

O uso de argilas atapulgitas como dopante no desenvolvimento de diafragmas poliméricos para aplicação na produção eletrolítica de cloro – soda

R. A. Nunes^{1*}; C. F. Moura Junior²; R. T. C. Silva³; R. C. Dantas²; C. T. C. Cunha¹; T. J. A. Melo¹; E. O. Vilar²; H. L. Lira¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I,

²Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I,

³Unidade Acadêmica de Química Industrial – Universidade Estadual da Paraíba – Campus I,

*Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba.

(recebido em 09-06-2019 ; aceito em 05-07-2019)

*nunesraquel21@gmail.com

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Dentre os processos eletroquímicos utilizados na produção eletrolítica de cloro (Cl₂) e soda cáustica (NaOH), a tecnologia de diafragma é a mais utilizada no mundo. Este trabalho teve como objetivo desenvolver diafragmas poliméricos e comparar com o diafragma comercial Tephram®. Foram desenvolvidos onze diafragmas dopados com três tipos de argilas atapulgitas. As argilas foram submetidas as seguintes caracterizações: granulométrica, química e mineralógica. Os diafragmas poliméricos dopados foram caracterizados por medição de espessura, permeabilidade e resistividade. Os que apresentaram os melhores resultados dessas propriedades tiveram o seu desempenho eletroquímico analisado. Os resultados obtidos mostraram que os diafragmas estudados neste trabalho com 75% de argila apresentaram os melhores resultados. Dentre esses, o diafragma D4 com 75% de atapulgita Basf apresentou resultados mais próximos ao Tephram® obtendo uma concentração de soda de 15,36 g/l e o menor teor de clorato de sódio no licor de célula (0,33 g/l).

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

Abstract:

Among the electrochemical processes used in the electrolytic production of chlorine (Cl₂) and caustic soda (NaOH), diaphragm technology is the most widely used in the world. This work aimed to develop polymeric diaphragms compared to the Tephram® commercial diaphragm. Eleven diaphragms doped with three types of atapulgite clays. The clays were submitted to the characterization: granulometric, chemical and mineralogical. The polymeric diaphragms were characterized by the measurement of thickness, permeability and resistivity. Those that presented the best results of these properties had their electrochemical performance analyzed. The obtained results show that the diaphragms studied in this work with 75% of clay presented the best properties. Among these, the D4 diaphragm with 75% Basf atapulgite presented closer results when compared to Tephram® obtaining a soda concentration of 15,36 g/l and the lowest sodium chlorate content in the cell liquor liquor (0,33 g/l).

Keywords: Chlor-Alkali Industry; Polymeric Diaphragm; Atapulgite.

Introdução

A indústria de cloro-soda é um dos segmentos mais importantes das indústrias eletrointensivas, onde os seus produtos são utilizados em mais de 50% de todos os processos químicos industriais [1]. Ela geralmente produz cloro, soda cáustica e hidrogênio, por meio da eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio, que minerado como sal gema ou obtido pela evaporação da água do mar é uma matéria prima praticamente inesgotável. Três tipos de processos eletroquímicos são utilizados na indústria de cloro-soda: mercúrio,

diafragma e membrana. Em 2013, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Alcalis, Cloro e Derivados (Abiclor), 63% da produção brasileira do setor de cloro-soda empregou a tecnologia de diafragma (apenas 9% diafragma sem amianto), 23% a de membrana e 14% a de mercúrio. Dentre esses processos eletroquímicos, a tecnologia de diafragma é a mais utilizada no mundo na indústria cloro-soda [2,3].

Na Figura 1, observa-se um esquema da célula eletrolítica de diafragma e as reações que ocorrem no processo, onde o cloro é produzido no compartimento

anódico e no compartimento catódico se forma a soda cáustica que é coletada da célula eletrolítica [4].

