de NaOH, HCl e salmoura respectivamente, na temperatura de 90ºC durante 96 horas.

A Tabela 2 apresenta as propriedades térmicas das fibras de PEUAPM sem e com exposição química em soluções de NaOH, HCl e salmoura respectivamente.

Analisando os resultados apresentados na Figura 22a e Tabela 2, pode-se observar que a fibra de PEUAPM antes da exposição química apresentou dois picos, um primeiro pico, endotérmico, referente à fusão do polímero com temperatura inicial de fusão ($T_{onset,m}$) em torno de 135ºC e um segundo pico, exotérmico, referente à decomposição do polímero com temperatura inicial de decomposição ($T_{onset,d}$) em torno de 191ºC. Observa-se ainda que a entalpia de fusão foi de aproximadamente de 206 J/g.

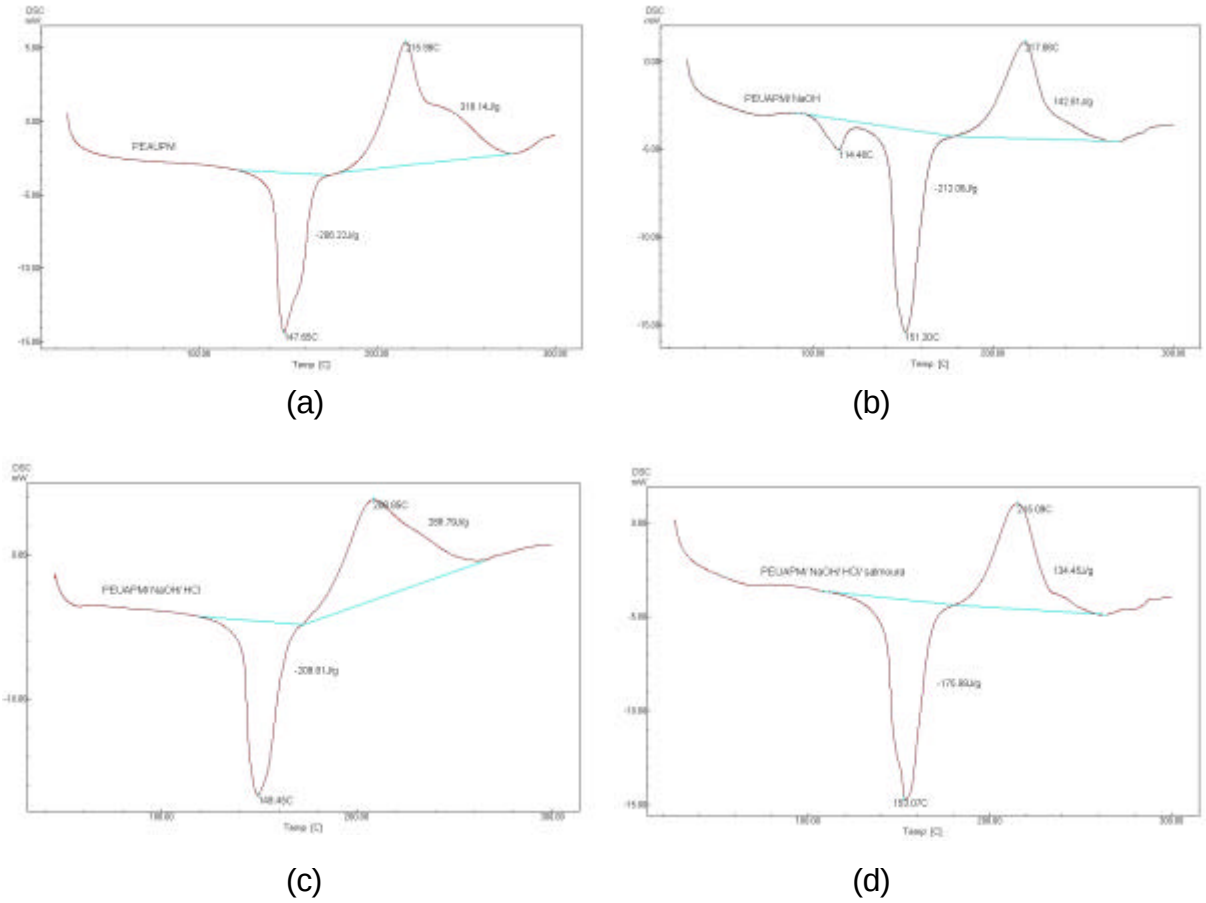


Figura 22: Curva de DSC para as fibras de PEUAPM. (a) sem exposição química, (b) exposição química à NaOH (1,0 M), (c) exposição química à NaOH (1,0 M) e HCl (6,0 M) respectivamente e (d) exposição química à NaOH (1,0 M), HCl (6,0 M) e salmoura (5,5 M) respectivamente

Tabela 2: Propriedades térmicas das fibras de PEUAPM sem e com exposição química em soluções de NaOH, HCl e salmoura respectivamente.

Material	DH_m **(J/g)**	$T_{onset,m}$ **(ºC)**	$T_{onset,d}$ **(ºC)**	X_C **(%)**
PEUAPM	206	135	191	84
PEUAPM/ NaOH	212	137	195	86
PEUAPM/NaOH/ HCl	210	136	194	85
PEUAPM/NaOH/ HCl/ salmoura	176	136	182	72

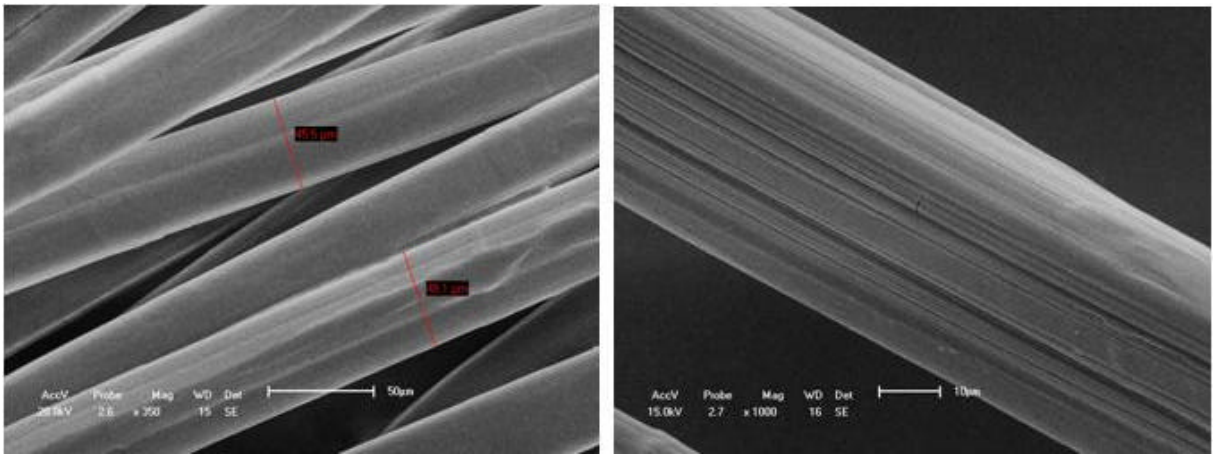
Analisando os resultados apresentados na Figura 22b e Tabela 2, pode-se observar que a fibra de PEUAPM após a exposição química na solução de NaOH (1,0 M) por 96 horas na temperatura de 90ºC apresentou três picos, um primeiro pico, endotérmico, referente provavelmente à contaminação na atmosfera do forno, desta forma sendo este desconsiderável; um segundo pico, também endotérmico, referente à fusão completa das cadeias poliméricas com temperatura inicial de fusão ($T_{onset,m}$) em torno de 137ºC e um terceiro e último pico, exotérmico, referente à decomposição do polímero com temperatura inicial de decomposição ($T_{onset,d}$) em torno de 195ºC. A entalpia referente à fusão foi em torno de 212 J/g.

Por meio dos resultados contidos na Figura 22c e Tabela 2, nota-se que a fibra de PEUAPM após a exposição química consecutiva das soluções de NaOH (1,0 M) e HCl (6,0 M) por 96 horas cada uma numa temperatura de 90ºC apresentou dois picos, um primeiro pico, endotérmico, referente à fusão das cadeias poliméricas com temperatura inicial de fusão ($T_{onset,m}$) em torno de 136ºC e um segundo pico, exotérmico, referente à decomposição do polímero com temperatura inicial de decomposição ($T_{onset,d}$) em torno de 194ºC. A entalpia decorrente da fusão apresentou-se em tono de 210 J/g.

Após a análise da Figura 22d e Tabela 2, observa-se que a fibra de PEUAPM após a exposição química consecutiva das soluções de NaOH (1,0 M), HCl (6,0 M) e salmoura (5,5 M) por 96 horas cada uma numa temperatura de 90ºC apresentou também dois picos, um primeiro pico, endotérmico, referente à fusão das cadeias poliméricas com temperatura inicial de fusão ($T_{onset,m}$) em torno de 136ºC e um segundo pico, exotérmico, referente à decomposição do polímero com temperatura inicial de decomposição ($T_{onset,d}$) em torno de 182ºC. Observa-se ainda que a entalpia decorrente da fusão apresentada pelo polímero foi em tono de 176 J/g.

Analisando-se conjuntamente os resultados da calorimetria diferencial exploratória apresentados pelas fibras de PEUAPM, observa-se que a exposição química ocasionou uma queda na cristalinidade das fibras em torno de 15% , que de acordo com a literatura (MAITY *et. al* (2008 b) é devido a uma redução parcial na simetria do arranjo ordenado das moléculas de altíssimo peso molecular do PEUAPM, bem como uma redução na temperatura inicial de decomposição em torno de 4%, comprovando que houve oxidação das fibras de PEUAPM, conforme já evidenciado no infravermelho.

A Figura 23 a e b ilustra as micrografias da superfície da fibra de PEUAPM antes do ataque químico.

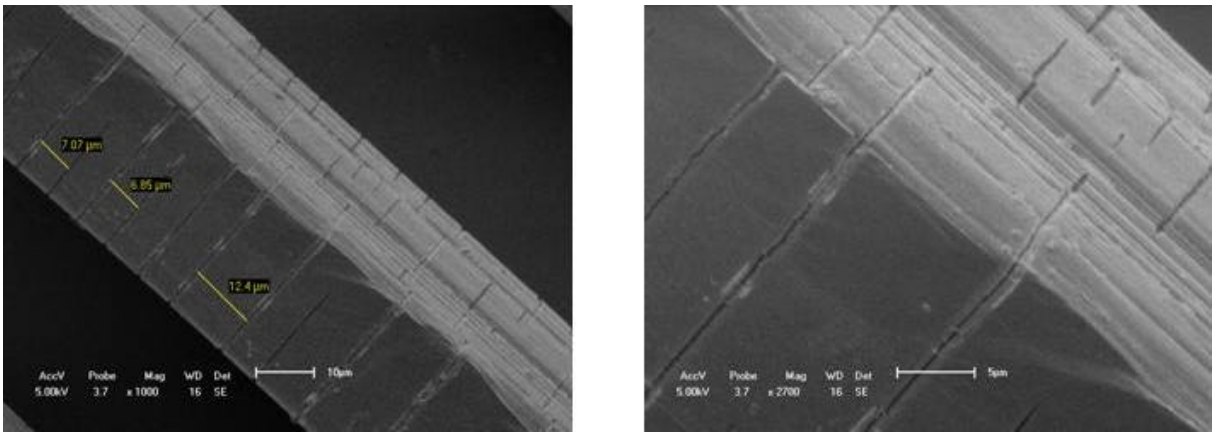


(a) (b)

Figura 23: Fibra de PEUAPM sem tratamento químico. (a) aumento de 350x e (b) aumento de 1000x. Tempo de exposição de 96 horas e Temperatura de 90ºC.

Por meio das micrografias apresentadas na Figura 23a e b pode-se observar que as fibras de PEUAPM possuem forma retangular, como na maioria das fibras naturais e sintéticas, e possuem uma espessura de aproximadamente 44,5 µm. Vale destacar ainda que a superfície das fibras não é lisa, e sim apresentando ranhuras, característica do processo de fabricação das fibras. Uma morfologia semelhante já foi observada por Maity *et. al.* (2008a) e Liang *et. al.* (2006) para fibras de PEUAPM.

A Figura 24 ilustra a superfície das fibras de PEUAPM após a exposição à solução de NaOH (1M) durante 96 horas à temperatura de 90ºC.



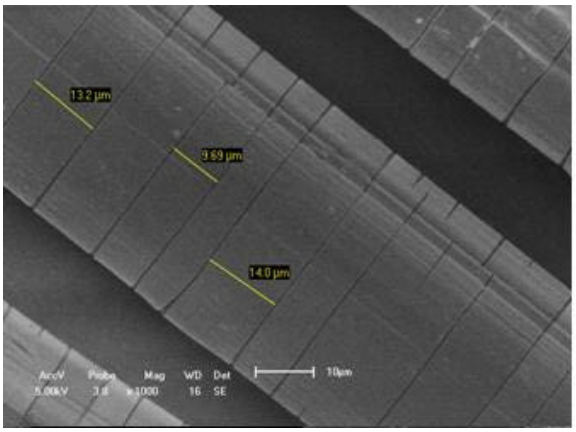
(a) (b)

Figura 24: Fibra de PEUAPM após tratamento com NaOH (1M). (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2700x.

