

## Avaliação do desempenho do compósito amianto/polietileno durante a eletrólise da salmoura

K. M. S. Viana<sup>1\*</sup>; E. O. Vilar<sup>1</sup>, H. L. Lira<sup>2</sup>, T. J. A. Melo<sup>2</sup>, E. M. A. Filho<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I,

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba.

<sup>3</sup>Braskem S. A. – UN Vinílicos – Cloro-Soda – Maceió - AL.

(Recebido em 01/09/2008; revisado em 22/10/2008; aceito em 27/11/2008)

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

---

### Resumo:

O polietileno é considerado um material inovador e além de tudo bastante promissor pelas suas características como boa resistência química e mecânica. Por outro lado, a palavra amianto, também conhecido como asbesto, é uma designação comercial genérica para a variedade fibrosa composta de seis minerais metamórficos de ocorrência natural e utilizados em vários produtos comerciais. Trata-se de um material com grande flexibilidade e resistências tênsil, química, térmica e elétrica muito elevadas, podendo ser manufaturado na forma de tecidos. Reunindo as características vantajosas destes dois materiais, este trabalho tem como objetivo o estudo da resistência química do compósito amianto/polietileno submetido ao gás cloro e soda cáustica na temperatura de 85°C aproximadamente, durante a eletrólise da salmoura. Para isto, o compósito foi submetido à exposição simultânea do gás cloro e soda cáustica. Para a avaliação da resistência química o polímero foi submetido a ensaios de eletrólise e MEV. Os resultados mostraram uma boa resistência do compósito nas condições estudadas.

**Palavras-chave:** Polietileno; amianto; eletrólise

---

### Abstract:

Polyethylene is considered an innovative and very promising material due to their characteristics as good chemical and mechanical resistances. On the other side, asbestos is a name for the generic variety of fibrous material, consisted of six metamorphic minerals, with natural occurrence and it is used in different commercial products. This is a material with great flexibility and high tensile, chemical, thermal and electrical resistance. It can be manufactured in the form of textile. Taking advantageous features of these two materials, the aim of this work is to study the chemical resistance of the asbestos/PE composite, submitted to the chlorine gas and caustic soda, at a temperature close to 85°C, during the electrolysis of brine. For this, the composite was submitted to simultaneous exposure of chlorine gas and caustic soda. For the assessment of the chemical resistance of the polymer, it was submitted to electrolysis and SEM analysis. The results showed a good resistance of the composite under the studied conditions.

**Keywords:** Polyethylene; asbestos; electrolysis.

---

\* E-mail: [kalinesouto@yahoo.com.br](mailto:kalinesouto@yahoo.com.br) (K. M. S. Viana)

## 1. Introdução

Na tecnologia de produção de cloro e soda cáustica por processo eletroquímico se obtém o gás cloro em um 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). As células de diafragma contêm um separador entre o ânodo e o cátodo, que é confeccionado com fibras de amianto, que permite a passagem dos íons, mas reduz a difusão dos produtos, além de separar os gases e produtos formados nos compartimentos ou semi-células, como mostra a Figura 1.

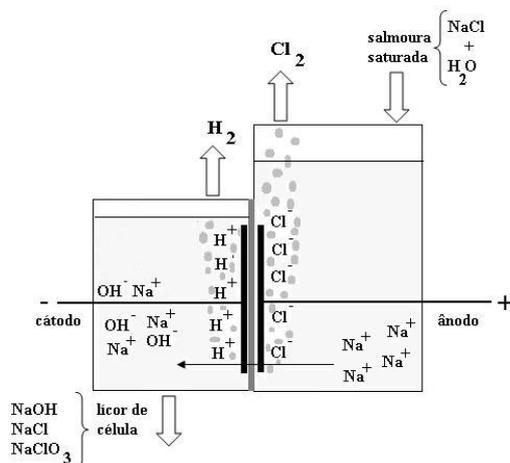
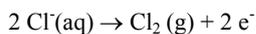
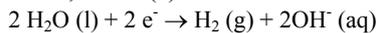


Figura 1: Produção eletrolítica de soda e cloro, processo à diafragma.

