

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Juliana Pires de
Moraes E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 15/07/2011
CRodrigues
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Juliana Pires de Moraes

Eletrólise da Salmoura para a Geração de Cloro
Empregando Cátodos de Difusão de Oxigênio
Modificados com Ferro

Campinas, 2011

Juliana Pires de Moraes

Eletrólise da Salmoura para a Geração de Cloro Empregando Cátodos de Difusão de Oxigênio Modificados com Ferro

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Christiane de Arruda Rodrigues

Co-orientador: Rodnei Bertazzoli

Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M791e Moraes, Juliana Pires de
Eletrólise da salmoura para a geração de cloro
empregando cátodos de difusão de oxigênio modificados
com ferro / Juliana Pires de Moraes. --Campinas, SP:
[s.n.], 2011.

Orientadores: Christiane de Arruda Rodrigues,
Rodnei Bertazzoli.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Eletrodo. 2. Redução (Química). 3. Cloro. 4.
Eletrolise. 5. Catalisadores de ferro. I. Rodrigues,
Christiane de Arruda. II. Bertazzoli, Rodnei. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Electrolysis of brine to produce chlorine using cathode
diffusion of oxygen modified with iron

Palavras-chave em Inglês: Electrodes, Reduction, chemical, Chlorine,
Electrolysis, Iron Catalyst

Área de concentração: Materiais e Processo de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Valnice Boldrin, Celia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 15/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

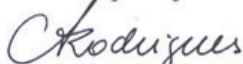
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Eletrólise da Salmoura para Geração de Cloro Empregando Cátodos de Difusão de Oxigênio Modificados com Ferro

Autor: Juliana Pires de Moraes

Orientador: Profa Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Christiane de Arruda Rodrigues, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin
Universidade Estadual Paulista



Profa. Dra. Celia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 15 de julho de 2011

Dedicatória:

Dedico este trabalho aqueles que sempre me deram apoio, incentivo e amor em todos os momentos da minha vida, especialmente no decorrer deste trabalho.

Aos meus pais, João José e Maria Helena;

As minhas irmãs Daniela e Débora e

Ao meu noivo André.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de muitas pessoas as quais presto minha homenagem:

Agradeço a Deus pela vida e por me dar sabedoria.

Aos meus pais que fizeram e fazem muito por mim, e minhas irmãs pelo apoio em todas as etapas da minha vida, pelo amor, dedicação e incentivo que sempre me ofereceram, ajudando e respeitando minhas decisões de vida.

Ao meu noivo, pelo carinho, apoio e compreensão nos momentos difíceis, e por me dar forças para concluir este trabalho.

A minha orientadora Profa. Christiane, pela oportunidade, incentivo, por sua valiosa orientação e sobretudo pela dedicação durante o desenvolvimento desta dissertação. Muito obrigada, pela confiança e paciência.

Ao Prof. Rodnei pela atenção e sugestões de melhoria, pelas críticas construtivas e colaboração incondicional sempre que precisei.

Ao pessoal do Laboratório de Eletroquímica, LEE, (Raul, Júlio, Rita, Camila, Magda, além dos alunos de iniciação científica - Leandro e Arthur) pela ajuda, companheirismo, pelas discussões e pela amizade.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Materias – DEMA.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

“Nada é impossível, só os limites de nossas mentes definem certas coisas como inconcebíveis. Muitas vezes é preciso resolver muitas equações para admitir um novo raciocínio. É uma questão de tempo e de limites do nosso cérebro. Deve-se pensar que tudo é possível e que é uma questão de tempo, o tempo de compreender como é possível”
(Marc Levy).

Resumo

Na indústria de cloro-soda, há um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias que resultem numa redução do consumo de energia destinado ao processo de produção de cloro. As células eletroquímicas empregadas no processo cloro-soda são: Mercúrio, Diafragma e Membrana. Atualmente está havendo uma substituição progressiva dos processos empregando mercúrio e difragma por células com membranas trocadoras de íons, pois este processo apresenta melhor eficiência, menor gasto energético e a não geração de resíduos tóxicos. O objetivo deste trabalho envolve a aplicação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificado com catalisador ferro para a redução do oxigênio, visando à otimização da produção de cloro e maior economia energética nos processos de cloro-soda. Na produção do EDG empregou-se a adição de catalisador ferro nas seguintes proporções: 5%, 10%, 15% e 20% (m/m) em relação à massa de carbono Printex 6L. Duas granulometrias de partículas do catalisador Fe foram empregadas para o preparo dos eletrodos. Ensaio voltamétricos foram realizados para avaliar o efeito da introdução do catalisador de Fe no EDG na reação de redução do oxigênio, além de identificar qual a melhor concentração de Fe e granulometria do catalisador. Os ensaios de voltametria foram realizados em uma célula de compartimento único na temperatura de 25 °C e solução de trabalho NaOH 320 g/L. Em seguida, ensaios de eletrólises foram realizados para avaliar o desempenho dos EDG, modificado ou não com catalisador Fe, na geração de cloro e DDP da célula, empregando as melhores condições de operação encontradas nos estudos voltamétricos. Os ensaios de eletrólise foram realizados em uma célula com dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica Náfon[®] N242. Nos ensaios de eletrólise foi utilizada uma solução de NaOH 320 g/L, com temperatura de 25 °C, no compartimento catódico e no compartimento anódico, uma solução de NaCl 250 g/L com temperatura de 70 °C. A condição de trabalho que apresentou maior redução do consumo de energia e maior geração de cloro foi empregando o EDG com 10% Fe com tamanho de partículas em torno de 0,16 mm². Comparado ao EDG sem catalisador, verificou-se uma redução no gasto energético de aproximadamente 66%. Isto comprova que o metal de transição Fe atua como o centro ativo e que a atividade eletrocatalítica depende principalmente das propriedades redox do eletrodo modificado.

Palavras-chave: eletrodo de difusão gasosa, redução do oxigênio, produção de cloro, catalisador Fe.

ABSTRACT

The interesting in the developing of technologies that contribute in a reduction of energy consumption in chlor-alkali process is growing. The electrochemical cells used in production of chlorine area: Mercury, Diaphragm and membrane. Currently, the mercury and diaphragm cell have been replaced for membrane technology because this cell is more efficient, presents low energy consumption and does not generate toxic waste. The main of this work involves the investigation the performance of gaseous diffusion electrodes modified with particles of iron, for reduction of oxygen in the production of chlorine during the electrolysis of brine. In preparing the cathodes of diffusion of oxygen, was used a mass precursor, composed of carbonaceous pigment Printex and suspension of the PTFE powder. The catalyst was introduced in form of Fe metal powder in the following percentages: 5%, 10%, 15% e 20% (m/m). For sintering of the electrode of gaseous diffusion (GDE) was weighed 0.2 g of mass precursor and placed on the mold. The mold was heated to a temperature of 340°C for the sintering of the electrode, under pressure of 146 Kg/cm² for 2 hours. After sintering, the electrodes were tested for permeability. In next stage, the electrodes of gaseous diffusion were used in voltammetric studies to examine the influence of catalyst in the reactions of reduction of oxygen in the GDE and identify the best grain size and percentage of iron in electrode. Then, the tests were performed using a single cell compartment, with the type DSA[®] as counter electrode and the Ag/AgCl as reference electrode in 320 g/L NaOH solution at 25°C. After, the electrolysis were performed using constant current electrolysis to the GDE or pyrolytic graphite as cathode and DSA[®] as anode. These tests were carried out in a cell with two compartments, separated by a membrane cationic Nafion N242. The anolyte was a solution of 250 g/L NaCl at 70 °C and the catholyte was a solution of 320 g/L NaOH, at 25 °C. During the electrolysis the chlorine dissolved in the form of hypochlorite and chlorine gas were quantified by iodometry titration. The electrode that had a better performance in chlorine generation and lower energy consumption was modified with Fe 10% (m/m) with small particle size. This electrode shown around 66% reduction of energy consumption when compared to GDE without iron metal catalyst. This behavior proves that the transition metal Fe acting as the active center and that the electrocatalytic activity depends mainly on the redox properties of the modified electrode.

Key-words: gas diffusion electrode, reduction of oxygen, chlorine production, iron catalyst.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Desenho da célula de amálgama de mercúrio e do circuito de recuperação do mercúrio (WALSH, 1993).....	6
Figura 1.2 - Princípio de funcionamento de uma célula de diafragma (FIGUEIREDO, 2009).	8
Figura 1.3 - Representação de uma célula com diafragma permeável depositado sobre o cátodo (FIGUEIREDO, 2009).	8
Figura 1.4 - Princípio de funcionamento da célula de membrana para produção de cloro e soda (WALSH, 1993).	11
Figura 1.5 - Representação esquemática de um eletrodo tipo EDG (VIELSTICH, 1997).....	15
Figura 3.1 –Esquema representativo do Molde utilizado na prensagem do EDG.....	31
Figura 3.2 – Etapas do processo de produção do EDG	32
Figura 3.3 – Imagem dos eletrodos de difusão gasosa em diferentes dimensões.....	32
Figura 3.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de ferro (a) comercial e (b) após processo de moagem.	34
Figura 3.5 - Estudo de granulometria do catalisador Fe após processo de moagem.	35
Figura 3.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG com catalisador contendo 10% Fe nas seguintes dimensões: (a) 11100,00 μm^2 e (b) 161,62 μm^2	37
Figura 3.7 - Análise de EDS no EDG com 10% de catalisador Fe.	38
Figura 3.8 - Aparelho para medição da permeabilidade do eletrodo, composto por: (1) manômetro digital, (2) tubo metálico com EDG inserido no interior e (3) fluxímetro graduado.	39
Figura 3.9 - Esquema da célula de compartimento único utilizado para os ensaios voltamétricos.	41
Figura 3.10 – Representação dos equipamentos utilizados nos de ensaios de eletrólise.....	43
Figura 4.1 – Gráficos de permeabilidade do EDG com catalisador Fe (a) sem processo de moagem e (b) EDG com catalisador Fe com partículas submetidas ao processo de moagem. O gás utilizado para as medidas foi o O_2	47
Figura 4.2 – Comportamento da permeabilidade do EDG com catalisador Fe (a) sem processo de moagem e (b) EDG com catalisador Fe com partículas submetidas ao processo de moagem utilizando O_2 como gás de arraste.	48