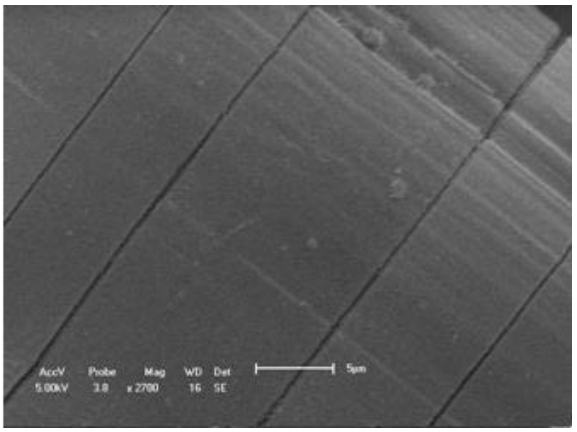
Por meio da observação da Figura 24 pode-se observar que a exposição das fibras de PEUAPM à solução de NaOH (1,0 M), durante 96 horas à 90ºC, provocou o aparecimento de microfissura superficiais espaçadas a uma distância média de 8,77 µm. Esta regularidade no espaçamento das microfissuras é atribuída ao processo de fabricação das fibras de PEUAPM ("*gel spinning*") que introduz regiões de concentração de tensões na superfície das fibras devido a altíssima velocidade de tração do filamento de 1500 m/min (PENNINGS *et. al.*, 1986).

Desta forma, quando as fibras foram submetidas ao ataque químico da NaOH à microfissuras surgiram preferencialmente nas regiões concentradoras de tensões.

A Figura 25 ilustra a superfície das fibras de PEUAPM após a exposição consecutiva à solução de NaOH (1M) / HCl (6M) durante 96 horas cada uma à temperatura de 90ºC.



(a)



(b)

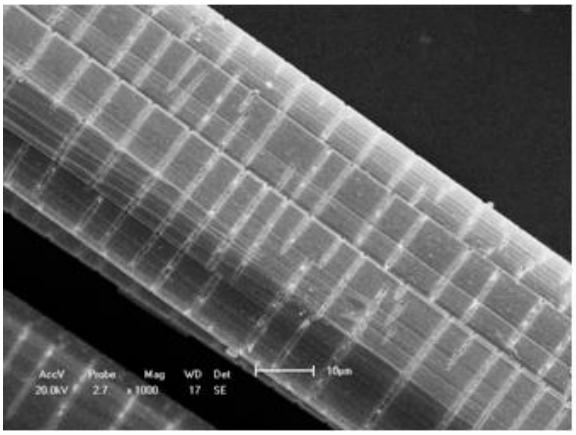
Figura 25: Fibra de PEUAPM após tratamento com NaOH (1M) / HCl (6M). (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2700x. Tempo de exposição de 96 horas e Temperatura de 90ºC.

Por meio da observação da Figura 25 pode-se observar que a exposição consecutiva das fibras de PEUAPM às soluções de NaOH (1,0 M) e HCl (6,0M), durante 96 horas à 90ºC, evidenciou mais uma vez o aparecimento de microfissura superficiais em regiões concentradoras de tensões provenientes do processo de fabricação das fibras (PENNINGS *et. al.*, 1986), desta vez espaçadas a uma distância média de 12,29 µm. Como pode ser observado, este foi um comportamento semelhante ao apresentado pelas fibras submetidas apenas à solução de NaOH. Mais uma vez, foi observado um aspecto superficial das microfissuras.

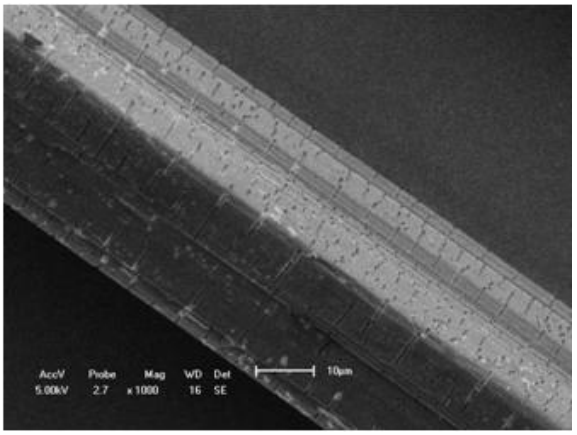
A Figura 26 ilustra a superfície das fibras de PEUAPM após a exposição consecutiva das soluções de NaOH (1M), HCl (6M) e salmoura (5,5M) durante 96 horas cada uma à temperatura de 90ºC.

Por meio da análise das micrografias mostradas acima podemos observar que a exposição consecutivas das soluções de NaOH (1M), HCl (6M) e salmoura (5,5M), ocasionaram o aparecimento de dois tipos de ataques, o primeiro em forma de microfissuras, já observadas anteriormente nas Figuras 27 e 25, numa distância de aproximadamente 6,29 µm umas das outras, devido à exposição das soluções de NaOH e HCl, e o segundo em forma de “pontos” devido à exposição da solução de salmoura, também espaçados de forma regular.

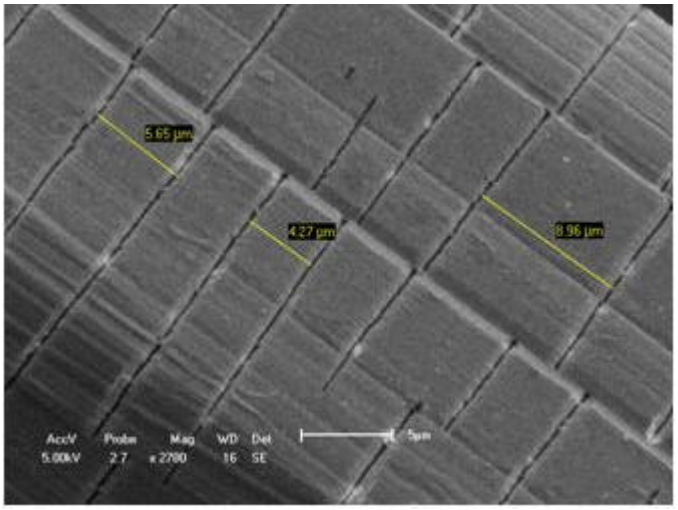
Destaca-se ainda que novamente os dois tipos de ataques ocorreram de forma superficial não comprometendo a estrutura das fibras.



(a)



(b)



(c)

Figura 26: Fibras de PEUAPM após tratamento consecutivo de NaOH (1,0 M) / HCl (6,0 M) / salmoura (5,5 M). (a) e (b) aumento de 1000x e (c) aumento de 2700x.

IV. 1. 2. Resistência Mecânica

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para os ensaios mecânicos das fibras de PEUAPM sem e com exposição química em soluções de NaOH (1,0 M), HCl (6,0 M) e salmoura (5,5 M).

.

Tabela 3: Resistência Mecânica das fibras de PEUAPM sem e com ataque químico.

Material	Resistência à Tração* (MPa)
PEUAPM	1760,20 ± 226,00
PEUAPM / NaOH	1891,10 ± 154,30
PEUAPM / NaOH / HCl	1889,28 ± 23,44
PEUAPM / NaOH / HCl / salmoura	1939,27 ± 79,40

*Ensaio realizado na PROFIL Ind. e Com. de Fibras Ltda, Americana – SP, empresa responsável pela fabricação de fibras de PEUAPM no Brasil, terceirizada da BRASKEM.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 3 pode-se observar que a fibra de PEUAPM antes da exposição a qualquer solução química apresentou resistência à tração de aproximadamente 1760,20 ± 226,00 MPa. Quando submetida à exposição da solução de NaOH (1,0 M) por 96 horas na temperatura de 90ºC, a fibra de PEUAPM passou a apresentar resistência à tração de aproximadamente 1891,10 ± 154,30 MPa. Após a exposição consecutiva da fibra às soluções de NaOH (1,0 M) e HCl (6,0 M) por 96 horas cada uma, na temperatura de 90ºC, a fibra de PEUAPM apresentou resistência à tração de aproximadamente 1889,28 ± 23,44 MPa. Finalmente, após a exposição consecutiva da fibra às soluções de NaOH (1,0 M), HCl (6,0 M) e salmoura (5,5 M) por 96 horas cada uma, na temperatura de 90ºC, a fibra desta vez apresentou resistência à tração de aproximadamente 1939,27 ± 79,40 MPa. Como pode ser observado não houve alteração significativa no valor da resistência à tração das fibras de PEUAPM antes e após as exposições químicas, levando-se em consideração os desvios padrões apresentados.

Desta forma, os resultados mostram que a exposição sucessiva das fibras de PEUAPM às soluções de NaOH, HCl e salmoura, respectivamente, não provocou perdas das propriedades mecânicas das fibras, o que vem mais uma vez a corroborar com os resultados de MEV onde foram observadas apenas microfissuras superficiais nas fibras após exposição química, comprovando mais uma vez a resistência química das fibras de PEUAPM às soluções de NaOH, HCl e salmoura nas condições estudadas.

IV. 2. ETAPA II – Desempenho eletroquímico das fibras de PEUAPM

IV. 2. 1. Permeabilidade dos Diafragmas

O estudo da permeabilidade é de extrema importância, por ser este um parâmetro determinante com relação à migração das espécies iônicas através do diafragma. Alta permeabilidade significa pouca resistência à migração dos íons o que pode acarretar, por exemplo, na migração reversa das hidroxilas do compartimento catódico para o anódico, propiciando a formação de hipoclorito de sódio (ver item II.2) o que leva ao consumo do cloro gerado, diminuindo a eficiência do processo. Esta migração reversa de hidroxilas, também conhecida como "*back migration*" pode ser facilmente detectada pelo acompanhamento do pH do anólito.

A Tabela 4 e a Figura 27 mostram os resultados de permeabilidade obtidos para os diafragmas estudados.

Tabela 4: Dados de permeabilidade dos diafragmas estudados

Amostra	Composição	Espessura (mm)	Peso (g)	P (cm^2)
R	100% Amianto	3,10	7,70	$1,21 \times 10^{-8}$
A	5% PEUAPM + 95% amianto	2,93	6,67	$8,40 \times 10^{-8}$
B	10% PEUAPM + 90% amianto	3,40	6,84	$1,23 \times 10^{-7}$
C	20% PEUAPM + 80% amianto	4,00	6,90	$2,01 \times 10^{-7}$
D	30% PEUAPM + 70% amianto	3,20	6,89	$1,71 \times 10^{-7}$
E	40% PEUAPM + 60% amianto	2,74	7,00	$1,85 \times 10^{-7}$
F	50% PEUAPM + 50% amianto	4,00	7,00	$1,92 \times 10^{-7}$
G	60% PEUAPM + 40% amianto	4,00	6,80	$2,17 \times 10^{-7}$
H	70% PEUAPM + 30% amianto	4,14	6,88	$2,44 \times 10^{-7}$
I	80% PEUAPM + 20% amianto	3,99	6,85	$3,08 \times 10^{-7}$
J	90% PEUAPM + 10% amianto	4,25	6,95	$5,24 \times 10^{-7}$
K	100% PEUAPM	4,56	6,99	$6,49 \times 10^{-7}$

P-permeabilidade

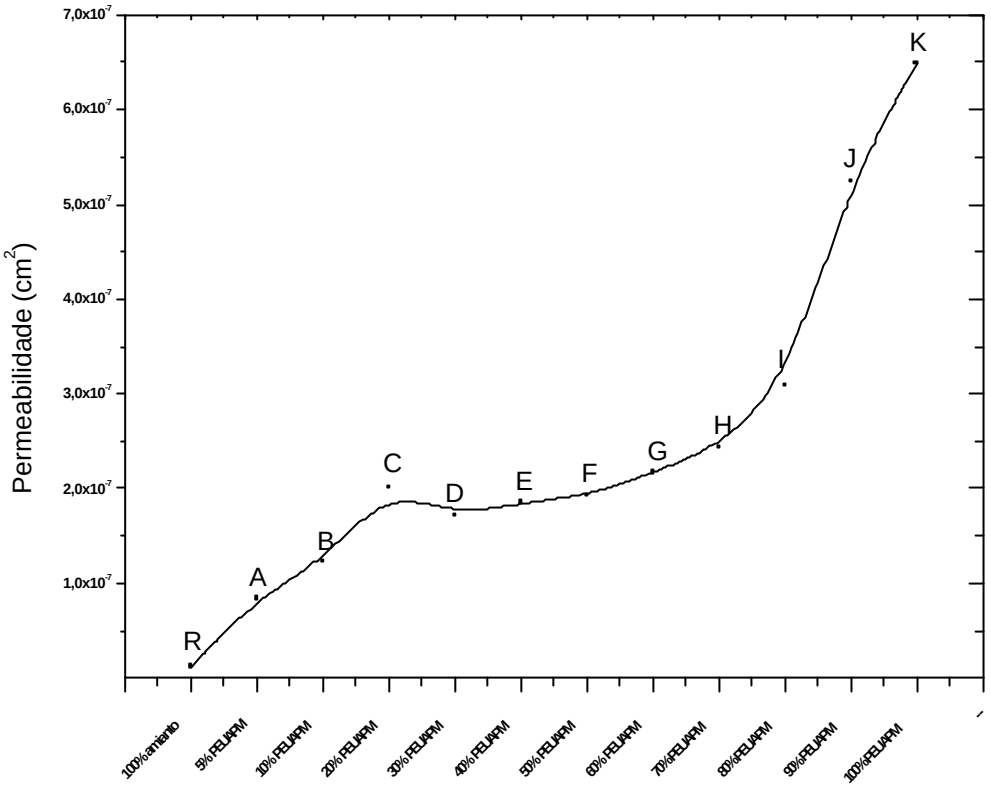


Figura 27: Permeabilidade dos diafragmas estudados.

Analisando as permeabilidades encontradas para os diversos diafragmas estudados podemos observar que o diafragma que apresentou a maior permeabilidade foi o diafragma **K** (maior quantidade de PEUAPM dentre as composições estudadas) e o diafragma que apresentou a menor permeabilidade foi o diafragma **A** (menor quantidade de PEUAPM dentre as composições estudadas) quando comparadas com a permeabilidade do amianto tomada como referência (**R**).