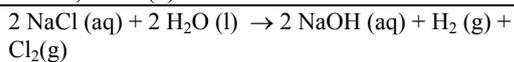
O diafragma possibilita o escoamento da salmoura através do gradiente de pressão hidrostática, do compartimento anódico para o catódico, diminuindo as reações paralelas (como a formação de hipoclorito de sódio). As principais reações que ocorrem no processo associadas aos respectivos potenciais termodinâmicos são dadas a seguir:



$$E = +1,360 \text{ V (1)}$$

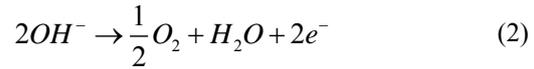


$$E = -0,828 \text{ V (2)}$$



$$E = +2,188 \text{ V (3)}$$

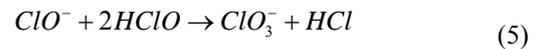
A salmoura purificada, ácida e aquecida, é alimentada no compartimento anódico das células, onde por ação da corrente elétrica, produz a liberação do cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) gasoso, segundo a reação:



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 ( $\text{HCl}$ ) e hipoclorito ( $\text{HClO}$ ), segundo a reação:



O  $\text{HClO}$ , por ser um ácido fraco, se dissocia em íons  $\text{ClO}^{-}$  que reagem com o  $\text{HClO}$  não dissociado para formar os íons  $\text{ClO}_3^{-}$ , seguindo as reações:



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

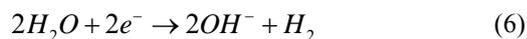
O cloro e o oxigênio liberados no ânodo borbulham na salmoura e vão em direção ao topo da célula de onde são retirados por um compressor para a área de processamento de cloro. O cloro sai a uma temperatura variando em torno de  $98^{\circ}\text{C}$  juntamente com outros gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e ar) e vapor de água (cerca de 40%).

Na operação das células, o nível de salmoura do compartimento anódico deve 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 (ALBUQUERQUE, 2004).

No compartimento catódico o nível do católito deve ser abaixo do topo do cátodo para permitir a captação do  $\text{H}_2$  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.

A salmoura saturada de cloro e contendo íons  $\text{Na}^{+}$  em excesso,  $\text{ClO}^{-}$  e  $\text{ClO}_3^{-}$ , flui para o compartimento catódico através do diafragma onde

o H<sub>2</sub> é liberado por decomposição eletrolítica da água nas telas do cátodo, pela reação:



Os íons Na<sup>+</sup>, em excesso, formam com os íons OH<sup>-</sup>, ClO e ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> os produtos NaOH, (um dos produtos principais), NaClO<sub>3</sub> e NaClO (reações secundárias). A mistura destes produtos com NaCl, não eletrolisado, e H<sub>2</sub>O é denominada de licor de células.

O licor de células contendo aproximadamente 12% de NaOH, 16% de NaCl, 71% de H<sub>2</sub>O, aproximadamente 0,225% de NaClO<sub>3</sub> 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 quebracorrente, cuja finalidade é evitar a fuga de corrente das células para a terra.

Embora as células que utilizam de amianto, por si só não ofereçam riscos ao meio ambiente, as leis ambientais vigentes preconizam a extinção ou substituição do uso deste material por parte da indústria.

Por outro lado, nos últimos anos pesquisas foram desenvolvidas no sentido de substituir ou modificar o amianto. A literatura já dispõe de alguns diafragmas de uso comercial tais como: Poliaramix<sup>TM</sup> Diaphragms (FLORKIEWICZ e MATOUSEK, 1988), Tephram<sup>TM</sup> (FOLLER e DUBOIS, 1995; AHMED e FOLLER, 2003), Gore-tex<sup>®</sup> Diaphragms (BOWSER e GORE, 1983), no entanto as aplicações destes materiais são limitadas devido aos elevados custos de mercado.