Os diafragmas podem ser confeccionados a partir de fibra de amianto, fibras poliméricas ou uma mistura dos dois. Durante muito tempo, o amianto foi o principal material empregado na confecção de diafragmas nas células eletroquímicas, seu uso foi gradualmente banido devido à crescente preocupação com o seu efeito toxicológico no corpo humano, levando ao câncer de pulmão [6]. A fim de substituir os diafragmas de amianto, diafragmas poliméricos foram desenvolvidos. Os diafragmas Polyramix® da ELTECH Systems e Tephram® da PPG Industries são diafragmas poliméricos comercialmente difundidos, embora a indústria de cloro-soda os utilize, as suas aplicações estão limitadas devido ao elevado custo de mercado.

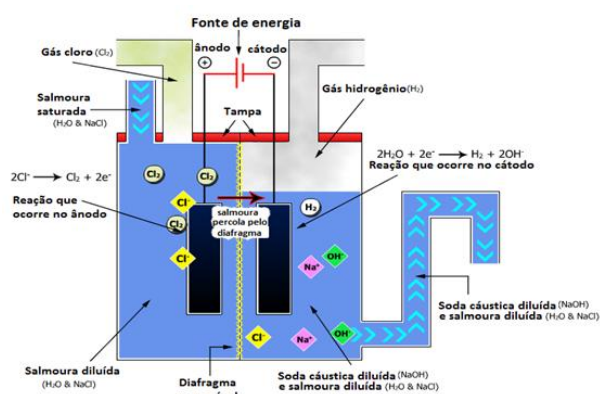


Figura 1 - Célula eletrolítica de diafragma utilizada no processo eletroquímico para produção de cloro e soda [5].

Muitos dos diafragmas sintéticos são constituídos por materiais poliméricos e cargas inorgânicas (argilas e óxidos). Essas cargas inorgânicas são inseridas nos diafragmas por meio do processo de dopagem, com o objetivo de preencher os espaços vazios entre as fibras e formar uma camada superior no diafragma, e assim diminuir a sua permeabilidade. Podem ser usadas argilas com argilominerais que contêm naturalmente silicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio, como a atapulgita. A argila atapulgita recebe esse nome no ponto de vista industrial, no entanto, seu principal argilomineral é a palygorskite (“palygorskite”). A atapulgita não é virtualmente afetada por eletrólitos e é particularmente efetiva em ambientes saturados com sal, como o ambiente eletrolítico [7-9].

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

Materiais e métodos

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram as argilas atapulgitas fornecidas pelas empresas UBM, Brasil Minas e Basf. O óxido de zircônio foi fornecido pela Basf. Os diafragmas poliméricos (mistura de fibras

e microfibras a base de poliolefinas, especialmente a PEUAPM) foram fornecidos pelo Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG (LEEQ-UFCG). O diafragma polimérico comercial Tephram® utilizado como referência é fabricado pela empresa PPG Industries. A salmoura mineral utilizada tem concentração em torno de 320,0 g/l.

Inicialmente, o óxido de zircônio e as atapulgitas foram caracterizados pela análise Granulométrica por Difração de Laser por via úmida (CILAS, modelo 1064). Em seguida as atapulgitas foram caracterizadas pela análise química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX-720/SHIMADZU) e por Difração de Raios-X onde foi utilizado um difratômetro de raios-x (XRD-6000/SHIMADZU), com radiação CuK α (40KV/30mA), passo de 0,0154°, na faixa de 2 θ = 5° – 40°. As fases cristalinas foram identificadas usando as cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Os diafragmas poliméricos foram dopados com argilas atapulgitas e óxido de zircônio. Na Tabela 1, está listado as denominações dos diafragmas poliméricos e as suas respectivas proporções argila/óxido de zircônio utilizadas em suas dopagens.

Tabela 1 – Denominações e dopagens dos diafragmas poliméricos.

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

As composições argila/óxido de zircônio foram dispersas em água destilada utilizando agitação mecânica. Em seguida, a solução foi depositada sobre o diafragma sob condições de vácuo. Logo após a dopagem, o diafragma foi submetido a um tratamento térmico em uma mufla para favorecer a fixação das fibras, uma boa adesão da argila no diafragma e evitar sua perda durante o processo de eletrólise. A programação de aquecimento utilizada no forno mufla está apresentada na Figura 2, foi baseada no trabalho de Cunha [7] e consiste em cinco estágios com dois platôs, o primeiro de secagem a 100°C e o segundo de sinterização, equivalente a temperatura de fusão do polímero, no caso, o PEUAPM que funde em torno de 145°C.