Isto se deve ao fato dos diafragmas do PEUAPM não apresentarem um bom empacotamento, devido à baixa energia superficial apresentada pelas fibras de PEUAPM (MOON and JANG, 1999), não favorecendo a uma boa interação mesmo quando submetido ao tratamento térmico, como acontece com os diafragmas de amianto. Porém, apesar das permeabilidades dos diafragmas estudados terem se apresentado superiores à permeabilidade do amianto, ainda foram realizadas eletrólises de 72 horas para os diafragmas **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** e **I**, de forma a serem avaliados os parâmetros de operação.

Os diafragmas **J** e **K** não apresentaram permeabilidade adequada (ver Tabela 4) para a realização da eletrólise. Este efeito foi observado durante a primeira hora de operação por meio da verificação do pH do anólito, que passou de 3,5 (pH da

salmoura na alimentação) para valores superiores a 10,00, comprovando a migração reversa das OH^-.

IV. 2. 2. Número de MacMullim dos Diafragmas

Como foi visto anteriormente (ver item II.6), o número de MacMullim é uma medida relativa e caracteriza a resistividade oferecida pelo diafragma para o rendimento energético do processo. A Tabela 5 e a Figura 28 mostram os resultados obtidos para os diafragmas estudados.

Analisando os dados obtidos até o momento, pode-se observar que os diafragmas (amianto/PEUAPM) apresentaram valores superiores em relação ao amianto (tomado como referência), variando de 2,662 para o diafragma 100% amianto a 2,990 para o diafragma 100% PEUAPM.

Sabendo-se que o N_M é uma medida direta da resistência adicionada ao meio provocada pela inserção de um diafragma contribuindo para o potencial de célula (P_cell), pode-se inferir que os diafragmas estudados elevam, em torno de 11% tomando-se como referência o amianto, o potencial de célula, o que não é desejado, pois implica em um maior consumo energético .

Tabela 5: Número de MacMullim dos diafragmas estudados

Amostra	Composição	N_M
R	100% Amianto	2,662
A	5% PEUAPM + 95% amianto	2,675
B	10% PEUAPM + 90% amianto	2,686
C	20% PEUAPM + 80% amianto	2,687
D	30% PEUAPM + 70% amianto	2,712
E	40% PEUAPM + 60% amianto	2,776
F	50% PEUAPM + 50% amianto	2,843
G	60% PEUAPM + 40% amianto	2,854
H	70% PEUAPM + 30% amianto	2,882
I	80% PEUAPM + 20% amianto	2,889
J	90% PEUAPM + 10% amianto	2,972
K	100% PEUAPM	2,990

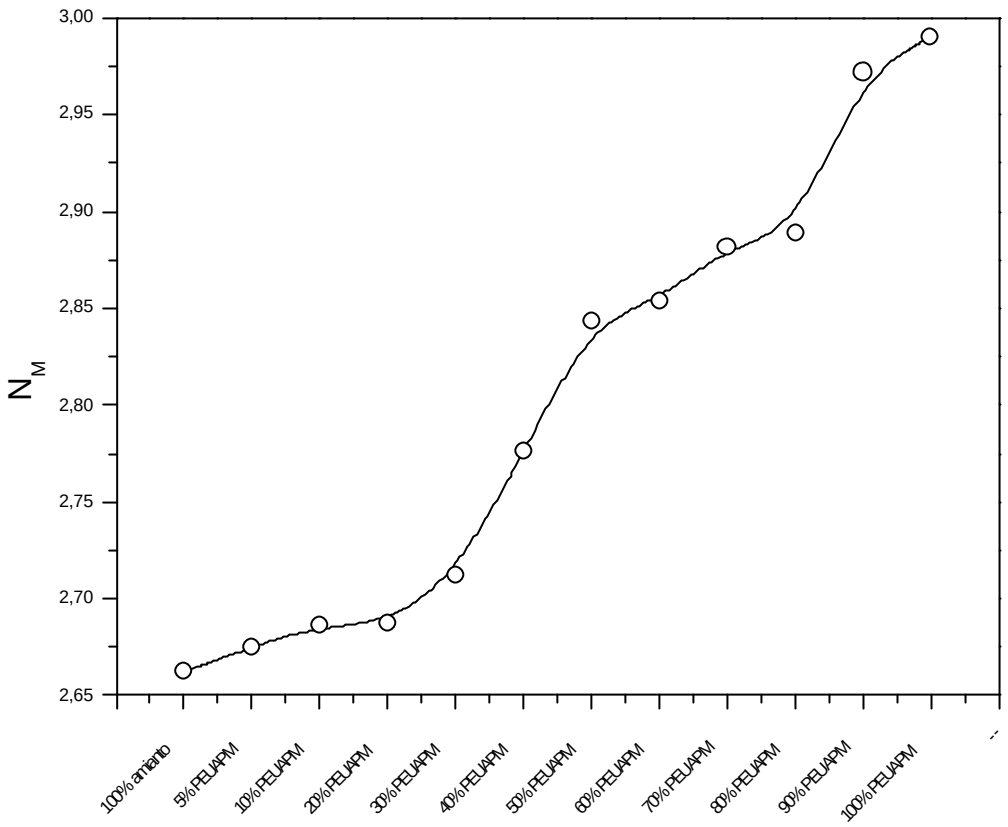


Figura 28: Número de MacMullim dos diafragmas estudados.

IV. 2. 3. Eletrólise com os Diafragmas Amianto/PEUAPM

A Figura 29 mostra os resultados obtidos para as frações de cloreto de sódio e clorato de sódio obtidos após 72 horas de eletrólise para cada diafragma estudado. Vale salientar que os diafragmas **J** e **K** não apresentaram condições mínimas de permeabilidade para a realização da eletrólise, desta forma, apenas os diafragmas de **A** a **I** foram usados.

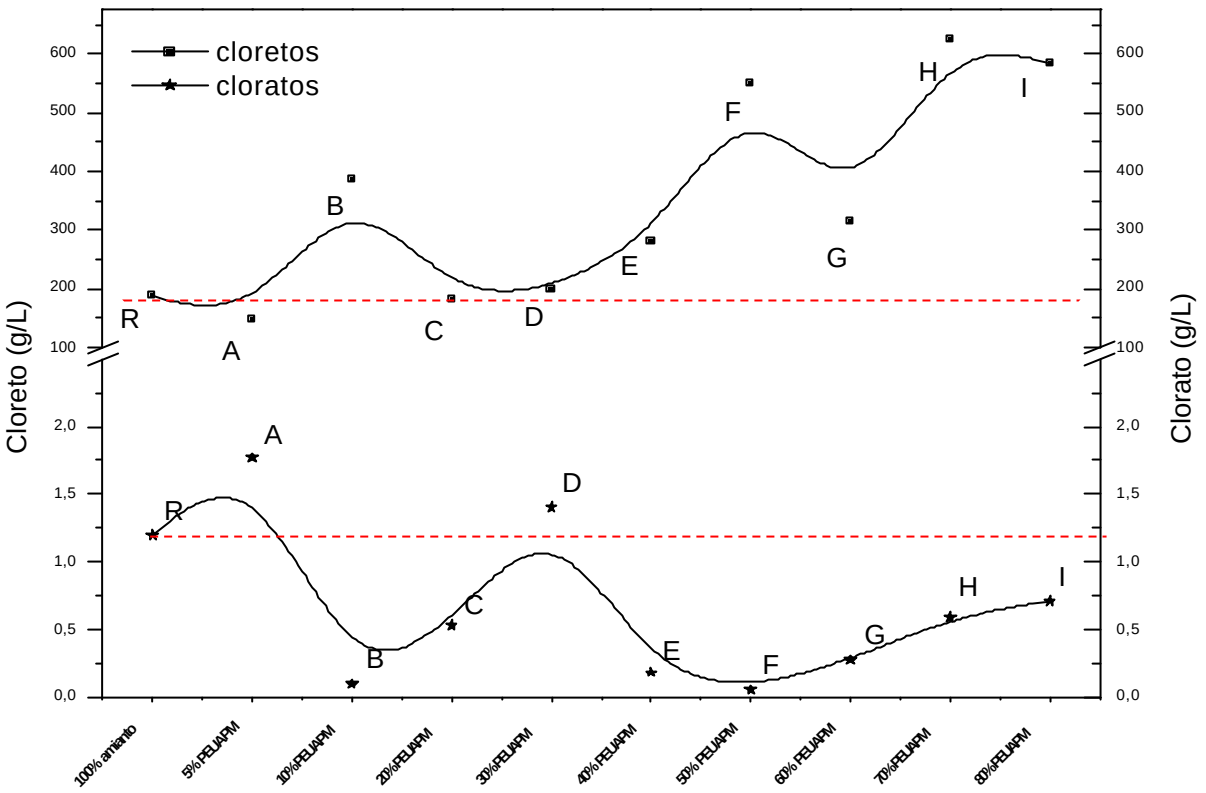


Figura 29: Frações de cloreto de sódio e clorato de sódio para os diafragmas em estudo: A, B, C, D, E, F, G, H e I - 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% de amianto/ PEUAPM (balanço), respectivamente e R - 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de ~85ºC.

Com base nesses resultados pode-se verificar que a permeabilidade do diafragma é um fator determinante para o bom funcionamento do processo, 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, que são subprodutos de reação levando à redução do rendimento do NaOH produzido, gerando menor concentração do mesmo no licor de células.

Desta forma, pode-se afirmar que os diafragmas que apresentaram menor permeabilidade, ou seja, maiores barreiras à passagem de íons, apresenta menor fração de cloreto de sódio não eletrolisado no licor de células. Este fenômeno foi observado para todos os diafragmas estudados com exceção do diafragma **A,** que mesmo tendo permeabilidade maior do que a amostra **R** (100% amianto) apresentou fração de NaCl inferior, o que pode ser explicado pelo diafragma **A** possuir espessura menor que o diafragma **R** (ver Tabela 4) o que lhe conferiu um maior empacotamento das fibras mesmo este possuindo 5% de fibras de PEUAPM

em sua composição.

A Figura 30 representa os dados obtidos para as eficiências de corrente, EC, e energia do processo, EE, para os diferentes diafragmas estudados.

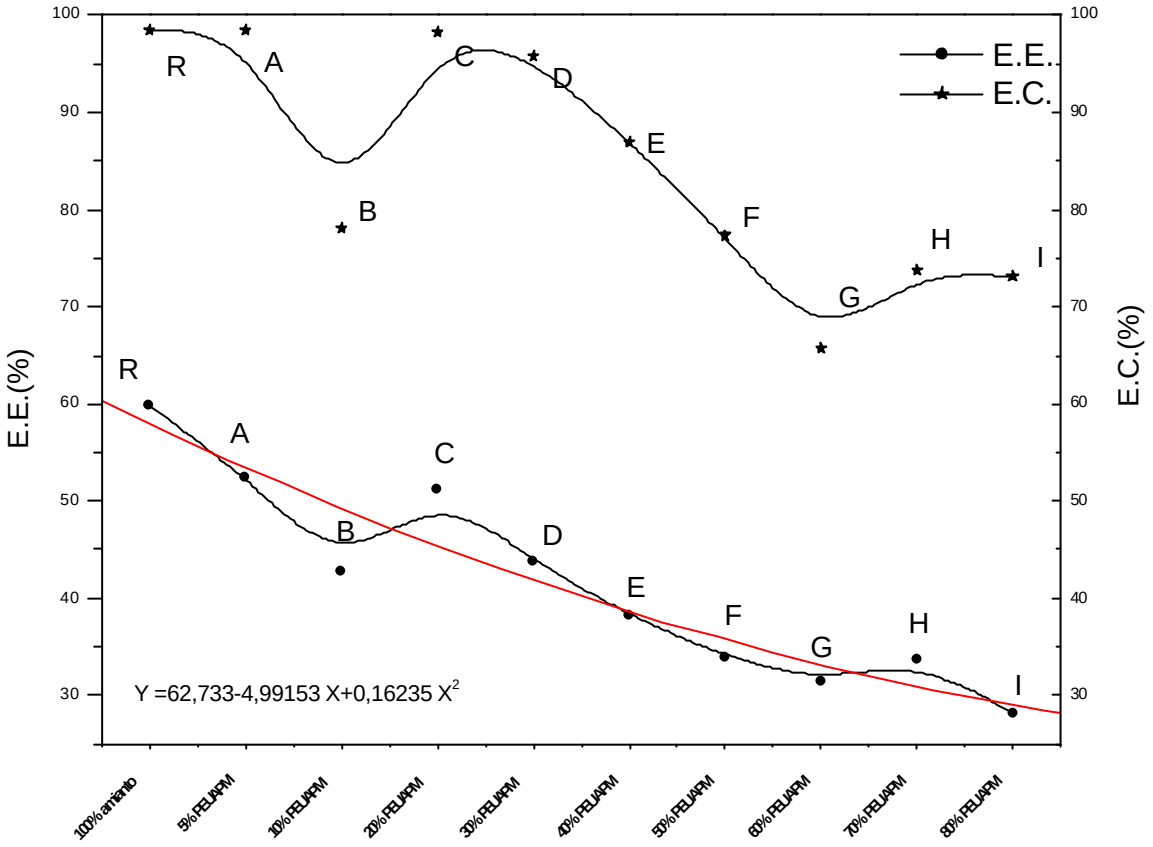


Figura 30**:** Variação da eficiência de corrente e energia do processo para os diferentes diafragmas utilizados**:** A, B, C, D, E, F, G, H e I - 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% de amianto/PEUAPM (balanço), respectivamente e R - 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de ˜85ºC.