Figura 4.3 – Voltametrias de varreduras lineares da reação de redução do oxigênio empregando catalisador Fe em diferentes concentrações no EDG, (a) catalisador Fe submetidos ao processo de moagem e (b) catalisador Fe sem processo de moagem. Solução de NaOH 320g/L, pH 12,8. Temperatura da solução 25 °C. Vazão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ² . Velocidade de varredura: 0,05 V/s	51
Figura 4.4- Comportamento da corrente em função da concentração de Fe inserido no EDG empregando (a) partícula de Ferro submetidas ao processo de moagem e (b) partícula de Ferro sem processo de moagem. Potencial de -1,8 V vs. ECS.....	53
Figura 4.5 – Voltametria linear da reação de redução do oxigênio empregando catalisador de Fe no EDG com e sem processo de moagem, utilizando O ₂ como gás reagente . Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ² Temperatura da solução 25 °C, faixa de potencial de 0 a -2 V vs. ECS. Velocidade de varredura de 0,05 V/s. Solução de NaOH 320g/L, pH 12,8.	54
Figura 4.6 – Comportamento da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem, na temperatura de 25 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L, pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	57
Figura 4.7 – Comportamento da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem, na temperatura de 70 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	59
Figura 4.8 – Comportamento da concentração de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 25 °C e Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	61
Figura 4.9 – Comportamento da concentração de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	63
Figura 4.10 – Comportamento da concentração de cloro quantificado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a)	

sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 25 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	65
Figura 4.11 – Comportamento da concentração de cloro quantificado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	67
Figura 4.12 – Comparação dos valores da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe sem processo de moagem; submetido ao processo de moagem e o carbono pirolítico. Temperatura de 70 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	68
Figura 4.13- Comparação do comportamento da concentração de cloro eletrogerado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe submetidas ao processo de moagem e o carbono pirolítico. Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio 0,2 Kgf/cm ²	70
Figura 4.14 - Comportamento da curvas das medidas de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. O gás utilizado para as medidas foi o O ₂ . Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm ²	71

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Tabela com os valores obtidos do EDS com 10% Fe.	38
Tabela 4.1 - Valores do coeficiente de permeabilidade calculados a partir da equação de Darcy para EDG com catalisador Fe sem processo de moagem e com partículas submetidas ao processo de moagem utilizando O ₂ como gás de arraste.	49
Tabela 4.15 - Tabela com os valores dos resultados da concentração de cloro ativo e gás cloro no borbulhador.....	72

Nomenclatura

Letras Latinas

A – área	[m ²]
Q - vazão	[m ³ s ⁻¹]
L - comprimento	[mm]
l – litro	[m ³]

Letras Gregas

μ - micron

Subscritos

amb - ambiente

Abreviaturas

Fe – ferro

Pt – platina

Ag – prata

Cl – cloro

E – potencial (V)

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

CE – consumo energético (kWh. kg⁻¹)

d – diâmetro

ddp – diferença de potencial (V)

n – número de elétrons envolvidos na reação

h – hora

i – corrente elétrica (A)

Kg – kilograma

M – mol L⁻¹

min – minutos

mL – mililitro

mm – milímetro

nm – nanômetros

T – temperatura (°C)

.....

Siglas

DSA[®] – ânodo dimensionalmente estável (dimensionally stable anodes)

ECS – eletrodo de calomelano saturado

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PTFE – politetrafluoretileno

Índice

1	Introdução	1
1.1	Processo de Produção de Cloro e Soda.....	4
1.1.1	Célula de Mercúrio	5
1.1.2	Célula de Diafragma.....	7
1.1.3	Célula de Membrana.....	10
1.2	Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG).....	14
1.3	Objetivos do Trabalho	16
2	Revisão Bibliográfica.....	18
2.1	Introdução	18
2.2	Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) Modificados com Catalisadores	20
2.3	Aplicação do EDG	24
3	Materiais e Métodos	29
3.1	Eletrodos de Difusão Gasosa	29
3.1.1	Preparo da Massa Precursora.....	29
3.1.2	Preparo da Massa Precursora com o Catalisador de Fe em pó.....	30
3.1.3	Preparo dos EDGs	30
3.1.4	Estudo Granulométrico do catalisador de Fe.....	33
3.2	Estudo de permeabilidade dos eletrodos.....	39
3.3	Estudos voltamétricos – Reações catódicas.....	40
3.4	Eletrólise da salmoura em escala de bancada	42
3.5	Método de Análises	44
3.5.1	Método Iodométrico	44
4	Resultados e Discussões.....	46
4.1	Estudos de Permeabilidade	46
4.2	Estudos Voltamétricos	50
4.3	Eletrólise da Salmoura.	55
4.3.1	Medida da DDP	56

4.3.1.1	Medida da DDP na temperatura de 25 °C.....	56
4.3.1.2	Medida da DDP na temperatura de 70 °C.....	58
4.3.2	Concentração de Cloro Eletrogerado no compartimento anódico.....	60
4.3.2.1	Concentração de Cloro Ativo no Anólito na temperatura de 25 °C.....	60
4.3.2.2	Concentração de Cloro Ativo no Anólito na temperatura de 70 °C.....	62
4.3.2.3	Medida do gás cloro no borbulhador na temperatura de 25 °C.....	64
4.3.2.4	Medida do gás cloro no borbulhador na temperatura de 70 °C.....	66
4.3.3	Comparação dos valores de DDP e da concentração de Cloro eletrogerado nas condições otimizadas do EDG com Fe (sem moagem e moído) na temperatura de 70 °C. ..	68
5	Consumo Energético	73
6	Conclusões	75
7	Referências Bibliográficas	77

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da civilização até final do século XIX, a humanidade supria suas necessidades energéticas através de fontes renováveis. Com o aumento da população mundial as fontes renováveis tornaram-se insuficientes e passou-se então ao consumo de combustíveis fósseis, iniciando esse processo com o carvão e por último com o petróleo (TICIANELLI e GONZALES, 1998).

Com a grande necessidade pela proteção do meio ambiente, nos dias atuais a elaboração e a implementação de políticas que promovam o desenvolvimento sustentável são um desafio que envolve e integra os esforços de diferentes áreas de pesquisa. Considerando que a responsabilidade socioambiental é o meio pelo qual diversas áreas podem colaborar diretamente com o desenvolvimento sustentável, hoje passamos pelo processo de transição caracterizado pela substituição dos combustíveis fósseis por fontes não poluentes tais como: energia solar, eólica, processos energéticos e células a combustível.

Os processos industriais precursores na tecnologia eletroquímica foram: a redução do alumínio e o processo cloro-soda. Em 1886 obteve-se a primeira planta de produção de alumínio, através da eletrólise de sais fundidos, e quatro anos depois a obtenção de cloro-soda utilizando uma célula de mercúrio (VIELSTICH, 1997). No início estes processos possuíam elevados custos em virtude principalmente da disponibilidade em relação aos tipos de materiais de eletrodo e membranas disponíveis no mercado. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais, a disponibilidade no mercado de uma maior variedade e diversidade de membranas tem sido apresentada, assim como outros componentes e algumas mudanças significativas, tem sido observadas nas indústrias eletroquímicas nos últimos anos, dentre elas a redução do consumo de energia.

Na década de 1890, o processo industrial de eletrólise da salmoura para a produção de cloro e soda começou a apresentar um aumento na demanda. A soda cáustica (hidróxido de sódio) era produzida para atender principalmente a fabricação de sabão, tratamento da bauxita para a produção de alumínio, produção de cianeto de sódio e outros sais de sódio. A aplicação industrial da soda cáustica ganhou um amplo mercado, assim como o cloro, que antes era o principal

produto deste processo eletrolítico. A fabricação de PVC, branqueamento do papel e polpa de celulose, síntese de compostos e solventes orgânicos, pesticidas e produção de tecidos são os responsáveis pela grande demanda deste gás. A tecnologia eletrolítica para a produção de cloro e soda tem evoluído muito nas atividades industriais.

As células eletroquímicas empregadas no processo cloro-soda são: Mercúrio, Diafragma e Membrana. Estudos mostram a célula de membrana como sendo o processo de melhor eficiência, menor gasto energético e mais adequado ao meio ambiente por não gerar resíduos tóxicos e por consumir menos energia no processo. O processo de eletrólise mais antigo é o de célula de mercúrio, que gera produtos mais puros, porém as principais desvantagens são: o maior consumo energético do processo e uma quantidade de mercúrio significativa é liberada para o meio ambiente ao longo do ciclo de produção (WALSH,1993). De acordo com as normas ambientais e exigências de conservação de energia, e de padrões de segurança, a célula de amálgama de mercúrio está cedendo lugar para a célula de diafragma e mais recentemente para o processo de membrana.

Para um processo industrial ser considerado eficiente e viável os principais fatores são os econômicos, sendo muito importantes os rendimentos do produto ou do processo, em espaço e em tempo e o consumo de energia. O surgimento de novas tecnologias tem desempenhado um papel importante na viabilidade de vários processos eletrolíticos de grande relevância industrial, dentre eles a produção de cloro.

O cloro é um dos mais importantes produtos da indústria química. A sua produção tem aumentado significativamente nas últimas décadas, devido a crescente demanda por polímeros, principalmente cloreto de polivinila, poliuretanos e policarbonatos, bem como cloroaromáticos e muitos outros compostos. Dentro deste mercado, o oeste europeu encontra-se em terceiro lugar atrás da Ásia e América do Norte (ABIQUIM, 2010).

A produção de cloro cresceu 1,8% no final de 2009, em comparação ao mesmo período de 2008. Outro derivado que registrou alta foi o ácido clorídrico (+14,3%). O preço internacional da soda está em alta, em uma faixa de US\$ 350 a tonelada, depois de ter descido a US\$ 50, em maio de 2010, e na média histórica, pouco ter ultrapassado os US\$ 150. (ABIQUIM, 2010).

A produção de cloro registrou um acréscimo de 1% no acumulado janeiro a dezembro de 2010, em comparação com igual período de 2009, somando 1.288.584 toneladas. A taxa de utilização de capacidade instalada no período foi de 86,8%, 1% maior do que no mesmo período de 2009 (BNDES, 2011).

Com relação à soda cáustica, a produção foi 0,5% maior do que em 2009, passando de 1.416.474 toneladas para 1.423.875 toneladas em 2010. As vendas para os dois setores mais expressivos em termos de consumo de papel e celulose, química e petroquímica registraram alta de 6,3% e 9,7%, respectivamente. Quanto às importações, o volume total registrado foi de 1.064.062 toneladas de soda, 19,7% superior ao ano de 2009 (BNDS, 2011).