Os diafragmas poliméricos dopados foram caracterizados por meio das propriedades de espessura, permeabilidade, resistividade (N_{mac}) e desempenho eletroquímico. Na medição da espessura deles foram realizadas 15 leituras em diferentes pontos

representativos de área e em seguida foram calculados o valor médio e o desvio padrão.

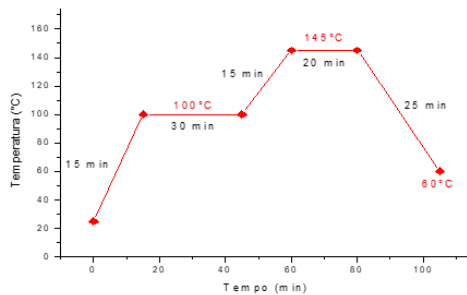


Figura 2 - Curva de aquecimento.

Em seguida, foi realizado o ensaio de permeabilidade. De acordo com Van Zee e White [10], a permeabilidade do diafragma segue a lei de Darcy apresentada na Equação 1, onde a velocidade percolação através do diafragma está relacionada com a altura hidrostática e a viscosidade do fluido. O coeficiente de permeabilidade (β) foi definido pela quantidade salmoura que percolou o diafragma sob o cátodo para um dado intervalo de tempo. Os ensaios foram realizados a partir do permeâmetro de carga desenvolvido por Cunha [7].

$$\beta = \frac{QH L}{A \Delta P} \quad (1)$$

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

A metodologia utilizada neste estudo no ensaio de condutividade para a determinação do número de MacMullin foi baseada no trabalho realizado por Poush et al. [11]. Essa análise foi realizada em uma célula de condutividade associada a um sistema de aferição (gerador de sinal senoidal, voltímetro e amperímetro).

O sistema utilizou um sinal senoidal de frequência igual a 1,4 KHz, uma amplitude de onde de 5,0 V e um offset de 0 V. Foram realizadas leituras de voltagem (V) e corrente (I) e a partir desses valores foram calculadas as resistências do meio apenas com o eletrólito (ρ_0) e a resistência do meio com eletrólito/diafragma (ρ) através da 1ª lei de Ohm (2).

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

Após a determinação das resistências do eletrólito e eletrólito/diafragma, foram determinadas as resistividades do eletrólito (ρ_0) e do eletrólito/diafragma (ρ) utilizando a 2ª lei de Ohm (Equação 3). Em seguida, determinou-se o número de MacMullin utilizando a Equação 4.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3)$$

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

Os diafragmas que apresentaram os melhores resultados de espessura, permeabilidade e Nmac foram submetidos ao ensaio eletroquímico para a produção de cloro-soda em escala de bancada. Na Figura 3, é possível observar o esquema do reator eletroquímico utilizado que é composto basicamente em duas semicélulas, uma anódica e outra catódica, separadas pelo diafragma o que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semicélulas [12-14].

A eletrólise foi realizada com o objetivo de investigar o desempenho eletroquímico do diafragma desenvolvido. Portanto, foi avaliado a concentração de soda no licor de célula, teores de cloreto e clorato, eficiência de corrente e de energia. Cada eletrólise foi realizada durante um período de 8 horas, utilizando uma corrente média de 6,00 A e alimentada com salmoura mineral. Durante todo processo tentou-se manter controlado o nível da salmoura no compartimento anódico, assegurando sua difusão para o compartimento catódico adjacente, mantendo-se a diferença de pressão hidrostática adequada durante o processo.