Devido à crescente busca pela extinção do amianto, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho do compósito amianto/PE utilizado como separador durante a eletrólise da salmoura.

## 2. Metodologia

### 2.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Fibras de Polietileno (PE) com PM= 7,0 x10<sup>6</sup> g/mol;
- Fibras de Amianto;
- Salmoura mineral previamente tratada, possuindo uma concentração de cloreto da ordem de 210g/L;

- Fonte de alimentação CA-CC, modelo TCA 30-30BR1A da TECTROL<sup>®</sup>;
- Medidor de espessura Minitest 4100 da Elektrophysik;
- Medidor de pH PM 608 da ANALION;
- Bomba Peristáltica, Masterflex C/L;
- Célula eletroquímica de bancada;
- Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL30 da Philips do Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS – Natal – RN.

### 2.2. Métodos

Para o processo de eletrólise, a salmoura foi acidificada (pH entre 3,5 e 4,0) com HCL e concentrada com NaCl mineral até a concentração de 320 g/L .

Para a preparação dos compósitos, foram realizadas a deposição de um mistura de amianto e PE em proporções variando de 5% a 40% do polímero sobre uma placa metálica perfurada utilizada como cátodo como mostra a Figura 2.

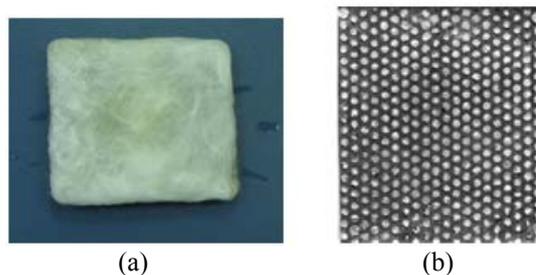


Figura 2: Compósito depositado sobre o cátodo – placa perfurada SAE 1020. (a) detalhe do compósito e (b) detalhe do cátodo.

A eletrólise foi realizada em um reator eletroquímico contendo duas semi-células, uma anódica e outra catódica, separadas pelo compósito que estabelece uma diferença de pressão hidrostática entre as semi-células, como mostra a Figura 2. A eletrólise teve uma duração de aproximadamente 72 horas para cada compósito sendo utilizada uma densidade de corrente de corrente anódica da ordem de 2,63 KA/m<sup>2</sup>.

A Tabela 1 mostra as composições para as amostras utilizadas. E a Tabela 2 mostra as características das amostras obtidas.

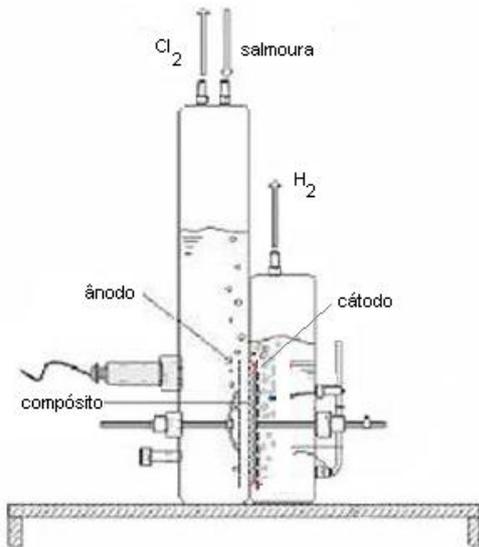


Figura 3: Célula eletroquímica de bancada.

Tabela 1: Composição dos compósitos e do amianto puro depositados sobre o elemento catódico.

Compósito/Amianto	Código da amostra
5% PE + 95% amianto	A
10% PE + 90% amianto	B
20% PE + 80% amianto	C
30% PE + 70% amianto	D
40% PE + 60% amianto	E
100% amianto	F

Tabela 2: Características dos compósitos e do amianto puro.