Investimentos futuros do setor no Brasil mencionam uma expansão de 150 mil toneladas (base cloro) na capacidade total em 2011, mediante investimentos de US\$ 200 milhões. O setor de cloro-soda vem implantando metas mundiais de sustentabilidade desde 2010, incluindo aspectos como o consumo de sal. Atualmente com capacidade de 7 milhões de toneladas/ano, próxima a produção européia com 9 milhões hoje na faixa de 14 milhões t/ano (BNDS, 2011).

Estimativas apontam um crescimento de 18% para o mercado mundial de cloro até o ano de 2012, alcançando cerca de 66,3 milhões de tonelada/ano, com a China respondendo cerca de 35% desse total. O consumo per capita de cloro na China deverá alcançar o patamar de 17kg em 2012 (atualmente encontra-se em 13kg). No mercado de soda, as projeções indicam um aumento de demanda mundial cerca de 2,3 milhões de toneladas por ano até 2012, para atender o crescimento das indústrias de papel e celulose, alumínio e o forte crescimento do mercado chinês (ELETROCHEM, 2011). No segmento de PVC, espera-se um crescimento do mercado mundial de 20% até 2012, alcançando 49 milhões de tonelada/ano. A China deverá responder por cerca de 53% do mercado mundial de PVC em 2012. Para o mercado de soda, as projeções indicam um aumento da demanda mundial de cerca de 2,3 milhões de toneladas por ano até 2012, para atender o crescimento das Indústrias de papel e celulose (América Latina), alumínio (América do Sul e sul da Ásia). Para o futuro além das obras do PAC, a Copa Mundial de 2014, deverá mobilizar recursos expressivos em obras de infraestrutura nas cidades brasileiras que sediarão os jogos, tais como: hotéis, reformas em estádios, aeroportos, equipamentos e transportes públicos, incrementando o uso do PVC e o consumo de cloro.

Diante deste cenário um aumento no consumo energético está previsto para os próximos anos e dependendo da forma de obtenção dessa energia estima-se uma maior liberação de poluentes, como no caso das termoeletricas, muito empregadas no Japão e alguns países da Europa.

1.1 Processo de Produção de Cloro e Soda

A indústria de cloro-soda e seus derivados é uma das maiores indústrias e uma das mais importantes atividades econômicas do mundo. O processo consiste na eletrólise do cloreto de sódio aquoso (salmoura), para produção de cloro, hidróxido de sódio e hidrogênio. A célula eletrolítica converte energia elétrica em energia química. Este processo tem como objetivo, armazenamento de energia elétrica em forma de energia química, decompor ou sintetizar produtos químicos, como por exemplo, a eletrólise do cloreto de sódio em solução aquosa formando cloro, soda e hidrogênio (SHEREVER, 1997).

A maior parte do cloro obtido é usada como agente lixiviante para o papel e pasta de papel, desinfetante, na produção de cloreto de vinila, e preparação de solventes organoclorados, de óxido propileno e síntese de compostos orgânicos (SHEREVER, 1997). Assim as aplicações do cloro são muito variadas, sendo este o reagente mais empregado na indústria química, participando direta ou indiretamente em mais de 50% da produção química mundial. A soda cáustica é importante no processamento de minerais, nas indústrias de papel, têxtil e vidro, e na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos. E o hidrogênio quando possível é usado como agente químico na hidrogenação de gorduras ou como combustível (SHEREVER, 1997).

O processo tem como principais consumidores os seguintes setores da economia: papel e celulose, química e petroquímica, alumínio, construção civil, sabões e detergentes, têxtil, metalúrgica, alimentos, defensivos agrícolas, tintas e tratamentos de água e efluentes.

O mercado mundial de cloro está dividido entre os vinílicos (33%) e produtos orgânicos (19%), e o mercado de soda está com a maior parte entre produtos orgânicos (18%), papel e celulose (16%) e produtos inorgânicos (15%) (HINE, 2004).

A produção de cloro e soda, em 2002, era de 53 e 60 milhões de toneladas respectivamente, distribuídos principalmente na América do Norte, na Ásia e na Europa. Atualmente no Brasil, tem-se uma produção de soda estimada em 1.212 mil toneladas. O principal problema desse processo é o alto consumo energético. Nos EUA cerca de 2% do total de energia elétrica gerada é utilizada nas indústrias de cloro-soda, enquanto que no Japão esse valor é de aproximadamente 1%. A tecnologia eletrolítica para a produção de cloro-soda apresenta grandes avanços, com isso esse processo atende às exigências em relação ao meio ambiente (controle de poluição), padrões de segurança restritos e conservação de energia.

Existem três tipos distintos de células eletrolíticas empregadas no processo cloro-soda: de mercúrio, de diafragma e de membrana, desenvolvido em 1970 (WALSH, 1993). Em muitos países, como EUA e Japão, está havendo uma substituição progressiva dos processos empregando mercúrio e diafragma por células com membranas trocadoras de íons. No entanto, a diminuição do consumo energético demandado por esse processo eletrolítico ainda continua sendo alvo de muitos estudos e de grande interesse por parte dos produtores de cloro-soda (TICIANELLI, 1998).

1.1.1 Célula de Mercúrio

Na célula de mercúrio os compartimentos não são separados. Esta célula é formada por um amplo compartimento com a base inferior de aço levemente inclinada, permitindo o escoamento da camada de mercúrio ao longo da célula, que atua como cátodo. Como ânodo são utilizados ânodos de titânio recoberto com óxidos de metais nobres, que estão localizados paralelamente à superfície do mercúrio com 1cm de distância entre ânodo-cátodo, conforme Figura 1.1

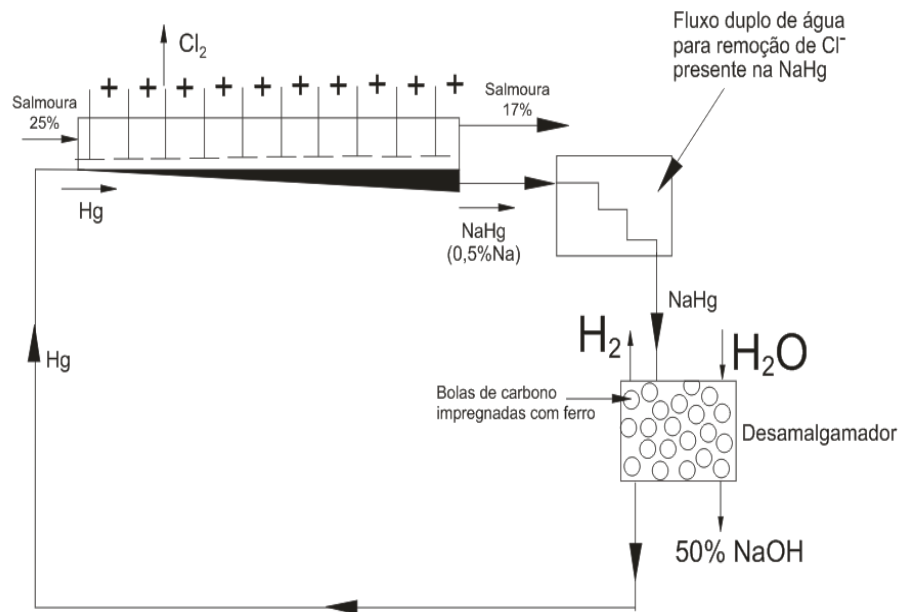
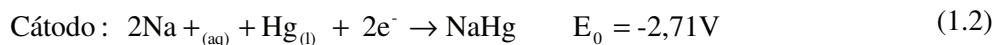


Figura 1.1 - Desenho da célula de amálgama de mercúrio e do circuito de recuperação do mercúrio (WALSH, 1993).

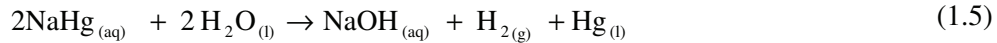
A salmoura na concentração de 25% e temperatura de 60° C entra no processo e flui através da célula e sai com 17% de concentração. As reações do processo são:



No processo de cloro-soda empregando a célula de mercúrio, o cloro deixa a célula pela parte superior enquanto que o amálgama, contendo 0,5% de sódio é liberado pela parte inferior, passando por dois tanques de lavagem com H₂O, para remoção da solução de NaCl, e em seguida entra no desamalgamador.

O desamalgamador é um reator fixo com esferas de grafite impregnadas com um metal do tipo de transição (Ferro ou Níquel) para catalisar a decomposição do amálgama. Junto com o amálgama, um volume controlado de H₂O flui sobre o recheio de grafite. Esta não reage com o amálgama de sódio devido a cinética desfavorável da reação (HINE, 2004).

A água e o amálgama reagem sobre diferentes partes da superfície de grafite impregnadas por meio de um mecanismo de corrosão, onde as reações são apresentadas baixo:



Nestas reações há grande liberação de calor, devido à reação de desprendimento de hidrogênio. Este calor é utilizado para aquecer a solução de salmoura até temperatura de 60° C. O gás hidrogênio deixa o desamalgamador pelo topo, o mercúrio é recirculado para a célula e a solução de hidróxido de sódio é separada pelo compartimento inferior da célula. Através do controle da velocidade de alimentação da água no reator é possível obter uma produção de soda cáustica com concentração de 50% (HINE, 1985). A desvantagem desse processo de cloro-soda com célula de mercúrio está na perda de mercúrio para o meio ambiente, quando da lavagem das células. Verificou-se uma concentração de metil mercúrio em doses letais em alguns peixes. A ingestão desses peixes contaminados pode levar a morte (WALSH, 1993).

1.1.2 Célula de Diafragma

Na célula entre o ânodo e o cátodo existe uma barreira física conhecida como diafragma, normalmente constituído de asbesto (amianto) e vários outros polímeros. O diafragma e o cátodo formam um corpo único, colocados uns ao lado do outro, como apresentado na Figura 1.2 e Figura 1.3.

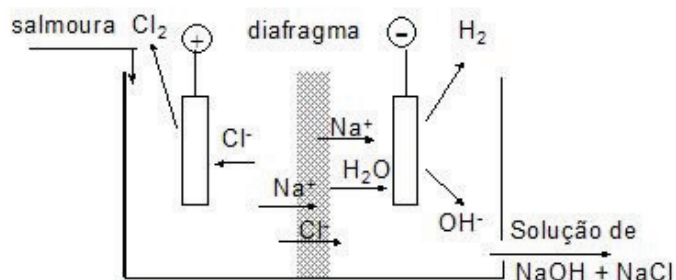


Figura 1.2 - Princípio de funcionamento de uma célula de diafragma (FIGUEIREDO, 2009).