Foram determinadas as eficiências de corrente e de energia conforme o manual *Basic Electrochemistry and Diaphragm Cell Operation* [15], onde, a eficiência de corrente (E.C.) é definida pela equação 5 e a eficiência de energia (E.E.) é definida pela equação 6.

$$\%E.C. = \frac{\text{Total de produto formado}}{\text{Total teórico de produto}} \times 100 \quad (5)$$

$$\%E.E. = \frac{\%E.C. \times 2,24}{\text{Tensão de operação da célula}} \quad (6)$$

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

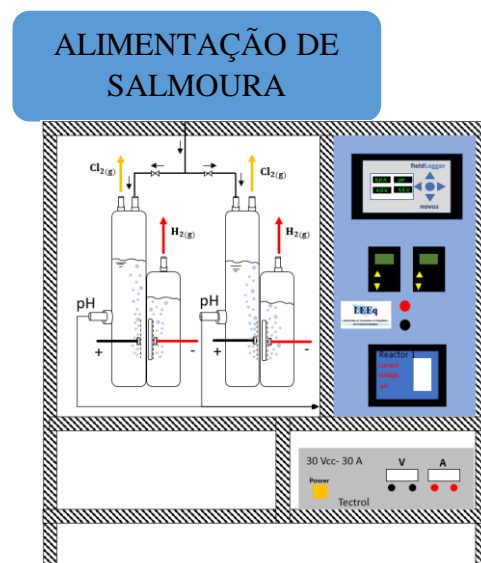


Figura 3- Desenho esquemático do reator eletroquímico com duas células acopladas em série.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2, observa-se o diâmetro médio de partícula das três argilas atapulgitas e do óxido de zircônio utilizados como dopantes nos diafragmas poliméricos. Os diâmetros médios das atapulgitas variam entre 9,30 a 11,50 µm, provavelmente é devido à presença de partículas que não estão totalmente dispersas, já que as partículas de atapulgita normalmente apresentam tamanho inferior a 2 µm, e a presença de impurezas, como o quartzo, que possui tamanho de partícula que pode ser superior a 50 µm [16]. É possível observar que óxido de zircônio tem um diâmetro médio de partículas bem menor que o das atapulgitas.

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

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

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

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

Tabela 3 - Análise química das argilas atapulgitas.

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

É possível observar que as argilas atapulgitas são constituídas principalmente de óxidos de silício, alumínio, magnésio e ferro, sendo os óxidos de alumínio e silício os mais presentes. Além dos principais óxidos que constituem as argilas atapulgitas, observa-se a presença de outros óxidos em diferentes teores. A argila Basf apresenta maiores concentrações de MgO e CaO comparadas as demais, esses óxidos são utilizados como elementos dopantes durante o processo eletrolítico e provavelmente pode conferir ao diafragma uma diminuição da permeabilidade [7,17,18].

Na Figura 4, é possível observar os difratogramas de raios-X das argilas atapulgitas. Foram identificados os picos característicos da paligorsquita

(atapulgita) (Carta JCPDS 31-0783), do quartzo (Carta JCPDS 46-1045) e da caulinita (Carta JCPDS 78-2110) nas atapulgitas Brasil Minas e UBM, e na atapulgita Basf foram identificados os picos característicos da atapulgita e do quartzo.

Segundo Souza Santos [19], a reflexão de maior intensidade da atapulgita está localizada a aproximadamente $2\theta = 8,50^\circ$ plano (110), com a distância interlamelar $d = 10,50\text{Å}$, esse resultado está de acordo com os obtidos neste trabalho. Outros picos característicos da atapulgita foram identificadas nas três argilas atapulgitas, como em $13,9^\circ$ plano (200), em $16,4^\circ$ plano (130), em $19,8^\circ$ plano (040), em $28,7^\circ$ plano (420) e em $30,9^\circ$ plano (350), assim como os picos em $20,89^\circ$ plano (100) e em $26,65^\circ$ plano (101) que são características da presença de quartzo e esses resultados corroboram com os documentados por Souza Santos, Batista e Xavier et al. [19- 21]. Nas atapulgitas Brasil Minas e UBM o pico característico principal da caulinita foi identificado em $12,42^\circ$ plano (001).