Amostra	Espessura (mm)	Peso (g)	P (cm <sup>2</sup> )
A	2,93	6,67	8,40 x 10 <sup>-8</sup>
B	3,40	6,84	1,23 x 10 <sup>-7</sup>
C	4,00	7,00	2,01 x 10 <sup>-7</sup>
D	3,20	6,89	1,71 x 10 <sup>-7</sup>
E	2,74	7,00	1,85 x 10 <sup>-7</sup>
F	3,10	7,70	1,21x 10 <sup>-8</sup>

P-permeabilidade

A eletrólise foi realizada com o objetivo de se investigar a resistência química do PE presente no compósito à exposição simultânea de gás cloro e solução de soda cáustica. Após o término da mesma, determinado pela concentração de 120 g/L de NaOH, o que ocorreu por volta de aproximadamente 72 horas para cada experimento, foram determinados os índices de cloretos e cloratos no licor de célula, parâmetros esses que são um indicativo do bom desempenho do compósito usado

como separador entre os compartimentos catódico e anódico, uma vez que o separador permite a passagem dos íons, no caso o Na<sup>+</sup> 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<sub>3</sub> - que tenha sido formado pela migração do íon ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 avaliarmos a qualidade da solução de soda produzida são requeridos baixos índices de cloretos e cloratos.

Parte dessa eficiência da migração do Na<sup>+</sup> eletrolisado através do separador e conseqüentemente da “barreira” à migração reversa do OH<sup>-</sup> é devida 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.

A determinação dos índices de soda, cloretos e cloratos seguiu a metodologia padrão de análises química descrita a seguir. Para a determinação da concentração do sal presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaCl = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 58,45}{V_a} \equiv [g/l] \quad (7)$$

onde:

V= volume gasto de nitrato de prata na titulação;

N= normalidade de nitrato de prata;

f= fator de diluição (10);

V<sub>a</sub>= volume da amostra.

Para a determinação da concentração de clorato de sódio presente no licor de célula foi usada a seguinte reação:

$$NaClO_3 = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 17,74}{V_a} \equiv [g/l] \quad (8)$$

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.

Para a determinação da concentração de soda presente no licor de célula foi usada a seguinte equação:

$$NaOH = \frac{V \cdot N \cdot 40}{Va} \equiv [g/l] \quad (9)$$

onde:

V= volume gasto de ácido na titulação;

N= normalidade do ácido;

Va= volume da amostra.

Para a determinação das eficiências de corrente e energia, foram coletadas amostras de licor de célula.

Os resultados dos cálculos para E.C. e E.E. foram realizados em relação à quantidade de soda produzida, indicando se o fluxo de carga elétrica transferida no processo foi efetivamente aproveitada para a produção de soda, com baixo desperdício energético.

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

$$\%E.C. = \frac{\text{Total de produto formado} \cdot 100}{\text{Total teórico de produto}} \quad (10)$$

O produto formado pode estar relacionado ao cloro ou a soda produzida durante determinado período de tempo, no nosso caso, 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:

$$\%E.E. = \frac{\% E.C. \cdot 2,24}{\text{Potencial de operação da célula}} \quad (11)$$

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.

### 3. Resultados

A Figura 4 mostra os resultados obtidos para as frações de cloreto de sódio e clorato de sódio para as amostras em estudo após 72 horas de eletrólise.

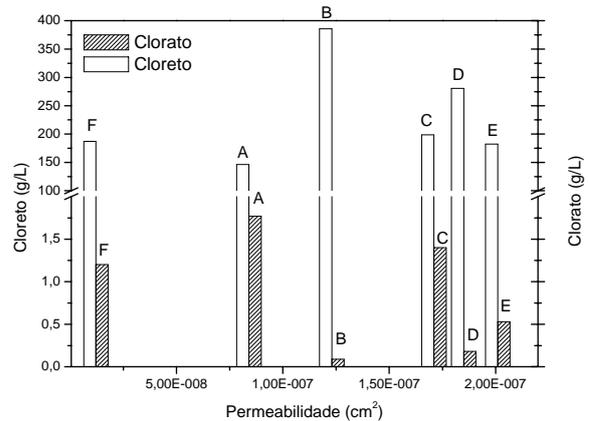


Figura 4: Frações de cloreto de sódio e clorato de sódio para as amostras em estudo: A, B, C, D e E, 5, 10, 20, 30 e 40% de PE + amianto (balanço), respectivamente e F 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de  $\approx 85^{\circ}\text{C}$ .