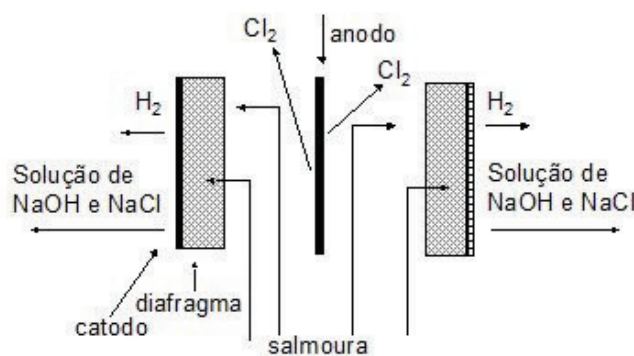


Figura 1.3 - Representação de uma célula com diafragma permeável depositado sobre o cátodo (FIGUEIREDO, 2009).

O diafragma é uma camada formada por uma mistura de amianto e teflon utilizada para separar o compartimento do cátodo e o compartimento do ânodo. A mistura de amianto e teflon é sensível ao pH e com tendência a dissolução. A frequência de recuperação depende da intensidade do fluxo de salmoura, teor e características do sal e pH. O diafragma atua como um filtro possibilitando a difusão ou condutividade do solvente ou do eletrólito de um compartimento para outro. O fluxo da salmoura ou migração de íons pode ser estimado quando se sabe o número e o diâmetro médio dos poros (SCONCE, 1962).

O diafragma pode interferir no processo de eletrólise da célula de acordo com o tamanho de poros, porosidade, tortuosidade do trajeto capilar, permeabilidade e condutividade superficial.

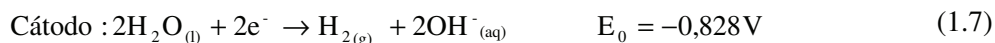
A eficiência da corrente na eletrólise pode ser melhorada reduzindo a permeabilidade de íons OH^- através do diafragma do lado catódico para o lado anódico.

A célula de diafragma é uma das opções para o processo cloro-soda, porém existem alguns problemas a ele associados, como por exemplo: o diafragma não é uma barreira íon-seletiva. Assim, uma quantidade de ClO^- é arrastada juntamente com o Na^+ , contaminando a soda cáustica produzida.

A concentração de hidróxido formado não pode ultrapassar 12%, caso ocorra haverá uma difusão significativa de OH^- para o compartimento anódico (SCONCE, 1962). A eficiência da célula será reduzida com a passagem de contaminantes (clorato) para o compartimento catódico. Com a impregnação de hidróxido de cálcio e magnésio nos poros do separador a queda ôhmica aumenta, representando um gasto extra de energia e o tempo de vida útil do asbesto é curto.

Na eletrólise, a salmoura entra pelo lado anódico das células, ao mesmo tempo em que a energia elétrica é alimentada, possibilitando assim o fluxo de elétrons do lado anódico para o catódico. Os íons de cloro se dissociam da molécula de NaCl , formando moléculas de gás na superfície do ânodo. A salmoura atravessa o diafragma na direção do lado do cátodo, onde ocorre a eletrólise da água, com o íon H^+ se associando a outro na superfície do cátodo formando gás H_2 , e a hidroxila OH^- une-se ao íon Na^+ formando NaOH . O fluxo da salmoura é contínuo e é mantido através do diafragma, devido à diferença de nível entre o compartimento anódico, a salmoura, e o compartimento catódico, licor da célula (HINE, 1985).

Assim que parte da salmoura penetra na célula, passa pelo compartimento anódico, havendo a formação do gás cloro, e no compartimento catódico ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio e formação do hidróxido de sódio conforme as reações (1.6) e (1.7).



A solução aquosa efluente do cátodo é composta por NaCl (15% m/m) e NaOH (12% m/m). Essa composição forma o licor de célula, que é encaminhado para a etapa de evaporação, onde a

água contida no licor é evaporada e o NaCl é cristalizado e separado da solução. No final do processo obtém-se uma solução aquosa de soda contendo 50% m/m de NaOH e 1% m/m de NaCl, para comercialização. O gás cloro produzido no compartimento anólito é comprimido, secado e liquefeito, transformando-se em cloro líquido para comercialização (HINE, 1985). Já o gás hidrogênio é comprimido e segue para unidade de ácido clorídrico e para combustão em caldeiras.

O maior problema do uso de diafragma no processo de produção de cloro soda provem da confecção do diafragma, pois a produção do asbesto são silicatos fibrosos longos, finos e de baixa densidade, tornando-os leves, e quando inalados causam sérios danos à saúde (ANTOLINI et al., 2002; GAWDZIIK et al.; 2001).

1.1.3 Célula de Membrana

A eletrólise da solução da salmoura está passando por mudanças significativas do processo clássico utilizando-se células de mercúrio e diafragma, para processos que utilizam células de membrana de íon seletiva. Neste tipo de célula a maior diferença é o separador, constituído por uma membrana catiônica permeável, que impede o transporte do íon cloreto como do íon hidróxido, como apresentado na Figura 1.4:

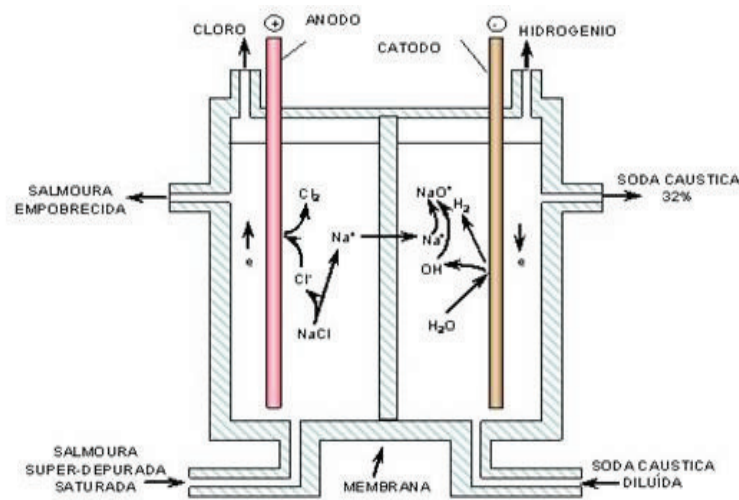


Figura 1.4 - Princípio de funcionamento da célula de membrana para produção de cloro e soda (WALSH, 1993).

A célula eletrolítica de membrana foi desenvolvida em 1970, o processo de membrana é o de maior desempenho, com um menor custo energético, pois exige menos energia do sistema e maior eficiência e o menos prejudicial ao meio ambiente, pois não usa asbestos, e melhora a seletividade e impede a difusão de hidróxido. Atualmente, mais de 90% da soda cáustica e de cloro produzidos utilizam célula de membrana, onde se emprega uma membrana iomérica carboxilada permeável ao íon sódio como separador dos compartimentos catódicos e anódicos (BRETT et al., 1996; MORIMOTO et al., 2000; JUSYS et al., 2004).

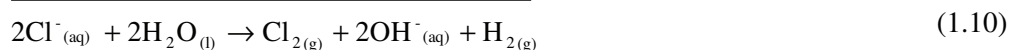
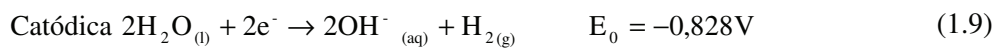
A configuração da membrana, ilustrada na Figura 1.4, é apresentada como tipo filtro-prensa, com estrutura do tipo bipolar e os eletrodos montados sobre substrato de metal expandido (ferro e titânio para o cátodo e o ânodo), a fim de facilitar o escoamento dos gases produzidos. O material catódico utilizado na célula de membrana é formado por uma camada de níquel de alta área superficial, produzido por sinterização do pó metálico ou por um depósito rugoso de um metal nobre sobre um substrato de níquel expandido. O material anódico é conhecido como ânodo dimensionalmente estável (Dimensionable Stable Anode - DSA[®]), desenvolvido em 1960 para substituir uma liga formada por platina e titânio, de alto custo e não totalmente estável em eletrólise contendo cloreto ou, ainda, o carbono que era muito utilizado em diversos sistemas.

Os DSAs[®] consistem de um substrato de titânio expandido sobre o qual são depositados compósitos altamente ativos de dióxido de rutênio com pequenas quantidades de um óxido de metal nobre ou de outro metal de transição.

A membrana é usada no eletrolisador para a separação das soluções do compartimento catódico e anódico que apresentam composições diferentes e também para evitar a mistura dos produtos da eletrólise. Estudos realizados em planta de produção de cloro-soda e verificaram que o tempo de vida útil das membranas é superior a três anos, enquanto que o revestimento dos eletrodos tem um tempo muito maior de duração (ANTOLINI e TICIANELLI, 2002).

As membranas são formadas por duas camadas justapostas de polímero perfluorado contendo grupos ácidos, que de um lado são ácidos carboxílicos (em contato com o eletrólito do compartimento catódico) e de outro ácido sulfônico (em contato com o eletrólito do compartimento anódico). As membranas mais utilizadas são de Náfion[®] (copolímero de tetrafluoroetileno) e Flemion[®]. A condutividade se dá por transporte de íons sódio que atravessam a membrana, migrando do compartimento anódico para o catódico.

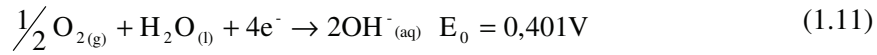
A reação total da célula para a eletrólise do cloreto de sódio (salmoura) em seus produtos provém das seguintes reações anódica e catódica de meia-célula:



Para a redução desse consumo de energia no processo de cloro soda, muitos estudos vem sido apresentados, como por exemplo: novos e melhores projetos de desenhos da célula, ânodos com metais eletrocatalisadores mais eficientes e modificações no diafragma/membrana (FURUYA et al., 2000).

O consumo de energia utilizando célula de membrana é o mais baixo dos três processos, mas é necessária a realização de controle operacional como: a purificação da salmoura antes da eletrólise, assim evitará futuros problemas no ânodo e membranas por deposição de sais de cálcio e magnésio nas membranas.