Analisando os dados contidos na Figura 30 pode-se observar que existe uma tendência de redução da eficiência de corrente (E.C.) e eficiência de energia (E.E.), entre os diafragmas estudados quando há o aumento do percentual de PEUAPM no diafragma. O baixo índice de E.E. para os diafragmas estudados com relação ao diafragma **R** (100% amianto) pode ser atribuído novamente ao empacotamento desfavorável do conjunto formado pelas fibras de amianto e PEUAPM somando-se ao fato das duas fibras possuírem características diferentes – o polímero é hidrofóbico e o amianto é hidrofílico, o que dificulta a interação do conjunto, o que sugere a necessidade de um tratamento na superfície do PEUPAM de modo a torná-lo compatível com o amianto.

Este perfil pode ser observado mais nitidamente no diafragma **A,** que apresentou praticamente o mesmo peso, porém menor espessura do que o diafragma de amianto **(R),** o que consequentemente produziria um maior empacotamento. No entanto pelo fato do diafragma **A** possuir fibras de PEUAPM (hidrofóbicas e de baixa energia superficial) e fibras de amianto (hidrofílicas) o mesmo não se apresentou tão eficiente quanto o diafragma **R** durante a eletrólise.

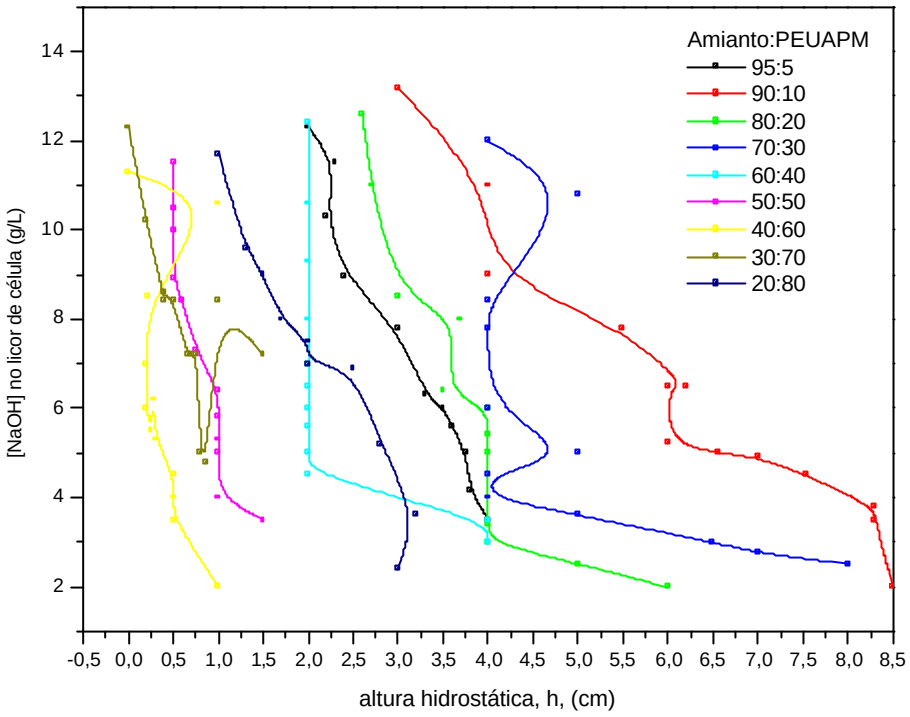
Como era de se esperar, o aumento progressivo da permeabilidade com a porcentagem de PEUAPM resultou numa menor eficiência de corrente catódica, o que indica que parte dessa corrente foi utilizada não apenas para a eletrólise do sal, mas, provavelmente foi consumida indiretamente nas reações secundárias de formação de clorato de sódio, e hipoclorito de sódio.

IV. 2. 4. Caracterização eletroquímica dos Diafragmas Amianto/PEUAPM

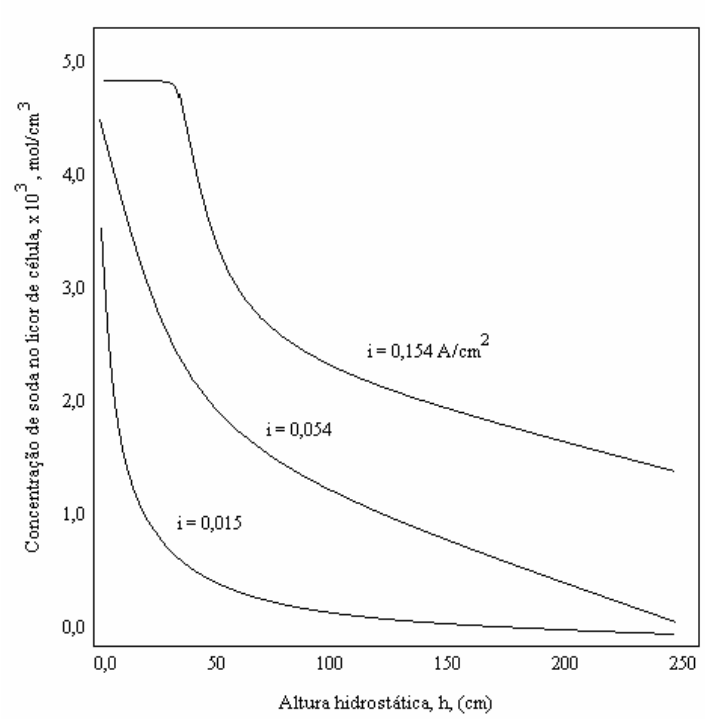
A Figura 31 apresenta os perfis obtidos para a concentração da soda no licor de célula em função da altura hidrostática para os diafragmas amianto/PEUAPM estudados em comparação com o diafragma de amianto, após as 72 horas de eletrólise.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 31 pode-se observar para todos os diafragmas estudados um comportamento semelhante, ou seja, quanto menor a altura hidrostática, h (diferença de nível entre os compartimentos anódico e catódico) maior é a concentração de NaOH presente no licor de células. No entanto, deve haver um controle desta altura hidrostática, pois, mesmo o desnível entre os compartimentos da célula eletroquímica, provocado pela existência do diafragma entre os mesmos, favorecer a migração do Na^+ e impedir a migração reversa das OH^-, quando h é muito elevado pode ocasionar a diluição da NaOH presente no licor de célula, o que não é desejado.

Comparando os perfis de concentração de NaOH no licor de célula obtidos neste trabalho (Figura 31) e os perfis de concentração de NaOH no licor de célula obtidos por Van Zee e White (1986), observa-se um comportamento semelhante.



(a)



(b)

Figura 31: Perfil da concentração da soda presente no licor de célula em função da altura hidrostática. (a) Diafragmas amianto/PEUAPM estudados e (b) Diafragma de amianto estudado por Van Zee e White (1986).

A Figura 32 apresenta os resultados da queda de potencial oferecida pelos diafragmas de amianto/PEUAPM estudados, obtida pela equação 29, proposta pelo modelo de Van Zee e White (1986).

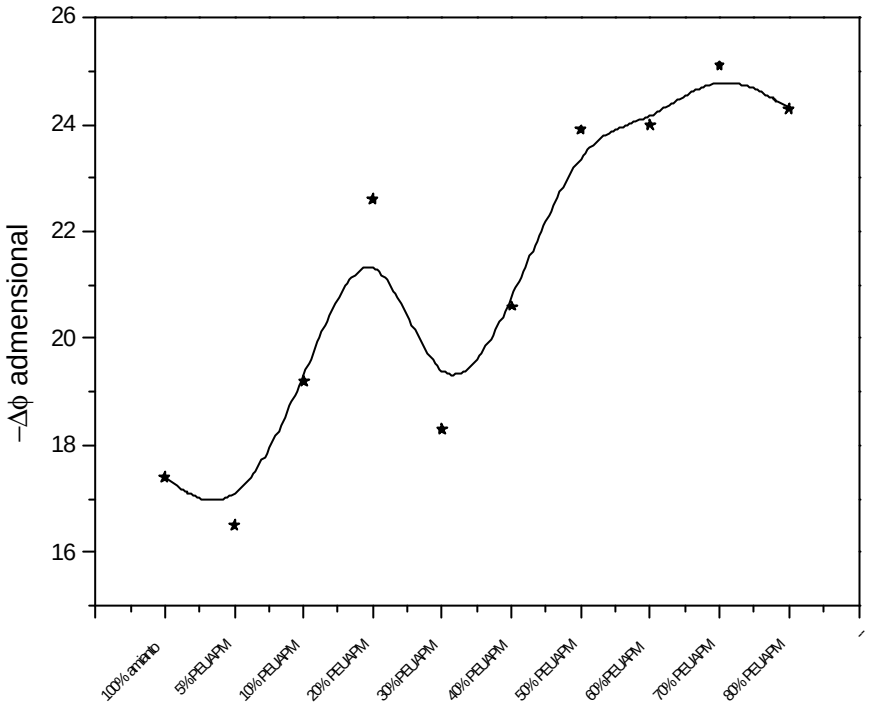


Figura 32: Perfil da queda de potencial oferecida durante a eletrólise para os diafragmas amianto/PEUAPM estudados.

Por meio da análise dos resultados apresentados na Figura 32, observa-se que há uma tendência do aumento da queda de potencial oferecida pelo diafragma com o aumento do percentual de PEAUPM. Isto é atribuído ao aumento da espessura do diafragma (ver Tabela 1) somado ao empacotamento ineficiente das fibras de PEUAPM e amianto.

Assim fica evidente que para a utilização do diafragma de amianto/PEUAPM para produção cloro-soda faz-se necessária a obtenção de diafragmas com espessura menor e maior empacotamento (densidade de fibras), ou semelhante à do diafragma de amianto, evitando-se assim o aumento da queda de potencial de célula.

A Figura 33 apresenta uma planilha utilizada para calcular o rendimento da soda previsto pelo modelo de Van Zee e White (1986) (equação 30), utilizando-se os dados experimentais obtidos para os diafragmas de Amianto/PEUAPM.

Material	Espessura (cm)	Permeailidade (cm^2)	h médio (cm)	N_M	N_M * L	u (cm/s)	Pe	Δϕ	η
5% PEUAPM	0,29	8,40E-08	3,07	2,67	0,78	9,18E-02	2,06E+03	16,51187	#NÚM!
10% PEUAPM	0,34	1,23E-07	6,22	2,69	0,91	2,35E-01	6,13E+03	19,24247	#NÚM!
20% PEUAPM	0,40	2,01E-07	3,87	2,69	1,07	2,03E-01	6,23E+03	22,64781	#NÚM!
30% PEUAPM	0,32	1,71E-07	5,04	2,71	0,87	2,81E-01	6,97E+03	18,28314	#NÚM!
40% PEUAPM	0,27	1,85E-07	2,33	2,78	0,76	1,64E-01	3,57E+03	16,02433	#NÚM!
50% PEUAPM	0,40	1,92E-07	0,82	2,84	1,14	4,11E-02	1,33E+03	23,96127	#NÚM!
60% PEUAPM	0,40	2,17E-07	0,45	2,85	1,14	2,55E-02	8,31E+02	24,05383	#NÚM!
70% PEUAPM	0,41	2,44E-07	0,65	2,88	1,19	4,00E-02	1,36E+03	25,13675	#NÚM!
80% PEUAPM	0,40	3,08E-07	2,1	2,89	1,15	1,69E-01	5,57E+03	24,28927	#NÚM!

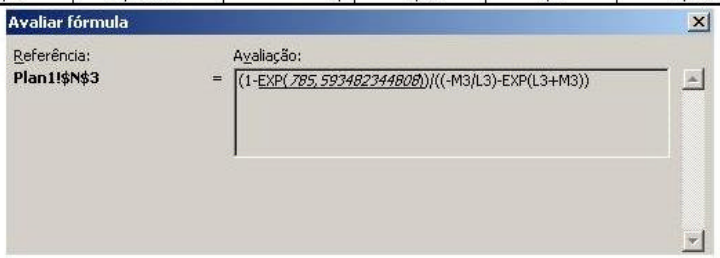


Figura 33: Resultados da planilha utilizada para o calculo do rendimento da soda, η, estimado pelo modelo de Van Zee e White (1986) – Equação 30.

Analisando a planilha apresentada na Figura 33 observa-se que não foi possível calcular o rendimento da soda para os diafragmas de Amianto/PEUAPM, pelo fato deste sistema apresentar altos valores de permeabilidade, implicando em elevados números de Peclet (alta velocidade de percolação). Desta forma o resultado numérico da exponencial da equação 30 tende a um valor "infinito".

Este fato foi previsto pelo modelo de Van Zee e White (1986), uma vez que o perfil do modelo encontrado pelos autores para o rendimento da soda em função da velocidade de percolação (ver Figura 10a) válido entre 1,0 a $4{,}0 \times 10^{-4}$ cm/s o que confirma valores de rendimento acima de 100% para altos valores de velocidade de percolação, o que confirma a não aplicabilidade deste modelo aos diafragmas Amianto/PEUAPM confeccionados para o estudo do presente trabalho.

A Figura 34 apresenta uma planilha utilizada para calcular a concentração de hidroxilas no católito prevista pelo modelo de Van Zee e White (1986) (equação 19), utilizando-se os dados experimentais obtidos para os diafragmas de Amianto/PEUAPM.

Material	Espessura (cm)	Permeailidade (cm^2)	h médio (cm)	N_M	N_M * L	u (cm/s)	Pe	A	C_{OH}
5% PEUAPM	0,29	8,40E-08	3,07	2,67	0,78	9,18E-02	2,06E+03	8,03E-03	#NÚM!
10% PEUAPM	0,34	1,23E-07	6,22	2,69	0,91	2,35E-01	6,13E+03	3,14E-03	#NÚM!
20% PEUAPM	0,40	2,01E-07	3,87	2,69	1,07	2,03E-01	6,23E+03	3,63E-03	#NÚM!
30% PEUAPM	0,32	1,71E-07	5,04	2,71	0,87	2,81E-01	6,97E+03	2,62E-03	#NÚM!
40% PEUAPM	0,27	1,85E-07	2,33	2,78	0,76	1,64E-01	3,57E+03	4,49E-03	#NÚM!
50% PEUAPM	0,40	1,92E-07	0,82	2,84	1,14	4,11E-02	1,33E+03	1,80E-02	#NÚM!
60% PEUAPM	0,40	2,17E-07	0,45	2,85	1,14	2,55E-02	8,31E+02	2,90E-02	#NÚM!
70% PEUAPM	0,41	2,44E-07	0,65	2,88	1,19	4,00E-02	1,36E+03	1,84E-02	#NÚM!
80% PEUAPM	0,40	3,08E-07	2,1	2,89	1,15	1,69E-01	5,57E+03	4,36E-03	#NÚM!