Com base nesses resultados podemos 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  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{Na}^+$ , que darão origem ao cloreto e clorato de sódio, respectivamente.

Desta forma, pode-se afirmar que as amostras que apresentaram menor permeabilidade, ou seja, maior barreira à passagem de íons, apresentaram menor fração de cloreto de sódio não eletrolisado no licor de células, com exceção da amostra A que mesmo tendo permeabilidade maior do que a amostra F (100% amianto) apresentou fração de NaCl inferior, fato este que pode ser explicado pelo fato da amostra A possuir espessura menor que a amostra F (Tabela 1) o que lhe conferiu um maior empacotamento das fibras mesmo esta possuindo 5% de fibras de PE em sua composição.

A Figura 5 mostra os dados obtidos para as Eficiências de Corrente e Energia do processo para os diferentes compósitos estudados.

Analisando os dados acima podemos observar que apesar de existir uma ligeira diferença de E.C. e E.E. entre os compósitos estudados, estes apresentaram (no presente trabalho) uma média em relação ao diafragma com 100% amianto para a eficiência de corrente catódica e eficiência de energia de aproximadamente 98% e 59% respectivamente.

O baixo índice de E.E. para os compósitos B e D podem ser atribuídos provavelmente por um empacotamento ineficiente das fibras de amianto e PE, o que pode ser comprovado pelo aumento na espessura, quando comparados com o compósito A que apresentou praticamente o mesmo peso porém menor espessura e consequentemente um empacotamento mais eficiente. Este efeito pode ser comprovado também pelos índices de cloretos que também foram mais elevados nos compósitos B e D como mostrados na Figura 4.

Contudo, podemos observar que as amostras que apresentaram maior permeabilidade apresentaram 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, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio.

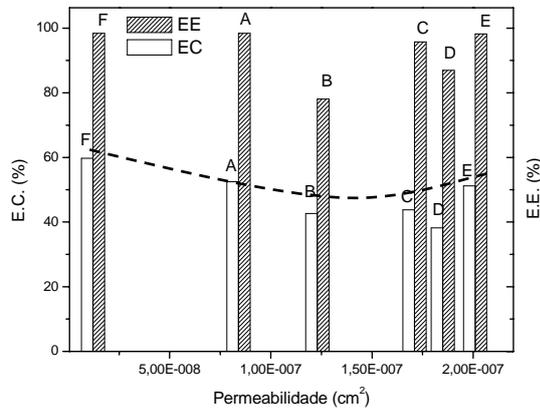
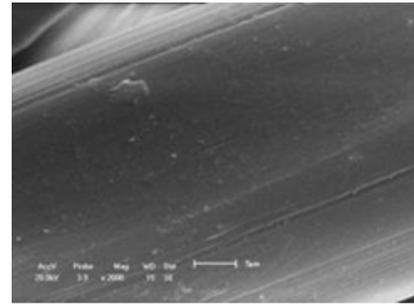


Figura 5: Eficiências de Corrente e Energia do processo para as diferentes amostras em estudo: A, B, C, D e E, 5, 10, 20, 30 e 40% de PE + amianto (balanço), respectivamente e F 100% amianto, após 72 horas de eletrólise sob temperatura de ≈85°C.