Uma das alternativas para diminuir a diferença de potencial da célula é a substituição da reação catódica, normalmente representada pelo desprendimento de hidrogênio, pela reação de redução do oxigênio, apresentada na reação (1.11) (WANG, 2004):



Assim, trocando a reação catódica, a diferença de potencial mínima para o funcionamento da célula é reduzida para 0,96V, pois há um deslocamento do potencial de equilíbrio do cátodo em aproximadamente 1,2 V na direção anódica de potencial.

Porém, a solubilidade do oxigênio em meio aquoso é limitada a baixas concentrações que podem resultar em baixos valores de corrente limite de redução eletroquímica. Assim, a velocidade do processo de produção de cloro pode ficar limitada pela velocidade de transporte de massa na reação catódica, uma solução para isso é o emprego dos eletrodos de difusão gasosa, garantindo o suprimento necessário de oxigênio para atender à velocidade da reação global (GAWDZIIK et al., 2001).

A utilização de eletrodos de difusão gasosa (EDG) com O_2 , também denominados de eletrodos despolarizados por O_2 , frente aos eletrodos planos convencionais é justificada em processos que utilizam gases como reagentes, devido à baixa solubilidade dos gases em solução que resultam em baixas taxas de conversão eletroquímica. Como vantagens, os EDG armazenam os gases em sua estrutura porosa, oferecem áreas maiores para a reação e maiores velocidades de transferência de massa.

Quando consideramos os reatores para uso em escala industrial, com áreas de eletrodos da ordem de alguns m^2 , empregando EDG associado à troca da reação de evolução de hidrogênio pela reação de redução do oxigênio, o consumo de energia elétrica cai consideravelmente, tornando esses processos mais interessantes quanto a sua viabilidade econômica. Como exemplo, um reator operando a 300 A.m^{-2} durante 24 horas apresentaria uma economia de energia elétrica de aproximadamente $8,6 \text{ kWh.m}^{-2}$ de área de eletrodo, com a simples substituição de um cátodo convencional por um do tipo EDG.

1.2 Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG)

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) devem favorecer o contato entre os reagentes, facilitar a rápida remoção dos produtos de reação e transportar facilmente a corrente elétrica para o eletrodo, assim como os eletrodos convencionais (EVDOKIMOV, 2001).

Os eletrodos convencionais são, normalmente, constituídos de uma estrutura metálica revestida com uma camada ativa onde as reações eletroquímicas ocorrem. A eficiência desses eletrodos convencionais é consideravelmente alta quando os reagentes estão em solução (fase homogênea). No entanto, em algumas aplicações particulares, onde um dos reagentes é um gás, os eletrodos convencionais podem apresentar baixas taxas de conversão eletroquímica, e conseqüentemente, baixas eficiências (SUGIYAMA et al., 2003). Essa baixa eficiência que os eletrodos convencionais apresentam em processos que utilizam gases como reagentes pode ser explicada pela baixa solubilidade dos gases em solução. Os baixos níveis de concentração desses gases promovem severas limitações no processo de transporte de massa do seio da solução até a superfície do eletrodo.

Como alternativa, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) capturam os gases, necessários para que essas reações eletroquímicas ocorram. Os eletrodos do tipo EDG apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma variedade muito grande de canais, interligando duas superfícies maiores de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo adsorva e promova um consumo eficiente de gás, a partir de um grande número de partículas catalíticas distribuídas no interior dessa estrutura porosa. Neste caso, as partículas catalíticas devem ter um diâmetro muito pequeno, o que aumenta a área superficial. Isso afeta diretamente a eficiência do eletrodo para as reações eletroquímicas envolvendo gases (VIELSTICH, 1997).

Um eletrodo tipo EDG ideal deve possuir um grande número de partículas catalíticas distribuídas ao longo de canais, onde é realizado o contato entre as moléculas de gás e o eletrólito. A Figura 1.5 apresenta uma representação esquemática de um eletrodo tipo EDG.

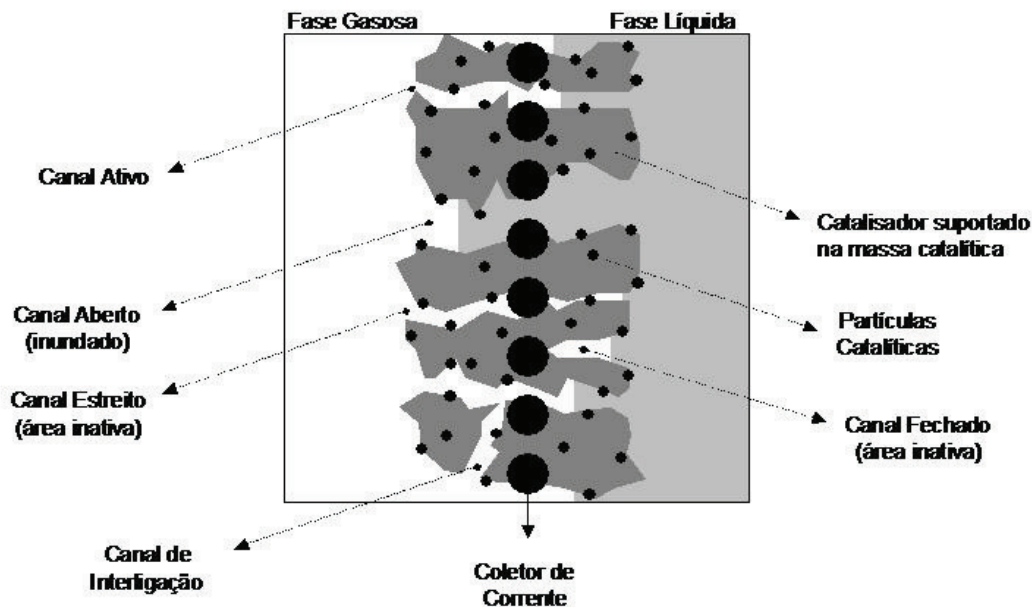


Figura 1.5 - Representação esquemática de um eletrodo tipo EDG (VIELSTICH, 1997).

Na Figura 1.5, são mostradas esquematicamente algumas características da estrutura porosa de um eletrodo de difusão gasosa. O interesse maior é pelos canais ativos onde as reações de interesse ocorrem, os demais tipos de canais (estreitos, fechados, abertos e de interligação) podem ser considerados inativos.

Pode-se notar, a partir desta figura, que um dos grandes desafios é a produção desse tipo de eletrodo com o máximo possível de canais ativos, aumentando a sua eficiência eletrocatalítica.

Os eletrodos do tipo EDG são preparados por: 1) partículas catalíticas; 2) matriz condutora; 3) fase hidrofóbica e 4) coletor de corrente elétrica. Para a construção de um eletrodo de difusão gasosa é necessária a inserção de partículas catalíticas (1), geralmente compostas por metais nobres, em uma matriz condutora (2), geralmente um pigmento gráfico condutor. As características hidrofóbicas dessa matriz são dadas pela aplicação de um polímero à base de teflon (3). A mistura desses três componentes é prensada a quente sobre uma tela metálica ou tecido de carbono (4). Esse eletrodo permite um maior contato das partículas catalíticas com a

solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa (VIELSTICH, 1997).

Além de possuir uma estrutura porosa composta por partes hidrofóbica/hidrofílica que facilitam o acesso de gases e líquidos sem a penetração de gases e inundação do líquido, mesmo sob diferentes variações de pressão entre gás e líquido, o EDG apresenta características requeridas para o uso na indústria de cloro soda, tais como:

- estabilidade química em solução de NaOH concentrada, na temperatura de 80° e 90°C;
- alta estabilidade mecânica;
- alta condutividade elétrica e baixa espessura;
- tempo de vida útil relativamente alto; e
- preço acessível.

Muitas vezes essas características podem ser melhoradas com a adição de catalisadores apropriados à massa precursora. No caso específico da reação de redução do oxigênio, a adição de catalisadores metálicos, tais como a Ag e Pt, favorecem a redução completa das moléculas de O_2 a OH^- , envolvendo 4 e^- , isto significa um aumento na eficiência do consumo de combustível para a geração de energia elétrica, além de evitar o envenenamento do EDG pelo H_2O_2 .

1.3 Objetivos do Trabalho

Este estudo tem como objetivo a aplicação de eletrodos de difusão gasosa com oxigênio na produção de cloro-soda. Estes eletrodos apresentam uma alternativa para consumo de energia elétrica e redução econômica de matéria-prima. No entanto, muitos estudos ainda necessitam ser feitos com o intuito de obter EDGs com materiais catalíticos para a reação de redução do oxigênio, viáveis economicamente, estáveis mecanicamente e que diminuam o sobrepotencial da célula.

Visando alcançar esse objetivo, este trabalho propõe:

1. Avaliar o desempenho do uso de EDG na produção de cloro com e sem a adição de catalisador do tipo metal de transição, no caso em estudo, o ferro. Este catalisador se destaca pelo baixo custo, facilidade de aquisição, e pela sua capacidade em catalisar a reação de decomposição do H_2O_2 conforme mostrado na equação (1.12) e (1.13);
2. Adição do catalisador Ferro incorporado individualmente na massa com porcentagens do catalisador, nas seguintes proporções: 5, 10, 15 e 20% (m/m); dois tipos de granulometrias de partículas do catalisador Fe serão investigadas;
3. Identificar possíveis alterações na permeabilidade dos EDG com a introdução do catalisador na massa de carbono;
4. Identificar por meio de ensaios voltamétricos o comportamento das reações catódicas em função da concentração e características dimensionais do catalisador inserido no EDG;
5. Realizar estudos de otimização da eletrólise da salmoura visando identificar as condições operacionais que permitam obter as maiores taxas de produção de cloro, menor potencial de célula e menor consumo energético;
6. Comparar os resultados de geração de cloro e consumo energético obtidos neste trabalho, com os processos comerciais de célula de membrana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Os principais aspectos observados na literatura (KAVEH et al. 2009; FURUYA et al. 2000) em relação à reação de redução do oxigênio (RRO) são:

- reação altamente complexa devido à instabilidade dos metais e ligas na região de potencial onde ocorre;
- baixa velocidade da reação;
- competitividade com a reação de formação de óxidos que podem alterar as características do substrato e
- limitada solubilidade do O_2 . Devido à baixa concentração da espécie eletroativa na solução impõe um controle difusivo para a velocidade global da reação, com baixos valores de densidade de corrente limite.

Levando-se em conta todos esses fatores e exigências, a aplicação industrial se torna inviável. No entanto, essas limitações podem ser solucionadas ou minimizadas com o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG).