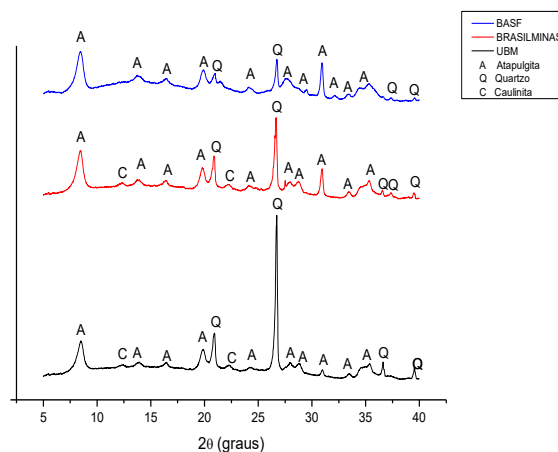


Figura 4 - Difratogramas de Raio-X das argilas atapulgitas.

De acordo com Xavier et al. [21], o perfil cristalino da atapulgita possui uma alta cristalinidade, se estão presentes praticamente atapulgita e quartzo, e quando a reflexão da atapulgita apresenta uma maior intensidade em relação à reflexão do quartzo, sugere que a amostra tem uma alta pureza. O perfil cristalino da atapulgita Basf apresenta uma alta cristalinidade, estando presente apenas a atapulgita e o quartzo, sendo o pico em $8,50^\circ$ plano (110) da atapulgita de maior intensidade em relação ao do quartzo em $26,65^\circ$ plano (101), o que sugere uma alta pureza na amostra. As atapulgitas Brasil Minas e UBM apresentam o pico do quartzo em maior intensidade em relação ao da atapulgita, o que sugere uma pureza menor do que a da atapulgita Basf [21].

Na Tabela 4, estão apresentados os volumes da suspensão dopante utilizados em cada diafragma, é possível observar que quanto maior o percentual de argila menor é a quantidade do volume de dopante utilizado. No diafragma D1 foi utilizado o maior volume de suspensão dopante, provavelmente porque o óxido de zircônio tem menores tamanhos de partículas e elas

adentraram mais no diafragma em razão da sua granulometria ser menor do que a das argilas atapulgitas. O volume de suspensão dopante utilizada no processo de dopagem está ligado ao custo da confecção do diafragma, quanto maior a quantidade óxido de zircônio utilizada maior será o custo do processo de dopagem.

Tabela 4 – Volume do dopante.

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

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados da espessura, permeabilidade e N_{mac} dos diafragmas dopados e do Tephram®.

Tabela 5 - Dados experimentais de caracterização dos diafragmas poliméricos dopados.

Diafragma	Espessura - L (mm)	Permeabilidade - $\beta \times 10^8$ (cm ²)	N_{mac}
Tephram®	2,210	8,97	2,73
D1	2,619	5,10	1,23
D2	2,756	6,93	1,05
D3	2,610	4,77	1,09
D4	2,611	2,24	1,13
D5	2,659	7,30	1,15
D6	2,719	5,44	1,18
D7	2,709	4,49	1,26
D8	2,720	6,98	1,18
D9	2,710	5,43	1,27
D10	2,723	4,06	1,31
D11	3,121	9,50	2,83

As espessuras dos diafragmas dopados apresentaram um valor aproximado de 2,6, exceto a do diafragma D11 possivelmente porque a argila deve ter acumulado na sua camada superior. A espessura é uma propriedade importante, porque influencia diretamente na queda de potencial do processo. Diafragmas muito espessos tendem a possuir elevado N_{mac} , uma elevada resistividade e conseqüentemente contribuem para um aumento na tensão de célula, e assim demandam um alto consumo de energia. É necessária a obtenção de diafragmas com menor espessura possível sem prejudicar as suas propriedades [7, 13].

O diafragma D4 apresentou a menor permeabilidade, provavelmente isso aconteceu devido à argila atapulgita Basf apresentar uma menor granulometria e uma larga distribuição do tamanho de partículas em comparação com as outras argilas e ter conferido aos diafragmas um maior preenchimento dos espaços vazios. Embora a argila atapulgita Basf possua uma granulometria maior que o óxido de zircônio

conseguiu preencher os vazios presentes nos diafragmas de modo mais eficiente que o óxido, apresentando uma permeabilidade menor que o diafragma D1 (100% óxido de zircônio).