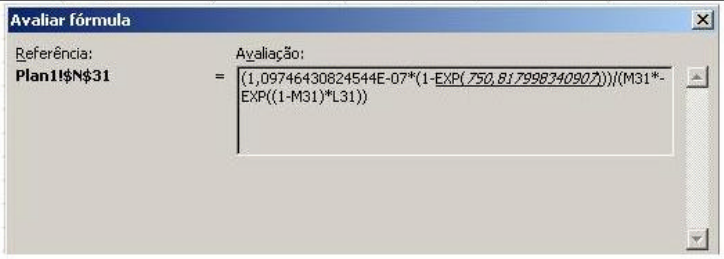


Figura 34: Resultados da planilha utilizada para o calculo da concentração de hidroxilas no católito, C_{OH^-}, estimado pelo modelo de Van Zee e White (1986) – Equação 19.

Analisando a planilha apresentada na Figura 34 observa-se que também não foi possível calcular a concentração de hidroxilas no católito para os diafragmas de Amianto/PEUAPM, novamente pelo fato deste sistema apresentar altos valores de permeabilidade o que implica em elevados números de Peclet (devido à alta velocidade de percolação). Desta forma o resultado numérico da exponencial da equação 19, assim como da equação 30, tende a um valor "infinito".

Desta forma, pode-se inferir que os modelos propostos por Van Zee e White (1986) para cálculo de rendimento de soda, η, (equação 30) e concentração de hidroxilas no católito, C_{OH^-}, (equação 19), não se aplicam à sistemas de diafragma com alta permeabilidade, como é o caso dos diafragmas de Amianto/PEUAPM.

A Figura 35 apresenta os resultados da queda de potencial, $\Delta\phi$, oferecida pelos diafragmas de Amianto/PEUAPM estudados, obtida pela equação 29, proposta pelo modelo de Van Zee e White (1986) em função da espessura efetiva do diafragma ($N_M L$).

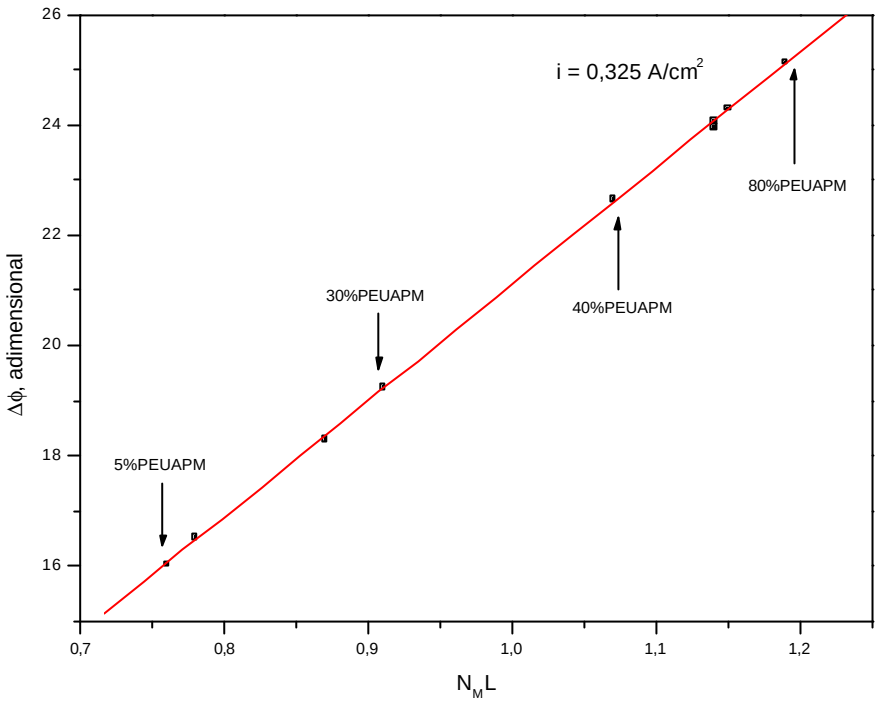


Figura 35: Variação da queda de potencial (equação 29) de célula em função da espessura efetiva do diafragma.

Analisado os resultados apresentados na Figura 35, observa-se que a queda de potencial da célula aumenta progressivamente com o aumento da espessura efetiva do diafragma.

Este fenômeno foi reportado por Van Zee e White (1986) para diafragmas de amianto. Logo, observa-se que o modelo (equação 29) proposto pelos referidos autores para cálculo de queda de potencial de célula, aplicam-se perfeitamente à sistemas de diafragma Amianto/PEUAPM.

Assim, verifica-se que o aumento da porcentagem de PEUAPM presente no diafragma eleva sua resistência no meio, ρ, e conseqüentemente aumenta a queda de potencial de célula, que está diretamente ligado a consumo de energia.

A Tabela 6 traz os resultados obtidos para o consumo de energia calculado a partir da equação 35, para os diafragmas estudados durante as 72 horas de eletrólise,.

$$W = P_{cell} \cdot I \cdot t \qquad (35)$$

Onde:

P_cell = potencial de célula (V)

I = intensidade de corrente (A)

t = tempo de operação (h)

Tabela 6: Consumo de energia dos diafragmas estudados

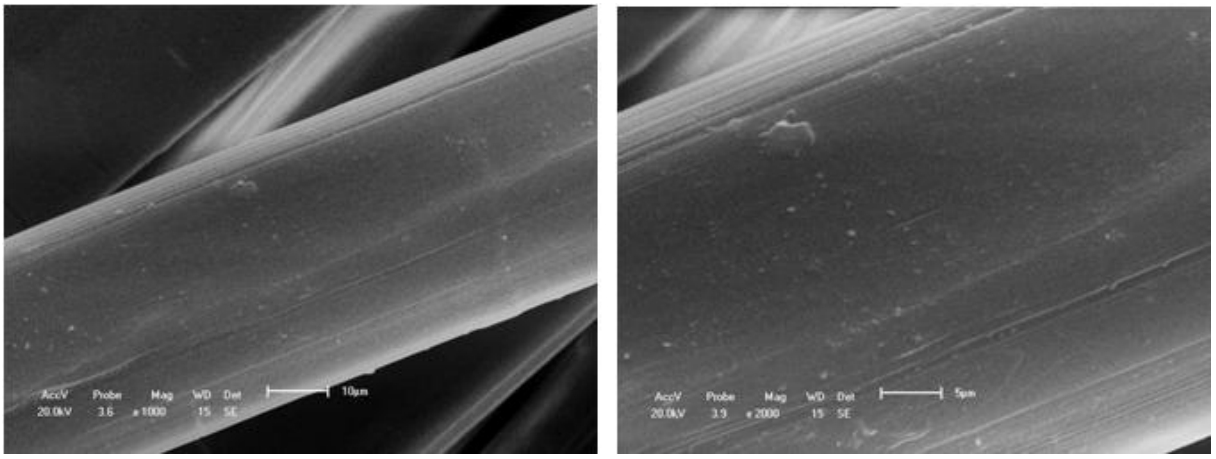
Amostra	Composição	Consumo de Energia (KWh)
R	100% Amianto	3,48
A	5% PEUAPM + 95% amianto	3,96
B	10% PEUAPM + 90% amianto	3,87
C	20% PEUAPM + 80% amianto	4,06
D	30% PEUAPM + 70% amianto	4,62
E	40% PEUAPM + 60% amianto	4,81
F	50% PEUAPM + 50% amianto	4,81
G	60% PEUAPM + 40% amianto	4,43
H	70% PEUAPM + 30% amianto	4,62
I	80% PEUAPM + 20% amianto	5,47

De acordo com a análise dos resultados contidos na Tabela 6, verifica-se que o diafragma **R** (100% amianto) apresentou o menor consumo energético e o maior foi determinado para o diafragma **I** (80% PEUAPM + 20% amianto). Desta forma, constata-se por exemplo que o aumento do percentual de PEUAPM presente no diafragma elevou o consumo de energia em 32% para o diafragma **D** e em 57% para o diafragma **I** em relação ao diafragma de amianto.

Assim o aumento do consumo de energia está de acordo com modelo de Van Zee e White (1986) e mostra um aumento significativo com a implementação progressiva do PEUAPM devido ao aumento da resistência do diafragma. Acredita-se que esta desvantagem pode ser corrigida ou minimizada com a funcionalização do material.

IV. 2. 5. Análise Morfológica dos Diafragmas de Amianto/PEUAPM após Eletrólise

A Figura 36 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as PEUAPM antes de ser submetido à eletrólise.



(a) (b)

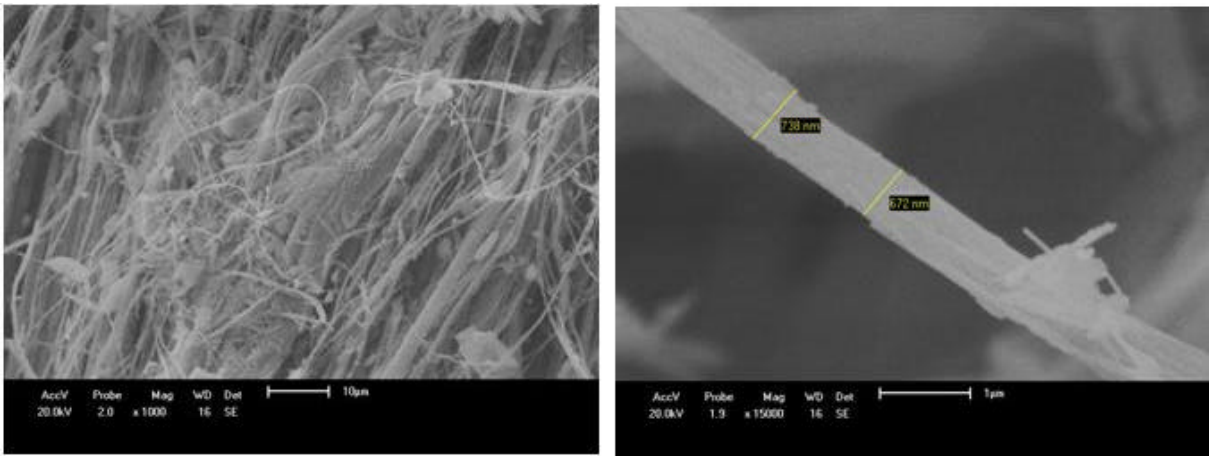
Figura 36**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma de PEUAPM antes da eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Por meio das micrografias apresentadas na Figura 36a e b observa-se fibras de PEUAPM de espessura de aproximadamente 42,6 µm. Nota-se mais uma vez uma superfície estriada proveniente do processo de fabricação das fibras.

As Figuras 37 e 38 mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o amianto fibra curta e fibra longa respectivamente, antes de ser submetido à eletrólise.

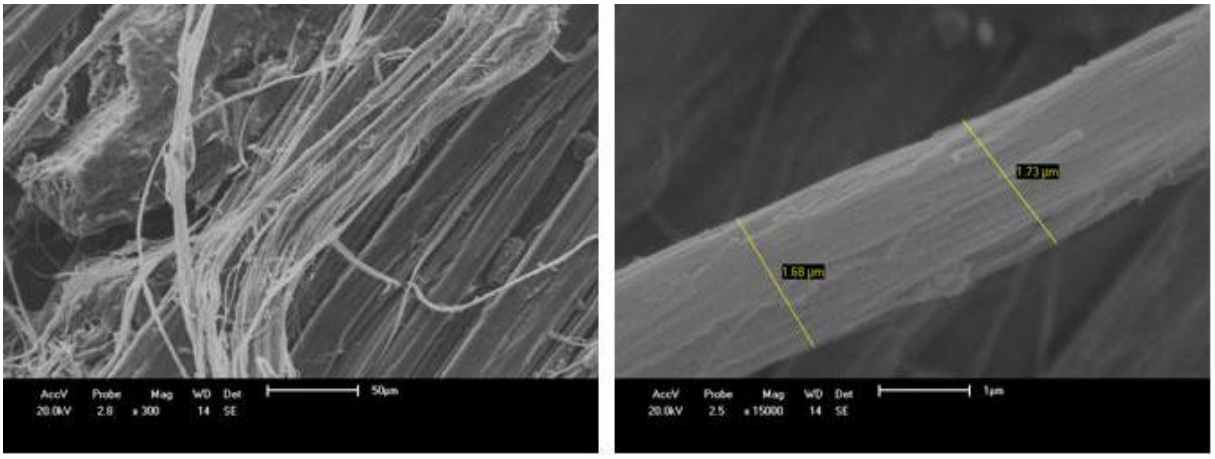
Por meio da análise das imagens contidas na Figuras 37a e b pode-se observar que as fibras de amianto na forma curta apresentam-se emaranhados e é possível observar que as mesmas empacotam-se concisamente em feixes de aproximadamente 750 nm de espessura.

Por meio da análise das imagens contidas na Figuras 38a e b nota-se que as fibras de amianto na forma longa apresentam-se também emaranhados e mais uma vez é possível observar que as mesmas empacotam-se concisamente em feixes desta vez com espessura de aproximadamente 1,70 µm.