Os EDGs apresentam uma estrutura porosa, com alta área específica, sendo projetados para promover correntes elevadas em situações onde ocorrem reações eletroquímicas cineticamente lentas, como exemplo, a reação de redução do oxigênio (RRO), permitindo a obtenção de grandes densidades de potência por unidade de volume. O oxigênio, mantido sob pressão em uma das faces do eletrodo, percola a estrutura e satura a face posterior disponibilizando o reagente para a redução catódica.

Os eletrodos de difusão gasosa são posicionados na célula separando o eletrólito dos reagentes gasosos, de tal forma que sua estrutura porosa permita a estabilização do eletrólito no

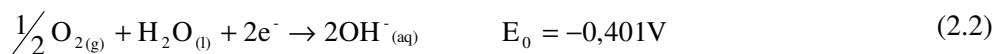
interior do compartimento sem prejudicar o acesso de gases reagentes aos sítios ativos do eletrodo (WAGNER et al., 2004).

Os eletrodos são usualmente formados por duas camadas porosas, a camada difusora é posicionada no lado do gás e a camada catalítica é posicionada em contato com o eletrólito. Os principais objetivos da camada difusora são distribuir o gás reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalítica aos circuitos elétricos externos. Com isso, suas características de porosidade/hidrofobicidade são determinantes para garantir o contínuo acesso dos reagentes gasosos aos sítios catalíticos. A camada catalítica tem como principais características: promover eficientemente a reação eletroquímica e, conseqüentemente, melhorar as características de área específica e de eletrocatalise (MIN et al., 2000).

Em meio aquoso, a reação de descarga catódica da água ocorre simultaneamente com outros processos catódicos de interesse, gerando hidrogênio gasoso, segundo a reação (2.1):



Neste caso, a utilização de eletrodos de difusão gasosa com O_2 , também denominados de eletrodos despolarizados por O_2 , introduz ao sistema uma nova reação catódica preferencial em relação à reação da descarga da água em substituição à reação de desprendimento do hidrogênio, segundo a equação (2.2):



Nos eletrocatalisadores de cloro-soda, a aplicação de um cátodo que promove a redução de oxigênio, teoricamente reduziria a voltagem da célula em 1,2 V, devido à natureza das reações envolvidas.

A energia consumida seria reduzida a aproximadamente 1/3 do que a consumida atualmente, em vista da diferença dos potenciais da reação de redução do oxigênio e a de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, nos sistemas convencionais (LOPES, 2003).

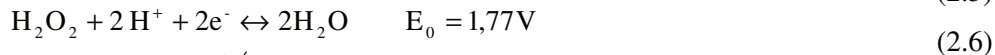
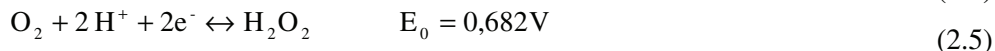
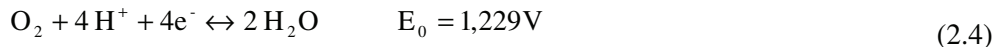
Os reatores para uso em escala industrial, com áreas de eletrodos da ordem de m^2 , o consumo de energia elétrica cai significativamente, tornando a produção desses processos mais

interessantes economicamente. Como exemplo, um reator operando a 300 A.m^{-2} durante 24 horas apresentaria uma economia de energia elétrica de aproximadamente $8,6 \text{ kWh.m}^{-2}$ de área de eletrodo, com a simples substituição de um cátodo convencional por um do tipo EDG. Além disso, o EDG apresenta características requeridas para o uso na indústria cloro-soda, tais como:

- estabilidade química em solução de NaOH concentrada, na temperatura entre 80° e 90°C ;
- alta estabilidade mecânica;
- alta condutividade elétrica e baixa espessura;
- tempo de vida-útil relativamente alto; e
- preço acessível.

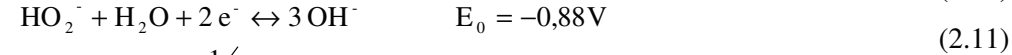
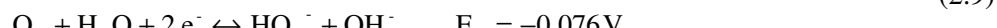
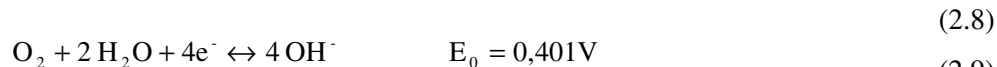
2.2 Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) Modificados com Catalisadores

Em soluções ácidas, o processo de redução do oxigênio pode ser representado pelas equações de (2.3 a(2.12) (VIELSTICH, 1997):



Onde M representa a superfície do eletrodo e M-O representa as espécies quimicamente adsorvidas.

Enquanto que em meio alcalino:



Nos dois casos, a reação completa de redução de O_2 ocorre com uma transferência de 4e^- na etapa I, com a reação incompleta ocorrendo simultaneamente com a transferência de 2e^- . Essa reação incompleta é a reação de redução de O_2 produzindo H_2O_2 , sem a quebra completa da ligação O-O. O peróxido de hidrogênio produzido nas equações (2.4) e (2.9) pode sofrer decomposição eletroquímica, equações (2.5) e (2.10), ou química, equações (2.6), (2.7), (2.11) e (2.12) (VIELSTICH, 1997).

A reação eletroquímica do H_2O_2 equação (2.5) é um processo irreversível e de difícil ocorrência, devido aos altos potenciais envolvidos. Para acelerar esse processo de redução de H_2O_2 a OH^- há a necessidade da presença de catalisadores metálicos, como a platina e a prata.

No entanto, a adição de catalisadores é interessante do ponto de vista da aplicação da reação de O_2 . Nessa aplicação, a redução completa das moléculas de O_2 a OH^- , envolvendo 4e^- significa um aumento na eficiência do consumo do combustível para a geração de energia elétrica.

Diferentes grupos vêm estudando a produção de diferentes massas condutoras, baseados em metais e óxidos metálicos, incorporados ou não em pó de carbono, com o principal objetivo de produzir eletrodos eficientes e de alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células de cloro-soda e possível utilização de eletrodos em células a combustível para oxidação do hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos (LIPP et al., 2005). As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e necessitam que suas etapas de processo sejam bem planejadas.

Assim, torna-se bastante interessante a utilização de uma metodologia que possibilite a renovação superficial de uma maneira simples, rápida e eficiente. A literatura apresenta uma série

de trabalhos (BREGOLI et al., 1982; YOKOO et al., 2009; HARRINGTON et al., 1999; MUKERJEE et al., 1999; SUGIYAMA et al., 2003; KIROS et al., 1999; AOKI et al., 2007; WAGNER et al., 2004; NABAE et al., 2005; PASEKA et al., 2008; ZEKERYA et al., 2009; PINHEIRO et al., 2000), nos quais superfícies de carbono, como grafite pirolítico ou carbono vítreo, são modificados indiretamente a partir da fixação de compósitos de pó de carbono que sofreram algum tipo de deposição ou incorporação de metais (KIBRIA, 1995).

Pt e ligas de Pt, embora tenham se destacado pela alta atividade para a reação de redução do oxigênio, tem demonstrado problemas de corrosão, efeitos de aglomeração ou comportamento de sinterização tanto em meio alcalino como em meio ácido (KIROS et al., 1999; KIROS, 2006). Já a Ag tem demonstrado uma tendência de dissolução e migração para o lado anódico, diminuindo assim sua atividade com o tempo. Em eletrólitos alcalinos, a reação de redução do oxigênio é favorecida com o emprego de catalisadores de metais não nobres que aceleram a taxa de reação para um nível substancial. Óxidos metálicos, perovskita (titanato natural de cálcio), espinelio, pirocloro, e complexos orgânicos N₄-pirolizado tem se destacado quanto à relação custo-benefício e atividade eletrocatalítica para a redução de oxigênio em eletrólitos alcalinos. Estudos realizados por Kiros e colaboradores (KIROS et al., 2006) empregando EDG contendo uma combinação eletrocatalítica de uma mistura macrocíclica pirolizada (MMP) composta por tetrafenilporfirina de cobalto e um perovskite do tipo La_{0,1}Ca_{0,9}MnO₃ (BRILLAS et al., 1996; BRILLAS et al., 1997) suportado sobre uma alta área superficial de carbono demonstraram uma economia de energia maior do que 30% em relação ao processo eletrolítico convencional, baseado na reação de evolução de hidrogênio no cátodo. Contudo, o modo de preparo dos catalisadores, a seleção de carbonos com alta área superficial aliada as características físicas, químicas e ao pré-tratamento térmico tem surtido efeito sobre o rendimento da reação catódica nesses materiais.

Vários estudos realizados em células combustíveis (KIROS et al., 2006; TICIANELLI et al., 1991; GENIÈS et al., 1997; HINE et al., 1977; HACKER et al., 2005; MIN et al., 2000; MUKERJEE et al., 1999; ANTOLINI et al., 2002; WALSH et al., 1993; CALEGARO et al., 2006) tem demonstrado uma melhora significativa na atividade catalítica da reação de redução do oxigênio empregando EDG catalisado com ligas de Pt usando metais de transição tais como Co, Cr, V, Ti, etc. Essa melhora pode estar relacionada ao pequeno tamanho das partículas catalíticas

e a geometria da célula. Mudanças na área ativa nos eletrodos de difusão gasosa, bem como nas condições de operação da célula (pressão, temperatura, atividade da água, etc.) também podem ocasionar um aumento na atividade eletrocatalítica dos cátodos com carbono suportados com catalisadores do tipo Pt e suas ligas.

Mukerjee e Srinivasan (MUKERJEE et al., 1999) em seus estudos verificaram uma melhora no rendimento de células a combustível de ácido fosfórico, com o uso de ligas eletrocatalisadoras formadas com metais de transição. Os elementos de transição utilizados nas ligas de platina foram: cobre, cromo, titânio, vanádio, manganês, molibdênio e alumínio. Verificou-se que no caso das células alcalinas nestes sistemas as ligas foram suportadas em carbono de alta área superficial e empregadas na confecção de eletrodos de difusão gasosa (SUGIYAMA et al., 2003).

Ainda usando Pt no eletrodo Kibria (KIBRIA et al., 1995), estudou um método para incorporar partículas catalisadoras sobre o eletrodo, incluindo redução química de sais inorgânicos e contendo os metais de interesse. Este método é muito atrativo, pois permite a produção de partículas com dimensões nanométricas e altamente homogêneas, características essenciais para a produção de catalisador. Porém verificou-se que esse método é extremamente complexo, o processo envolve várias etapas de produção e necessita do uso de aparelhos sofisticados. (DIAS, et al., 2010).