Com relação a permeabilidade, um diafragma com uma elevada permeabilidade no processo de eletrólise da salmoura significa pouca resistência a difusão dos íons, podendo contribuir para uma diluição do licor de célula. Outra consequência é a diminuição da eficiência do processo devido à formação de reações secundárias, como hipoclorito de sódio (NaClO) e clorato de sódio (NaClO₃) [14, 22].

Analisando a Tabela 5, observa-se que os diafragmas D2, D3 e D4 apresentaram os menores valores do número de MacMullin, provavelmente porque a atapulgita Basf apresenta uma alta pureza, estando presente apenas a atapulgita e o quartzo em sua composição. Enquanto o diafragma D11 apresentou o maior valor de N_{mac} , isso pode estar diretamente associado a ele ter apresentado a maior espessura em comparação aos outros diafragmas, o que lhe confere uma maior resistência a migração de íons e elevando o seu valor de N_{mac} .

A partir de uma análise dos parâmetros físico-químicos mencionados anteriormente para os diafragmas poliméricos dopados e o Tephram®, os diafragmas D4, D7 e D10, os quais apresentaram valores de espessuras aproximados, as menores permeabilidades e valores intermediários de N_{mac} , foram selecionados para serem submetidos a ensaios de eletrólise.

Na Tabela 6, observa-se os resultados obtidos nos ensaios de eletrólise para os diafragmas poliméricos dopados e o Tephram®.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios eletrolíticos dos diafragmas.

Diafragma	Espessura - L (mm)	Permeabilidade - $\beta \times 10^8$ (cm ²)	N_{mac}
Tephram®	2,210	8,97	2,73
D1	2,619	5,10	1,23
D2	2,756	6,93	1,05
D3	2,610	4,77	1,09
D4	2,611	2,24	1,13
D5	2,659	7,30	1,15
D6	2,719	5,44	1,18
D7	2,709	4,49	1,26
D8	2,720	6,98	1,18
D9	2,710	5,43	1,27
D10	2,723	4,06	1,31
D11	3,121	9,50	2,83

É possível observar que os diafragmas D4 e D10 apresentaram concentrações de NaOH superiores ao do Tephram®, mas possuem maiores concentrações de NaClO₃ que o Tephram®. Isso acontece devido à alta queda de potencial alcançada pelo D4 e D10, respectivamente 6,07 V e 6,22V, enquanto a do Tephram® foi 3,88V. Quanto maior a queda de potencial maior a intensidade de campo elétrico, o que favorece a migração de íons hidroxila do compartimento catódico para o compartimento anódico, o chamado

"backmigration" (migração reversa). Essa backmigration diminui a eficiência do sistema devido à formação de reações secundárias, a mais importante dessas reações é a formação de clorato de sódio [22].

A eficiência de corrente (E.C.) é uma variável que relaciona a massa de soda produzida durante a eletrólise com a massa teórica [23]. O diafragma D4 apresentou a maior E.C. da ordem de 95,95%, em razão de ter a massa de NaOH produzida mais próxima em relação a massa de NaOH teórica. Quanto ao aspecto energético, observa-se a tensão média de célula e a eficiência de energia (E.E). Todos os diafragmas poliméricos dopados apresentaram uma tensão média superior à do Tephram®, isso explica as E.E. deles serem menores do que a do Tephram®. O diafragma dopado D4 foi o que apresentou o resultado das propriedades mais próximo do Tephram®.

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

É possível observar que os diafragmas D4 e D10 apresentaram concentrações de NaOH superiores ao do Tephram® e do diafragma D7. Isso pode ser explicado devido aos diafragmas D4 e D10 apresentarem menores permeabilidade em comparação ao Tephram e D7, e uma menor permeabilidade fornece uma maior resistência a difusão dos íons, podendo contribuir para uma menor diluição do licor de célula [14].