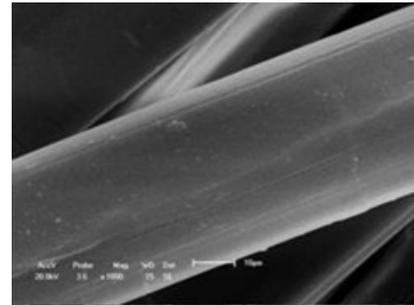
A Figura 6 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PE antes de ser submetido à eletrólise.

As Figuras de 7 a 11 contem as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os diferentes compósitos amianto/PE nas proporções de 5 a 40% após serem submetidos à eletrólise.

Através das micrografias apresentadas na Figura 6 podemos observar que as fibras de PE possuem forma retangular, como na maioria das fibras naturais e sintéticas, e possuem uma espessura em média de aproximadamente 21,0 μm. Vale destacar ainda que a superfície da fibra não é lisa, e sim “estriada”, característica esta provavelmente devido ao processo de fabricação das mesmas.

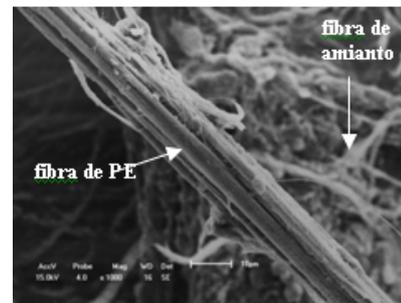


(a)

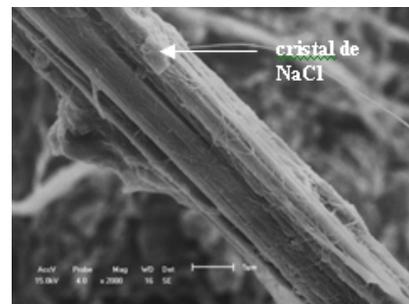


(b)

Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura das fibras de PE antes da eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

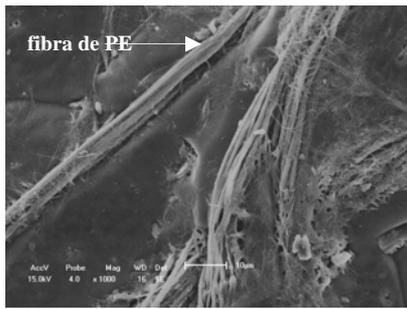


(a)

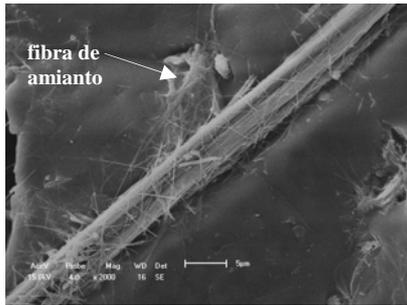


(b)

Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura do compósito A (5% PE + 95% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

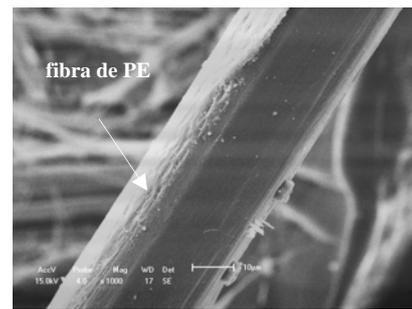


(a)

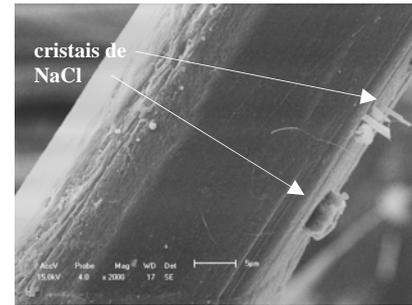


(b)

**Figura 8:** Microscopia eletrônica de varredura do compósito B (10% PE + 90% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.