Para o desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa com aplicação para células a combustível, os eletrodos de difusão gasosa foram projetados eletrocataliticamente para produzir energia elétrica a partir da combustão eletroquímica do H_2 , assim observou-se uma eficiência energética de 60%, o que foi um sucesso quando comparado ao valor da eficiência teórica (80%) (KIROS et al., 1999). Concluiu-se que para um bom desempenho é necessário o uso de catalisadores na forma de ligas, binários (Pt-Cr e Pt-Fe) ou ternários (Pt-Cr-Co, Pt-Co-Ni e Pt-Fe-Cu) para a reação de redução de oxigênio e também ligas quaternárias como por exemplo (Pt-Fe-Co-Cu). Ainda neste sentido, Pinheiro (PINHEIRO, 2000) verificaram que o Rh metálico usado combinado com Pt pode incrementar a atividade catalítica para a dissociação da ligação C-C do etanol. Esta é uma importante característica, pois se deseja a oxidação completa de etanol, mas não é suficiente para produzir um catalisador eficiente, pois o Rh não diminui significativamente

a barreira energética para a oxidação de CO, o que acontece quando usados Pt e Ru juntos no catalisador (JALALI et al., 2009).

Outra liga para a reação de redução de oxigênio, em meio alcalino, que tem sido muito estudado é a liga de Pt:Ag, formada por partículas e ancoradas no carbono. Kiros (KIROS, 1999), estudou em eletrodo de disco rotativo dessa liga e verificou que o mecanismo da reação catódica envolve a transferência de 4 elétrons para cada molécula de oxigênio. Os resultados mostraram que a liga Pt:Ag é mais estável frente a RRO em relação a platina pura (Pt/C).

2.3 Aplicação do EDG

A eletroquímica da reação de redução do oxigênio tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisadores devido a sua importância no desenvolvimento de sistemas eletroquímicos para conversão e armazenamento de energia, como a célula a combustível, baterias, eletrocatalisadores, sínteses químicas e processos industriais como cloro-soda (JALALI et al., 2009).

Muitos estudos da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de carbono e grafite modificados com diferentes tipos de metais e ligas, particularmente, metais nobres, para a redução de oxigênio tem sido realizados. Estes estudos da reatividade destes compostos no eletrodo com a molécula de oxigênio também são importantes para esclarecimentos de processos biológicos e de catálise.

Lipp (LIPP, et al., 2005) utilizou um método para sintetizar matrizes de nanopartículas de Pt baseados num molde de um filme de Al eletrodepositado sobre um substrato de policarbonato visando a aplicação desse eletrodo num sistema de detecção de hidrogênio. Sensores que utilizam EDGs preparados por Pt/C são favoráveis para determinar baixas concentrações de H₂ devido à alta superfície dos eletrodos, contribuindo para a determinação das correntes. O intervalo de detecção para uso com estes materiais é geralmente 0-10% v/v de H₂. Neste estudo, o sistema usado para detectar H₂ construído com EDG, apresentou um bom desempenho e uma sensibilidade para as baixas concentrações de hidrogênio abaixo da concentração crítica (4% v/v), que torna útil para ser usado em ambientes fechados com ar limpo.

As propriedades eletrocatalíticas de cátodos de oxigênio contendo Pt e Ag foram estudadas por Morimoto (MORIMOTO et al., 2000), verificou-se que o cátodo contendo somente platina possui maior atividade catalítica do que o eletrodo contendo Ag pura. A estrutura da Pt e da liga Pt:Ag foi analisada por difração de raios-X (DRX) e microscopia de tunelamento de elétrons (STM), que mostrou que a platina pura (Pt/C) apresenta-se na forma de aglomerados cristalinos, fato esse não confirmado com a liga de Ag:PT.

Ainda com catalisadores Pt e Ag, Ichinose (ICHINOSE et al., 2004) estudaram os catalisadores nas condições semelhantes do processo industrial de cloro soda. Estudaram o tempo de vida dos eletrodos em função da quantidade de catalisador metálico. Nesse estudo concluiu-se que a atividade catalítica do cátodo com catalisador Pt apresentou ser um pouco maior que a Ag, possibilitando uma redução maior no potencial de célula. O cátodo de Ag com $2,63 \text{ mg/cm}^2$ mostrou que a vida útil foi maior que 3 anos, porém o cátodo de Pt com $0,56 \text{ mg/cm}^2$ mostrou que a vida útil foi de 2 anos sob as mesmas condições de produção de cloro-soda.

Eletrodos EDG para redução do oxigênio em grafite/PTFE foram estudados por Joudaki e colaboradores (JOUDAKI et al., 2009) para um estudo comparativo entre os catalisadores Pt/C e Ru/C em condições semelhantes ao do processo cloro-soda. Diferentes parâmetros do processo cloro-soda (pH do anólito, temperatura, vazão, concentração da salmoura e densidade de corrente) foram avaliados em função do tipo de catalisador empregado para comparar qual catalisador apresentava o melhor desempenho. O catalisador foi incorporado na massa condutora na proporção de 65%C e 35% PTFE. O Ru e Pt foram adicionados separadamente na massa, foi utilizada temperatura de 300°C e pressão. O catalisador Ru foi adicionado na proporção de 5 (m/m)% e a área do eletrodo foi de 10 cm^2 , com uma camada catalítica de $0,64 \text{ mg cm}^{-2}$ de Ru. No final dos ensaios concluiu-se que a adição de Ru no eletrodo apresentou um melhor desempenho nas variáveis de processo estudadas em comparação ao catalisador Pt/C.

Dando continuidade aos estudos com EDG, Kiros et al., e Bregoli et al. (KIROS et al., 2006; BREGOLI, L.J., et al., 1982) estudaram os EDG para reação de redução de oxigênio em grafite/PTFE com catalisadores do tipo metais não nobres nas mesmas condições do processo industrial de produção de cloro. Os EDGs eram de dupla camada (hidrofóbica/hidrofílica) preparados por laminação e prensados sobre uma tela de níquel a temperatura de 300°C .

Os experimentos foram realizados a uma corrente constante de 300 mA cm^{-2} na temperatura de 70°C em uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana. No compartimento catódico a solução utilizada foi 8 mol.L^{-1} NaOH. No compartimento anódico o ânodo utilizado foi o DSA[®] (Dimensionable Stable Anode), ânodo dimensionalmente estável, e a solução utilizada foi de $4,8 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. Durante toda a reação no compartimento catódico houve fluxo contínuo de oxigênio. Com esse estudo concluiu-se que, substituindo a reação de hidrogênio pela reação de redução do oxigênio houve uma economia de energia de 30%.

Siracusano e colaboradores (SIRACUSANO et al., 2003) utilizaram catalisadores de Ag às condições industriais do processo de cloro soda para investigar as propriedades catódicas da reação de redução do O_2 . Os eletrodos foram preparados com o catalisador de Ag e adicionou-se uma pequena quantidade de Hg e PTFE, foram feitas as análises morfológicas e medidas eletroquímicas, como, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), TEM (Transmission electron microscopy), EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) e SEM (Scanning electron microscopy). Nos ensaios foi identificada a agregação das partículas e queda de desempenho na interface e diminuição das propriedades hidrofílicas. Verificou-se também um aumento de precipitados dos componentes do processo de reação e redução de desempenho do eletrodo nas primeiras 50h de operação. A massa condutora dos eletrodos foi preparada com 0,5 a 10% m/m de Hg e PTFE e 1 kg.m^{-2} de Ag. O aumento no sobrepotencial da célula foi associado com a segregação de Hg na superfície e dissolução na interface, durante o período de operação em virtude da diminuição nas propriedades hidrofóbicas observadas pelas análises de XPS e TEM. O eletrodo apresentou perda de massa durante o ensaio e um aumento de precipitados de produtos do processo, resultando numa redução significativa de desempenho do eletrodo durante uma longa escala de tempo.

Os catalisadores de Ag e Pt na concentração superficial de $0,56 \text{ mg.cm}^{-2}$, foram estudados por Okajima e colaboradores (OKAJIMA et al., 2005) nos eletrodos de grafite/PTFE em condições industriais de eletrólise e em diferentes tempos de processo. Os eletrodos foram examinados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Foi observado pelos ensaios que o eletrodo com catalisador Ag apresentou maior tempo de vida útil, melhor desempenho e mostrou-se ter maior durabilidade. Os autores concluíram que para concentrações menores de catalisador com a célula em geração, há a

formação de peróxido de hidrogênio que promove a degradação do PTFE e do catalisador, reduzindo a atividade e o tempo de vida do material. Baseado nos resultados das análises realizadas por XPS observou-se que houve uma deformação da superfície do eletrodo devido à oxidação dos materiais carbono, PTFE e Ag, e foram observados picos de sódio e oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo.

Joudaki e colaboradores (JOUDAKI et al., 2010) estudaram o desempenho de eletrodos suportados com metais Pt e combinação de PtPd no eletrodo. Os resultados mostraram desempenho da camada eletrocatalítica do eletrodo com PtPd/C e um avanço na indústria de cloro soda, pois comparado aos outros processos envolvendo metais nobres este processo é mais econômico, e seu desempenho foi bom comparado ao eletrodo comercial ESNS[®] (Silver-plated Nickel Screen). Para este método de preparação do cátodo foi utilizado uma camada de difusão de gás com espessura de 200 μm , conhecida como folha porosa com composição de 70% carbono e 30% PTFE. A folha porosa condutiva com 80% de porosidade é preparada misturando completamente o carbono e o PTFE. A mistura é extrusada e expandida em uma placa de prata e uma malha de níquel é utilizada como coletor de corrente. Os catalisadores PtPd são sintetizados pelo método de redução do borohidrato de sódio. O carbono suportado com o metal PtPd é depositado sobre a camada difusora com uma densidade de 0,53 mg cm^{-2} . O novo cátodo tem uma superfície hidrofóbica dos poros com alta condutividade eletrônica e resistência mecânica. Os resultados mostraram que houve um aumento na proporção molar de peróxido para hidróxido com o pH anódico e um aumento na densidade de corrente. Eletrólises empregando um cátodo suportado apenas com metal Pt foram realizadas e seu desempenho foi menor nas mesmas condições experimentais empregadas com o catalisador PtPd. Dessa forma, o carbono suportado com PtPd pode ser um bom substituto para o eletrodo de Pt/C utilizado como cátodo na indústria de cloro soda.