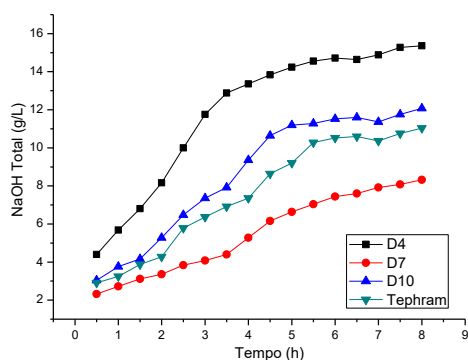


Figura 5 - Concentração total de soda dos diafragmas durante as 8h de eletrólise.

Conclusões

Os diafragmas poliméricos foram dopados com a inserção das argilas atapulgitas da UBM, Brasil Minas e Basf. As atapulgitas Basf e Brasil Minas apresentaram os menores diâmetros e uma larga distribuição do tamanho de partículas, promovendo um maior preenchimento dos espaços vazios nos diafragmas. A atapulgita Basf apresentou a maior concentração de MgO, e uma alta cristalinidade estando presente apenas a atapulgita e o quartzo em sua composição.

As espessuras dos diafragmas poliméricos dopados apresentaram um valor aproximado de 2,6, com a exceção do diafragma D11 (com 100% de atapulgita Basf), isso ocorreu possivelmente porque a argila acumulou na sua camada superior. O diafragma D4 (75% de atapulgita Basf) apresentou a menor permeabilidade e mais próxima a do diafragma Tephram®. Os diafragmas D2 (25% de atapulgita Basf), D3 (50% de atapulgita Basf) e D4 apresentaram os menores valores do número de MacMullin, enquanto o diafragma D11 apresentou o maior valor de Nmac, isso pode estar diretamente ligado a ele ter apresentado a maior espessura em comparação aos outros diafragmas, o que lhe confere uma maior resistência a migração de íons e elevando o seu valor de Nmac. Os resultados obtidos mostram que os diafragmas D4, D7 (75% atapulgita UBM) e D10 (75% atapulgita Brasil Minas) apresentaram os melhores resultados. Dentre esses diafragmas, o diafragma D4 apresentou os resultados da eletrólise mais próximos ao do diafragma comercial Tephram® com a concentração de soda de 15,36 g/L e o menor teor de clorato de sódio no licor de célula (0,33 g/L).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a Capes pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho e ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG (LEEq/UFCG).

Referências

- [1] WANG, X.; TEICHGRAEBER, H.; PALAZOGLU, A.; EL-FARRA, N. H. An economic receding horizon optimization approach for energy management in the chlor-alkali process with hybrid renewable energy generation. *Journal of Process Control*, v. 24, n. 8, p. 1318-1327, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2014.04.017>
- [2] ABICLOR. ABICLOR, 2019. Disponível em: < <http://www.abiclor.com.br/> >. Acesso em: 02/06/2019.
- [3] LAKSHMANAN, S.; MURUGESAN, T. The chlor-alkali process: Work in Progress. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 16, n. 2, p. 225-234, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0630-6>
- [4] WALLAU, M.; BIANCHINI, D.; EBERSOL, C. P.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; BARBOZA, T. M. Química verdadeiramente verde: propriedades químicas do cloro e sua ilustração por experimentos em escala miniaturizada. *Química Nova*, v. 38, n. 3, p. 436-445, 2015. doi: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140314>
- [5] EUROCHLOR. The diaphragm cell process, 2019. Disponível em: < <http://www.eurochlor.org> >. Acesso em: 02/06/2019.
- [6] MILLET, P. Chlor-alkali technology: fundamentals, processes and materials for diaphragms and membranes. *Handbook of Membrane Reactors: Reactor Types and Industrial Applications*: Elsevier, p.384-415, 2013.
- [7] CUNHA, C. T. C. Desenvolvimento de diafragmas poliméricos aplicáveis na produção eletrolítica de cloro e soda. 2015. 116f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação

em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

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

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

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

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

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

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

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

[15] HOOKER. Basic Electrochemistry and Diaphragm cell Operation. Salgema Industrias Químicas S. A. Produção, 1976.

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

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

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

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

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

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

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

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