(a)

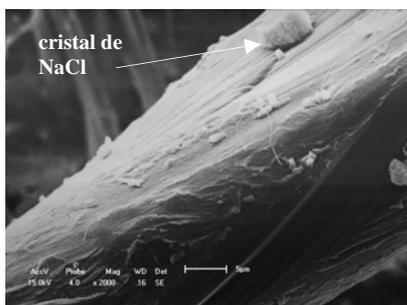


(b)

**Figura 10:** Microscopia eletrônica de varredura do compósito D (30% PE + 70% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

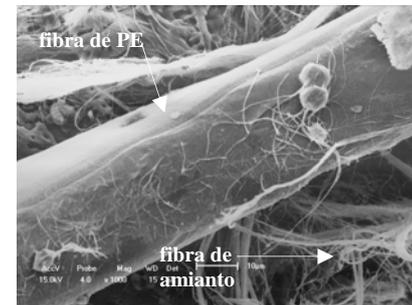


(a)

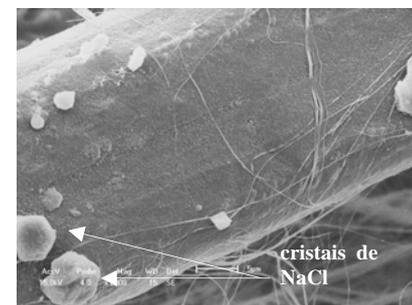


(b)

**Figura 9:** Microscopia eletrônica de varredura do compósito C (20% PE + 80% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.



(a)



(b)

**Figura 11:** Microscopia eletrônica de varredura do compósito E (40% PE + 60% amianto) após eletrólise. (a) aumento de 1000x, (b) aumento de 2000x.

Analisando a imagem da Figura 7 podemos observar fibras de PE, com dimensões menores do que a fibra da Figura 6, apresentando diâmetro de aproximadamente 15,0  $\mu\text{m}$ ; fibras de amianto, que são extremamente menores do que as fibras de PE e cristais de NaCl. Observando as fibras de PE nota-se que a mesma apresentou superfície com aspecto similar ao da Figura 6, apenas com algumas “estrias” mais destacadas, o que comprova que as mesmas suportaram o ambiente agressivo durante as 72 h de eletrólise empregada.

Um comportamento semelhante das fibras de PE foi observado para todos os compósitos em todas as proporções (10, 20, 30 e 40% de PE), onde a mesma mostrou-se resistente à presença simultânea de compostos presentes durante a eletrólise tais como NaOH, NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaClO, HCl, H<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>, o que pode ser comprovando pela manutenção de sua integridade física pelo menos nas condições experimentais deste estudo.

#### 4. Conclusões

Com base nas eficiências de corrente (E.C) e energia (E.E.), índices de cloretos e cloratos encontrados no compartimento catódico, podemos concluir que os resultados obtidos para os compósitos encontram-se dentro dos valores esperados tomando-se como referência o amianto. Isto indica uma possível substituição deste material pelo PE, porém, para que o percentual desta substituição seja avaliada adequadamente necessitamos realizar mais ensaios de eletrólise de longa duração utilizando-se maiores percentuais de fibras de PE. Desta forma, com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que o compósito A (5% PE + 95% amianto) apresentou o melhor desempenho durante as 72 horas de eletrólise, nas condições estudadas, devido ao baixo índice de cloretos e cloratos e sua alta eficiência de corrente e energia.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem UCS Cloro-Soda/AL pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

#### Referências

[1] Florkiewicz, T. F. and Matousek, R. C. – A non-asbestos diaphragm separator, New Orleans – Louisiana, march 9, (1988).

- [2] Foller, P. and DuBois, D. – PPG’s Non-asbestos diaphragm for the chlor-alkali industry – Washington – DC, march 27, (1995).
- [3] Ahmed, S. and Foller, P. – A new diaphragm for the chlor-alkali industry, The Electrochemical Society Interface, (2003).
- [4] 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, (1983).
- [5] Albuquerque, I. L. T. - Acompanhamento dos Processos das Áreas de Cloro, Soda e Dicloroetano, Relatório de Estágio realizado na Unidade de Cloro/Soda Maceió – Al, (2004).