(a) (b)

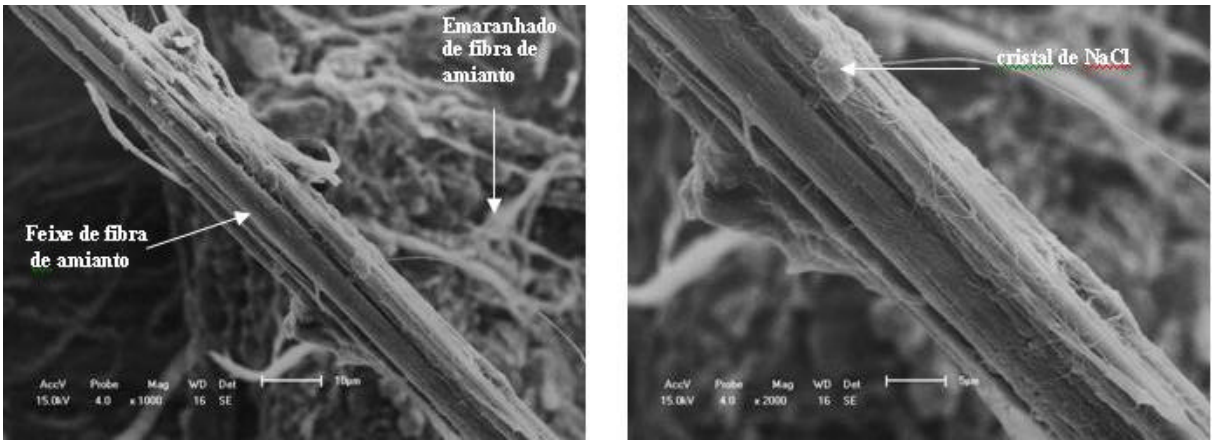
Figura 37: Amianto fibra curta. (a) emaranhado de fibras, aumento de 1000X. (b) detalhe de um feixe, aumento de 15000X.



(a) (b)

Figura 38: Amianto fibra longa. (a) emaranhado de fibras, aumento de 300X. (b) detalhe de um feixe, aumento de 15000X.

A Figura de 39 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 5:95 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.



(a) (b)

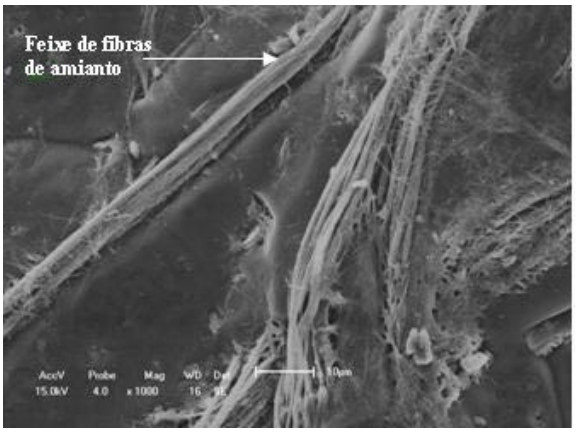
Figura 39**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **A** (5% PEUAPM / 95% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Analisando a Figura 39 observa-se no diafragma **A** apenas a presença de fibras de amianto, com morfologia semelhante àquela observada nas Figuras 37 e 38, porém as fibras contidas no feixe com aproximadamente 13,75 µm apresentam-se levemente soltas e não de forma concisa como antes de serem submetidas à eletrólise.

Assim, fica evidente que as fibras de amianto quando submetidas à eletrólise perdem a adesão entre si, o que em tempos prolongados de operação da célula provoca a perda do diafragma, apesar da comprovada eficiência das fibras de amianto em células diafragma (BOWSER e GORE, 1983).

Nota-se ainda que não foi possível a observação de fibras de PEUAPM por estas apresentarem-se no diafragma em apenas 5% em peso.

A Figura 40 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 10:90 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

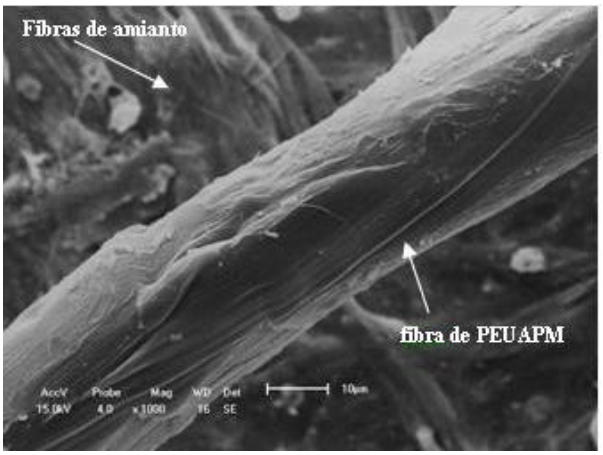


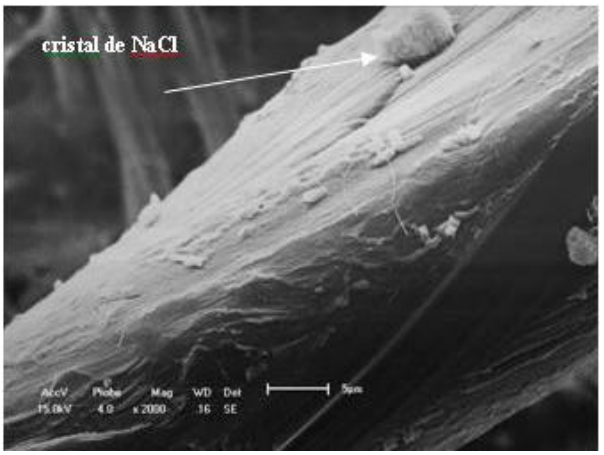
(a) (b)

Figura 40**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **B** (10% PEUAPM / 90% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Por meio da análise da Figura 40 também se observa apenas fibras de amianto, sendo estas na forma de feixes empacotados com aproximadamente 6,25 μm (Figura 40a) e na forma de fibras soltas (Figura 40b), além de ser possível notar mais uma vez que alguns feixes perderam a adesão entre as fibras devido ao tempo de eletrólise. Novamente devido ao baixo percentual em peso (10%) de fibras de PEUAPM não foi possível a sua visualização.

A Figura 41 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 20:80 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.



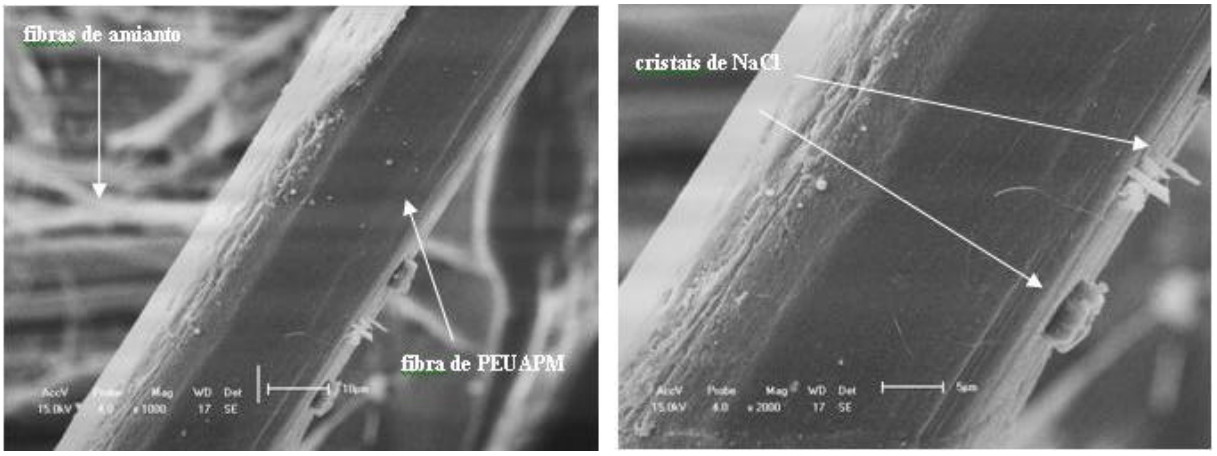


(a) (b)

Figura 41**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **C** (20% PEUAPM / 80% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Analisando as imagens apresentadas na Figura 41 observa-se desta vez a presença de um emaranhado de fibras de amianto (ao fundo) e fibras de PEUAPM com aproximadamente 32,5 μm, porém não há evidência de nenhuma interação física entre as mesmas, comprovando o desempenho inferior dos diafragmas de Amianto/PEUAPM em relação ao diafragma de amianto para produção doro-soda. Percebe-se que as fibras de PEUAPM apresenta-se com morfologia semelhante àquela observada na Figura 36 (antes da eletrólise) o que evidencia a resistência da mesma à exposição simultânea durante 72 horas de salmoura, NaOH, NaCl, $NaClO_3$, NaClO, HCl, H_2 e Cl_2 (principais agentes químicos presentes na célula eletroquímica de produção cloro-soda) nas condições estudadas.

A Figura 42 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 30:70 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

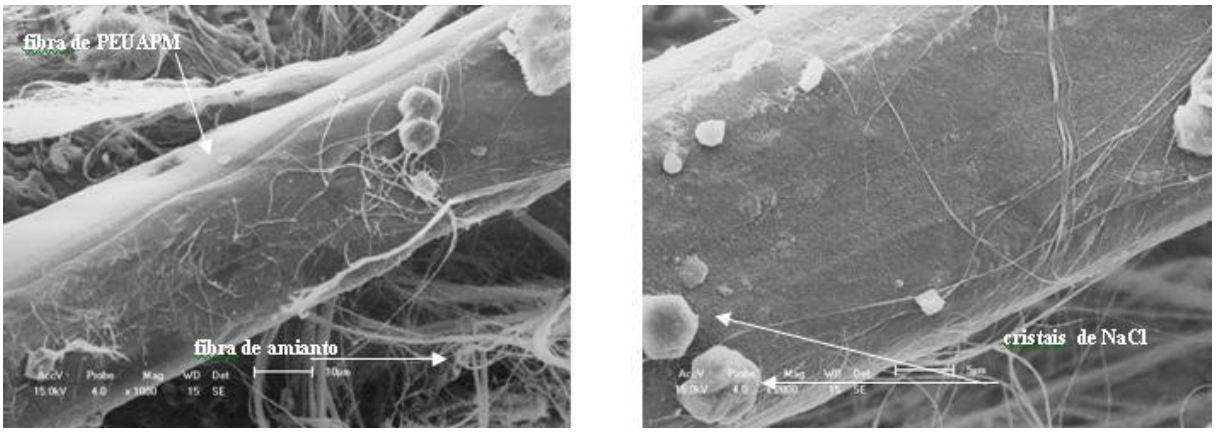


(a) (b)

Figura 42**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **D** (30% PEUAPM / 70% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Analisando-se a Figura 42a observa-se fibras de PEUAPM com espessura de 34,5 μm de espessura e uma emaranhado de fibras de amianto ao fundo, ambas com morfologias similares àquelas apresentadas nas Figuras 36 e 37, respectivamente (antes da eletrólise). Nota-se ainda que a fibra de PEUAPM mostrou-se resistente à eletrólise devido a integridade da sua estrutura mesmo após as 72 horas de operação da célula eletroquímica. Observa-se ainda a presença de cristais de NaCl provenientes da salmoura de alimentação.

A Figura 43 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 40:60 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

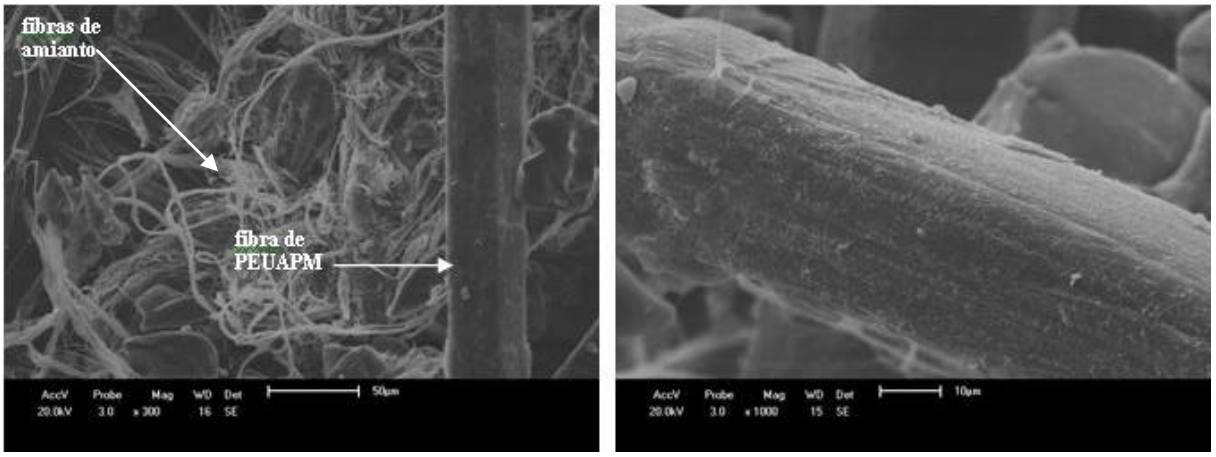


(a) (b)

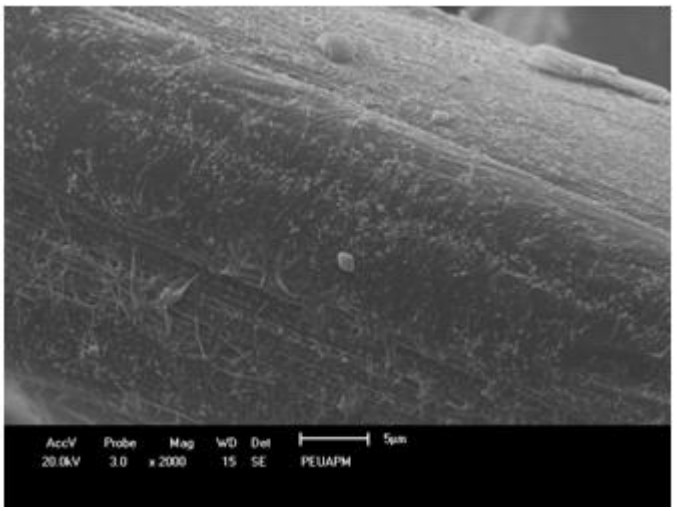
Figura 43**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **E** (40% PEUAPM / 60% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Por meio da análise da Figura 43, observa-se a presença de fibras de PEUAPM com 31,11 μm de espessura aproximadamente e fibras de amianto na forma de emaranhados e também algumas fibras soltas, no diafragma **E**, porém sem haver interação física entre as fibras de PEUAPM e amianto, assim como foi observado nos diafragmas anteriores. Há ainda a presença de cristais de NaCl provenientes da salmoura de alimentação.

A Figura 44 contém as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 50:50 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.



(a) (b)



(c)

Figura 44**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **F** (50% PEUAPM / 50% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x e (c) aumento de 2000x.

Analisando-se a Figura 44, observa-se fibras de PEUAPM com aproximadamente uma espessura de 36,25 μm e um emaranhado de fibras de amianto presentes no diafragma **F**, novamente sem apresentar interação física entre os dois tipos de fibras. Percebe-se evidentemente que a estrutura física da fibra de PEUAPM mantém-se resistente (Figura 44c) às 72 horas de eletrólise nas condições estudadas.

A Figura 45 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 60:40 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

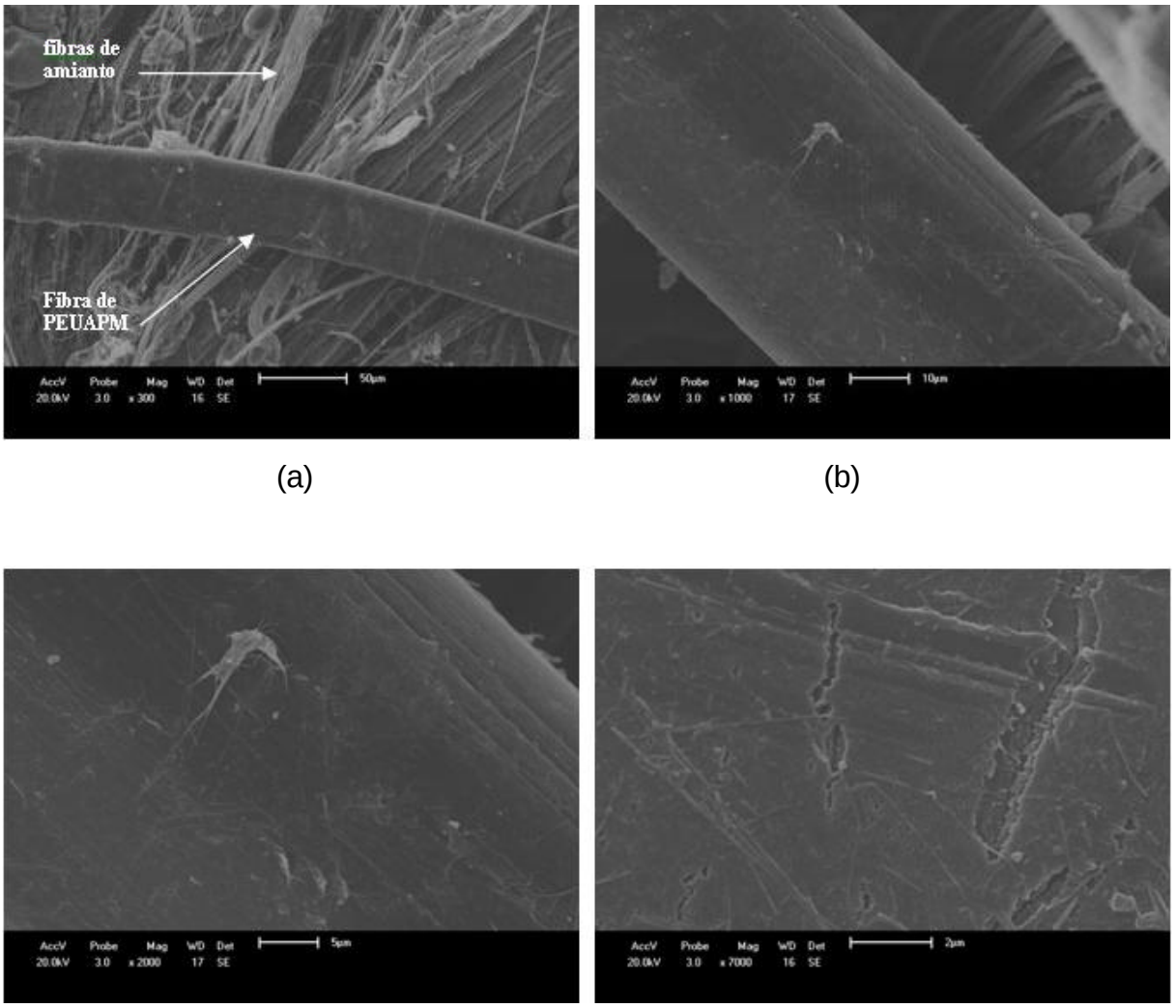


Figura 45**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **G** (60% PEUAPM / 40% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X.

Por meio da observação da Figura 45, nota-se a presença de fibras de PEUAPM com aproximadamente 50,0 µm de espessura e, ao fundo, um emaranhado de fibras de amianto, compondo o diafragma **G**, onde, mais uma vez, fica evidente que não ocorreu interação física entre as fibras de PEUAPM e amianto. Percebe-se ainda que a estrutura física da fibra de PEUAPM manteve-se resistente às 72 horas de eletrólise nas condições estudadas, mesmo sendo possível visualizar

uma ranhura com 1,04 μm de abertura aproximadamente (Figura 45d), o que não compromete a estrutura da fibra de PEUAPM.

A Figura 46 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 70:30 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

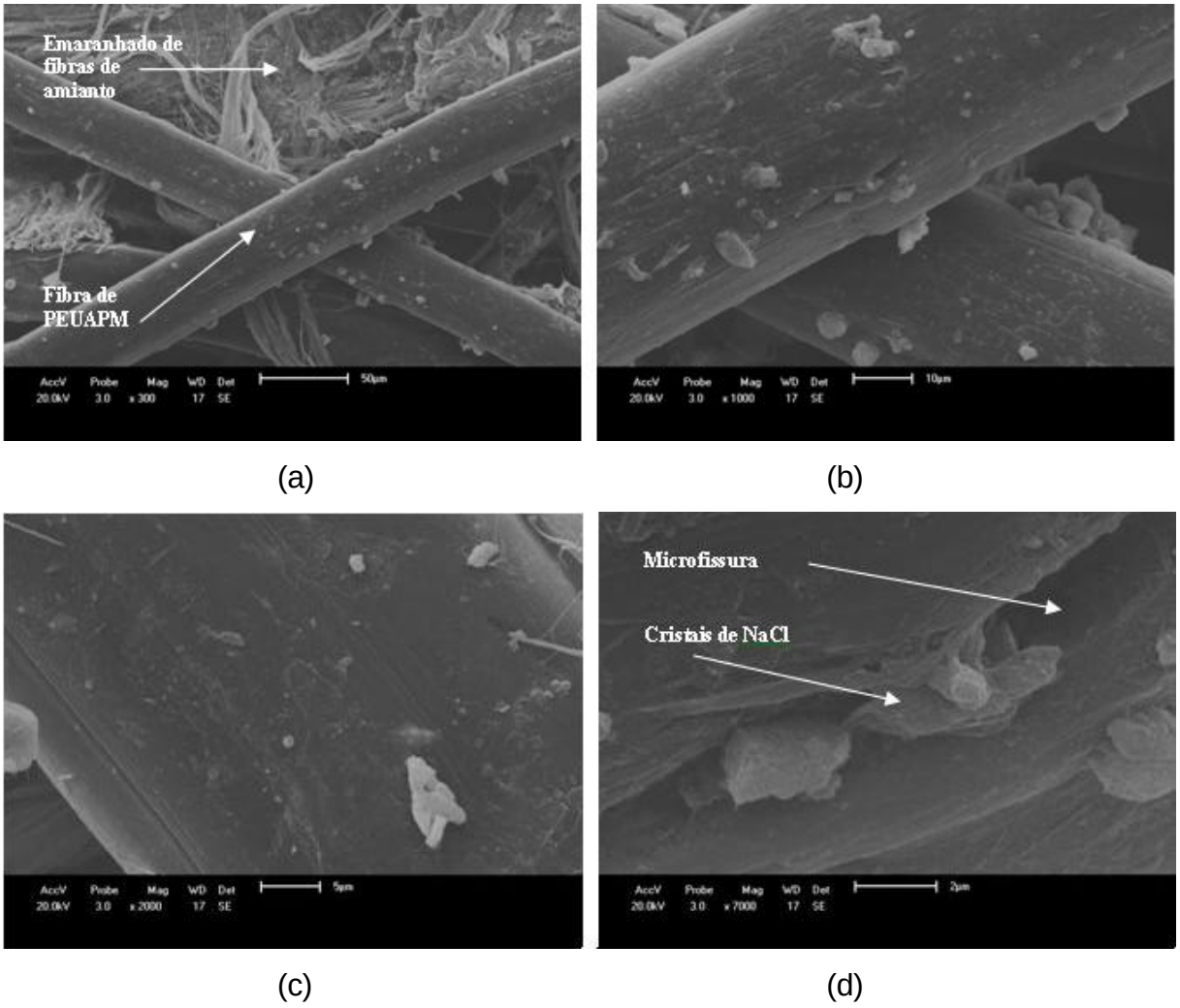


Figura 46**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **H** (70% PEUAPM / 30% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X.

Analisando-se a imagem da Figura 46, observa-se fibras de PEUAPM com 44,0 μm de espessura aproximadamente e um emaranhado de fibras de amianto, ao fundo, constituindo o diafragma **H**, onde, mais uma vez, fica evidente que não ocorreu interação física nem entre as fibras de PEUAPM entre si, nem entre as fibras de PEUAPM e as de amianto (Figura 46a), o que vem a comprovar que a baixa energia superficial das fibras de PEAUPM não favorece a adesão entre as fibras.

Nota-se mais uma vez, que a estrutura física da fibra de PEUAPM manteve-se resistente durante as 72 horas de eletrólise nas condições estudadas, mesmo sendo possível visualizar uma ranhura lateral na superfície da fibra de PEUAPM (Figura 46d) com 2,0 μm de abertura aproximadamente e contendo alguns cristais de NaCl incrustados, não sendo possível a visualização de sua profundidade, no entanto, esta ranhura não chegou a comprometer a estrutura da fibra de PEUAPM.

A Figura 47 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o diafragma de Amianto/PEUAPM na proporção de 80:20 após ser submetido à 72 horas de eletrólise.

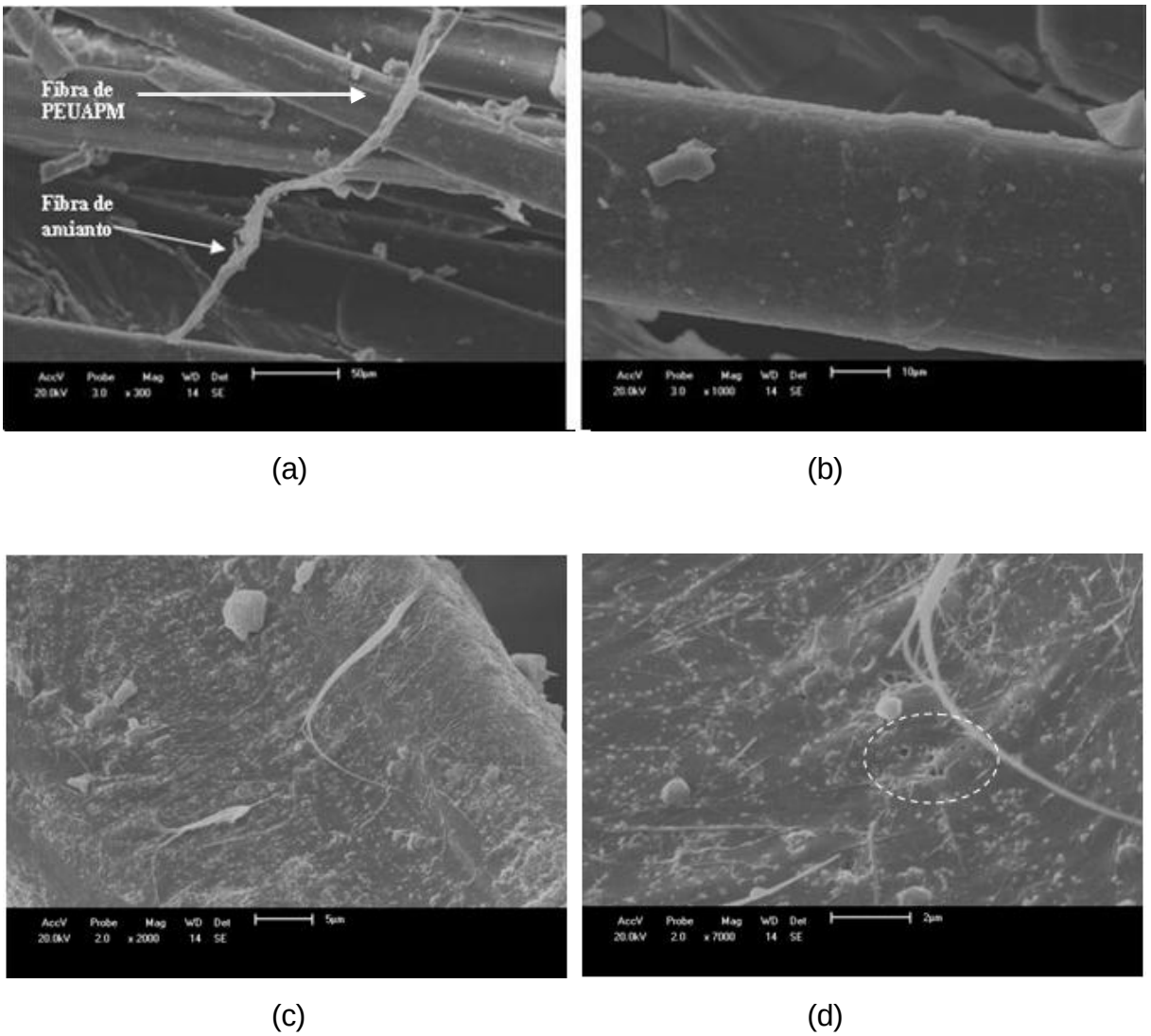


Figura 47**:** Microscopia eletrônica de varredura do diafragma **I** (80% PEUAPM / 20% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 300X, (b) aumento de 1000x, (c) aumento de 2000X e (d) aumento de 7000X.

Por meio da análise da Figura 47, observa-se fibras de PEUAPM com espessura de aproximadamente 38,23 µm e apenas um feixe de fibras de amianto, constituindo o diafragma **I**, onde, ficou evidente que não ocorreu interação física nem entre as fibras de PEUAPM entre si, nem entre as fibras de PEUAPM e as de amianto (Figura 47a), comprovando mais uma vez o efeito da baixa energia superficial das fibras de PEAUPM, o que não favorece a adesão entre as fibras.

Observa-se novamente a integridade da estrutura física da fibra de PEUAPM mesmo após 72 horas de eletrólise nas condições estudadas. No entanto, foi possível visualizar pequenos pontos na superfície da fibra de PEUAPM (Figura 47d) com cerca de 2,8 nm de abertura não sendo possível a visualização de sua profundidade, mas observa-se que a presença dos mesmos não chegaram a compromete a estrutura da fibra de PEUAPM.

De uma forma geral, analisando-se conjuntamente as imagens de microscopia eletrônica de varreduras de todos os diafragmas estudados (Figuras 39 a 47), observou-se um comportamento semelhante dos diafragmas de Amianto/PEUAPM para todas as proporções estudadas, desde 5:95 a 80:20. As fibras de PEUAPM mostraram-se resistente à presença simultânea de agentes químicos presentes na célula eletroquímica durante a eletrólise para a produção cloro-soda, tais como NaOH, NaCl, $NaClO_3$, NaClO, HCl, H_2 e Cl_2, nas condições experimentais deste estudo, efeito este que ficou comprovado pela integridade da superfície das fibras de PEUAPM presentes nos diafragmas mesmo sendo observadas algumas ranhuras e pontos de pequenas proporções na superfície das mesmas.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que de forma geral, nas condições em que foram confeccionados os diafragmas de Amianto/PEUAPM, conclui-se que as fibras de PEUAPM sem um devido tratamento superficial (funcionalização) não podem, *ainda*, substituir as fibras de amianto para produção cloro-soda, devido a sua baixa energia superficial, ausência de interação física entre as fibras, alto número de Macmullim (alta resistência comparada ao diafragma de amianto), alta queda de potencial de célula e redução das eficiências de corrente e de energia do processo.

No entanto foi constatado que o PEUAPM apresenta elevada resistência química ao ambiente agressivo do processo, tornando-o um substituto em potencial para o amianto. No que diz respeito à alta permeabilidade do diafragma composto por este polímero, a mesma pode ser adequada ao processo através de inovações tecnológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREA – Associação Brasileira de Expostos ao Amianto. Disponível em: www.abrea.org.br. Acesso em: 08/10/2008.

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

ALBUQUERQUE, I. L. T. – Influência da geometria catódica sobre a transferência de massa e potencial catódico durante a eletrólise da égua em meio alcalino. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Campina Grande, (2006).

ANDRADE, M.H.S. – "Avaliação de Ligas de Níquel como cátodo para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio" – Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Alagoas, UFAL-DQ, (2000).

Basic Eletrochemistry and Diaphragm cell Operation – Hooker – Salgema Indústrias Químicas S. A., Produção, (1976).

BOWSER, J. J. and GORE, W. L. – Synthetic diaphragm for chlorine cells, Modern Chlor-Alkali Technology, Vol.2, Edited by C. Jackson. Ellis Horwood Limited, p. 38 – 49, (1983).

BRASKEM S. A., Boletim Técnico. Disponível em www.braskem.com.br. Acesso em 01/11/2006.

BRASKEM S. A., Boletim Técnico. Disponível em www.braskem.com.br. Acesso em 23/07/2008.

CALDEWELL, D. L.; POUSH, R. A.; VAN ZEE, J. W.; WHITE, R. E. – Electrochemical Process and Plant Design. R. C., T. R. Beck and R. D. Varjia,

Editors, p. 216, The Electrochemical Society Soft-bound Procceedings Series, Pennjngton, NJ (1983).

COSTA, L.; LUDA, M. P.; TROSSARELLI, L. – Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation. Polymer Degradation and Stability, v. 55, p. 329-338, (1997).

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. – Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, Polímeros: ciência e tecnologia, vol. 13, nº1, pp 1-13, (2003).

DUBOIS, D. W. and MALONEY, B. A. - Method of Preparing a Diaphragm for an Electrolytic Cell. United States Patent 6299939, (2001).

DUBOIS, D. W. and DILMORE Jr, C. R. - Method of Preparing Diaphragm for use in Chlor-alkali Cells. United States Patent 5612089, (1997).

DUBOIS, D. W. and DILMORE Jr, C. R. - Diaphragm for Use in Chlor-alkali Cells. United States Patent 5192401, (1997).

DUBOIS, D. W.; DILMORE Jr, C. R. and Darlington, W. B. - Synthetic Diaphragm and Process of Use Thereof. United States Patent 4666573, (1987).

DUBOIS, D. W. and DARLINGTON, W. B. - Electrolyte Permeable Diaphragm including a Polymeric Metal Oxide. United States Patent 4680101, (1987).

ELVERS, B., HAWKINS, S. and RUSSEY, W. - “Chlorine”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Editora John Wiley & Sons, 5ª ed, vol. 1, pp. 401, (1997).

FLORKIEWICZ, T. F. and MATOUSEK, R. C. – A non-asbestos diaphragm separator, New Orleans – Louisiana, march 9, (1988).

FOLLER, P. and DUBOIS, D. – PPG`s Non-asbestos diaphragm for the chlor-alkali industry – Washington – DC, march 27, (1995).

GALLONE, P. - Trattato di Ingegneria Elettrochimica. Tamburine Editore Milano, (1973).

GREENKORN, R. A. – Flow Phenomena in Porous Media, Chap. 3. Marcel Dekker, Inc. New York, (1983).

HINE, F. – Handbook of Chlor-Alkali Technology. Springer, New York, (2004).

JACOBSON, K. – Oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) part 1: Interpretation of the chemiluminescence curve recorded during thermal oxidation. Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 2126-2132, (2006a).

JACOBSON, K. – Oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) part 2:Critical examination of the total luminescence intensity (TLI) method for determining hydroperoxides. Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 2133-2139, (2006b).

JACOBSON, K.; COSTA, L.; BRACCO, P.; AUGUSTSSON, N.; STENBERG, B. – Effects of microtoming on oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Polymer Degradation and Stability, v. 73, p. 141-150, (2001).

JARDIN JÚNIOR, R. N. – Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, (2006).

KONDO, Y.; MIYAZAKI, K.; YAMAGUCHI, Y.; SASAKI, T.; IRIE, S. and SAKURAI, K. - Mechanical properties of fiber reinforced styrene–butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation. European Polymer Journal 42, 1008–1014, (2006).

KURTZ, S. M.; MURATOGLU, O. K.; BUCHANA, F. J.; CURRIER, B.; GSELL, R.; SHEN, F. W.; YAU, S. S. – Interlaboratory studies to determine optimal analytical

methods for measuring the oxidation index of UHMWPE. Biomaterials,, v. 22, p. 2875-2881, (2001).

LIANG, G.; WANG, J.; ZHAO, W.; LU, S. and ZHANG, Z. - Studies on surface modification of UHMWPE fibers via UV initiated grafting. Applied Surface Science 253, 668–673, (2006).

MAITY, J.; JACOB, C.; DAS, C. K.; ALAM, S.; SINGH, R. P. - Direct fluorination of UHMWPE fiber and preparation of fluorinated and non-fluorinated fiber composites with LDPE matrix. Polymer Testing, v. 27, n 5, p. 581-590, (2008 a).

MAITY, J.; JACOB, C.; DAS, C. K.; ALAM, S.; SINGH, R. P. – Homocomposites of chopped fluorinated polyethylene fiber with low-density polyethylene matrix. Materials Science and Engineering A, v. 479, p. 125-135, (2008).

MENDES, R. Asbesto (amianto) e doença: revisão do conhecimento científico e fundamentação para uma urgente mudança da atual política brasileira sobre a questão. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 17(1):7-29, jan-fev, (2001).

Monografia de Processo, Braskem S/A - Unidade UCS-Al, Área RPCS-Cloro, (2003).

MOON, S. I. and JANG, J. - The effect of the oxygen-plasma treatment of UHMWPE fiber on the transverse properties of UHMWPE-fiber/vinylester composites. Composites Science and Technology 59, 487 – 493, (1999).

PENNINGS, A. J.; VAN DER HOOFT, R. J.; POSTEMA, A. R.; HOOGSTEEN, W.; TEN BRINKE, G. – Polyethylene: High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene. Polymer Bulletin, v. 16, p. 167-174, (1986).

POUSH, K.A.; CALDWELL, D.L.; VAN ZEE, J. and WHITE, R.E. Characterization of Asbestos Diaphgrams for Chlor-alkali Electrolysis, Modern Chlor-Alkali Technology, Vol.2, Edited by C. Jackson. Ellis Horwood Limited, (1983).

RUAN, S.; GAO, P. and YU, T. X. - Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes. Polymer 47, 1604–1611, (2006).

VAN ZEE, J.; WHITE, R. E; WATSON, A. T. - Simple Models for Diaphragm-Type Chorine/Caustic Cells/ I. Dynamic Behavior. Journal Electrochemistry Society, nº3, v. 133, p. 501-507 (1986).

VAN ZEE, J.; WHITE, R. E. - Simple Models for Diaphragm-Type Chorine/Caustic Cells/ II. Effect of Acid Anolyte os Steady-State Caustic Yield. Journal Electrochemistry Society, nº3, v. 133, p. 508-515, (1986).

VIANA, K. M. S. – Influência da geometria e liga catódica sobre o desprendimento de hidrogênio a partir da eletrólise da salmoura. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Campina Grande, (2005).

WHITE, R. E.; BECKERDITE, J. S.; VAN ZEE, J. – Eletrochemical Cell Design. R. E. White, Editor. p. 25-60. Plenum Press. New York, (1984).

WÜNSCH, D. S. A construção da desproteção social no contexto histórico-contemporâneo do trabalhador exposto ao amianto. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Serviço Social da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2004).

ANEXO I

AI: Determinação de cloreto de sódio (NaCl) – PORPD304

Para a determinação de cloreto de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: Nitrato de prata 0,1 N, cromato de potássio 5,0% como indicador e ácido Nítrico 3,5%. Para a determinação da concentração do sal presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaCl = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 58{,}45}{V_a} \equiv [g/l] \qquad \text{(A1)}$$

onde: V= volume gasto de nitrato de prata na titulação;

N= normalidade de nitrato de prata;

f= fator de diluição (10);

Va= volume da amostra.

ANEXO II

AII: Determinação de hidróxido de sódio (NaOH) – PORPD305

Para a determinação de hidróxido de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: ácido sulfúrico 1,5 N e fenolftaleína 1% em etanol, como indicador. Para a determinação da concentração de soda presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaOH = \frac{V \cdot N \cdot 40}{Va} \equiv [g / l] \qquad \text{(A2)}$$

onde: V= volume gasto de ácido na titulação;

N= normalidade do ácido;

Va= volume da amostra.

ANEXO III

AIII: Determinação de clorato de sódio ($NaClO_3$) – PORPD306

Para a determinação de clorato de sódio através de titulação volumétrica foram usados os reagentes: ácido fosfórico 1:1, sulfato ferroso amoniacal 0,1N, ácido sulfúrico 12N, ácido difenilamina sulfônico 0,25% e dicromato de potássio 0,1N. Para a determinação da concentração de clorato de sódio presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaClO_3 = \frac{(B-A)\cdot N \cdot 17{,}74}{Va} \equiv [g/l] \qquad \text{(A3)}$$

onde: A= volume gasto de dicromato de potássio na titulação da amostra;

B= volume gasto de dicromato de potássio na titulação do branco;

N= normalidade dicromato de potássio (valor típico=0,10N);

Va= volume da amostra.

ANEXO IV

AIV: Determinação de Eficiência de Corrente e Eficiência de Energia – (Basic Eletrochemistry and Diaphragm cell Operation (Hooker)).

Para a determinação das eficiências de corrente e energia, foram coleadas amostras de licor de célula em tempos de aproximadamente 5 horas no período diurno.

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

$$\%E.C. = \frac{\text{Total de produto formado .100}}{\text{Total teórico de produto}} \qquad \text{(A4)}$$

O produto formado pode estar relacionado ao cloro ou a soda produzida durante determinado período de tempo, no nosso caso, como o eletrodo de trabalho investigado será o cátodo, o produto considerado será a soda. Como se sabe, a eficiência de corrente mede 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:

$$\%E.E. = \frac{\text{\% E.C. . 2,24}}{\text{Potencial de operação da célula}} \qquad \text{(A5)}$$

onde: 2,24 V 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.