Eletrodo de grafite/PTFE com catalisadores de Ag e com uma combinação de Ni/Ag foram estudados por Sugiyama e colaboradores (SUGIYAMA et al., 2003) sob as mesmas condições de preparo e operação. Os eletrodos foram empregados nas condições de temperatura de 80°C, densidade de corrente 3 kA m^{-2} ; concentração de NaOH de 32 (m/m)% no cátodo e concentração de oxigênio de 93%. A voltagem do eletrodo com catalisador de Ag teve um aumento de 0,48 para 0,75V depois de 3 anos de ensaio (1200 dias), com a degradação do eletrodo ao final desse

período. Já o eletrodo com Ni/Ag teve um aumento na voltagem de 0,45 para 0,50V, e o eletrodo não foi degradado. Verificou-se que o tempo de vida para o eletrodo com Ag é de 1,7 anos (630 dias) sob voltagem de 0,45V em condições da concentração de fluxo do oxigênio com 93% no compartimento catódico. Os autores concluíram que a degradação do eletrodo foi acelerada em baixa concentração de oxigênio. O logaritmo da vida do eletrodo (vida/dia) foi linearmente dependente do sobrepotencial operacional. Para o eletrodo de Ni/Ag foi utilizada uma relação entre a vida do eletrodo resultado da equação, para calcular o tempo de vida do eletrodo, este experimento mostrou que para o eletrodo com catalisador Ni/Ag o tempo de vida foi estimado em mais de 5 anos.

Como pode-se observar a platina e ligas de platina ainda são consideradas as melhores opções para a reação de redução de oxigênio, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação de redução do oxigênio, quanto da estabilidade requerida para operação como cátodo. Seguido pela Ag, V, Co e Cr. Porém, outros estudos ainda precisam ser realizados para o desenvolvimento de catalisadores alternativos que sejam eficientes, resistentes mecanicamente, de baixo custo e que possam funcionar como catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogênio e/ou redutor do sobrepotencial de redução de oxigênio. Visando esse objetivo, nesse trabalho é apresentado um estudo do efeito da introdução do metal Fe no EDG, como catalisador da reação de redução do oxigênio. Seu desempenho será investigado sob diferentes granulometrias e porcentagens de adição do catalisador Fe (2,5%, 5%, 10% e 15%, relação m/m) na massa precursora de carbono. Isto porque, dentre os diferentes metais de transição que podem ser incorporados como centros metálicos, o ferro tem se destacado como o mais promissor para utilizações em cátodos de oxigênio, por suas atividades eletrocatalíticas e estabilidade apresentadas nos experimentos, é considerado eficiente, pois, promove a redução através da transferência de 4 elétrons (mecanismo direto).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo foi feito em três etapas. Na primeira etapa foram realizados estudos de preparo do EDG sem e com catalisador de Fe, em diferentes granulometrias e caracterização metalográfica. Estudos de permeabilidade foram realizados com o intuito de verificar se a adição do catalisador no EDG o deixaria mais permeável. Na próxima etapa, foram realizados ensaios voltamétricos para determinar a influência da porcentagem do catalisador no EDG e o efeito da granulometria da partícula de Fe na atividade catalítica do eletrodo na reação de redução do oxigênio. Finalmente, na terceira etapa, foram realizados ensaios de eletrólise em escala de bancada empregando as melhores condições de operação encontradas nos estudos voltamétricos, para avaliar o desempenho dos EDG, com e sem catalisador, na geração do cloro e DDP da célula.

3.1 Eletrodos de Difusão Gasosa

3.1.1 Preparo da Massa Precursora

A massa catalítica é fabricada utilizando pigmento grafítico (negro de fumo) e uma suspensão do polímero PTFE da marca Dyneon da 3M tipo TE 3035. Para fabricação da massa é adicionado ao pigmento grafítico, 50 mL de água deionizada e deixa-se agitar por 15 minutos, em seguida é adicionada a suspensão de PTFE. Essa suspensão é adicionada na concentração em massa (m/m) desejada, e na sequência a mistura é agitada por mais 15 minutos. Por último adiciona-se à mistura 100 mL de álcool isopropílico P.A (marca Synth), pois o álcool ajuda a homogeneizar a massa precursora preparada em um agitador mecânico da marca Ika® modelo Lab egg. A massa precursora após homogeneização é levada à estufa por 24 h a uma temperatura de 120 °C para a evaporação das substâncias líquidas.

3.1.2 Preparo da Massa Precursora com o Catalisador de Fe em pó

Durante a preparação da massa precursora com catalisador de Fe em pó foi adicionado ao pigmento grafítico 100 mL de água deionizada e homogeneizou-se por 15 minutos, adicionou-se PTFE e homogeneizou-se durante 15 minutos, adicionou-se o catalisador de Fe na proporção desejada e homogeneizou-se mais 15 minutos e finalizou o preparo com a adição de 100 mL de álcool isopropílico P.A. (Marca Synth). Após 15 minutos, homogeneizou-se a massa precursora e, em seguida, esta foi transferida para uma estufa da marca Nova Ética modelo 402/3N para secagem por 24 h em temperatura de 120 °C.

3.1.3 Preparo dos EDGs

Para a preparação do EDG utilizado no ensaio de voltametria foi utilizada a massa de 0,2 g da massa precursora com o catalisador Fe, enquanto que para os ensaios de eletrólise essa quantia utilizada foi de 1,0 g.

Na preparação do EDG utilizou-se um molde de aço no formato cilíndrico com diâmetro de 61,0 mm contendo um furo com diâmetro de 25,6 mm, vazado de uma extremidade a outra. Na extremidade inferior é posicionado um êmbolo que sustenta o molde, e uma tampa na extremidade superior onde é aplicada a força para a prensagem do eletrodo.

Na Figura 3.1 é apresentado o esquema do molde de aço inox e seus componentes (êmbolo, molde de corpo cilíndrico e tampa superior) utilizados na prensagem do EDG.

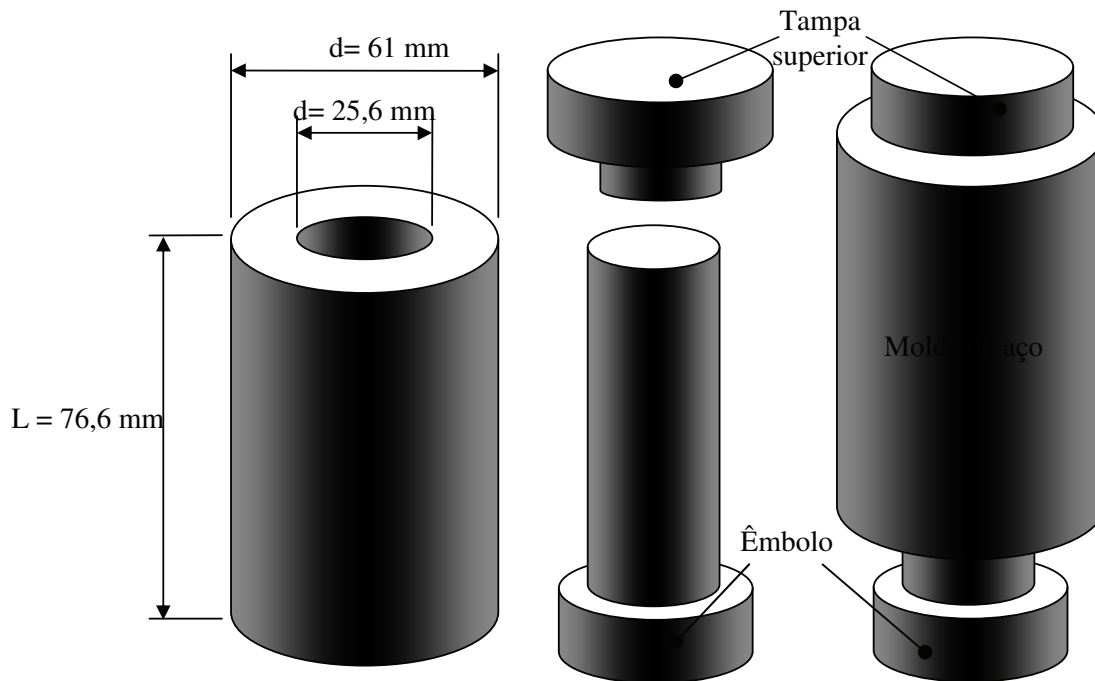


Figura 3.1 –Esquema representativo do Molde utilizado na prensagem do EDG

Entre o êmbolo e a massa condutora foi colocada uma tela de aço inox (coletor de corrente), cortada com o diâmetro de 24,6 mm e espessura de 1,0 mm. A massa condutora, molde e o êmbolo foram submetidos a uma pressão de 146 Kgf/cm^2 após aquecimento prévio, na temperatura de $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Para isso, utilizou-se uma prensa mecânica da marca Marcon capacidade de 15 toneladas, a uma temperatura de $340 \text{ }^\circ\text{C}$ no tempo de 2 h. Na Figura 3.2 estão esquematizadas as etapas do processo de produção do EDG.

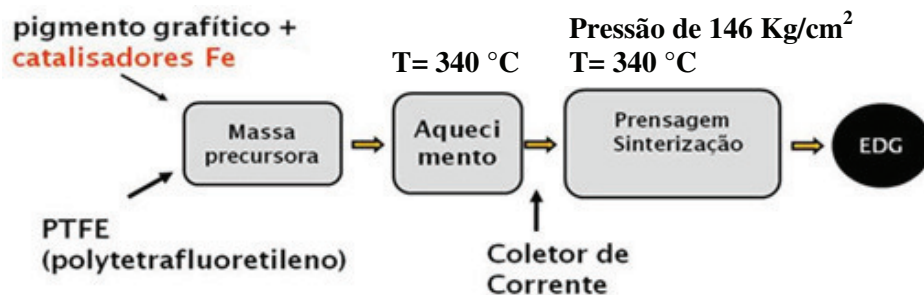


Figura 3.2 – Etapas do processo de produção do EDG

Foram produzidos EDGs com diferentes tamanhos. Os EDGs para ensaios de voltametria possuem as seguintes medidas: área do eletrodo de 1 cm^2 , área exposta de $0,78 \text{ cm}^2$ e espessura de 2 mm, e para ensaio de permeabilidade o EDG possui a mesma medidas do eletrodo de voltametria, apenas diferente em relação à área exposta com tamanho de $0,28 \text{ cm}^2$. O EDG utilizado para ensaio de eletrólise possui a área exposta de $3,14 \text{ cm}^2$, diâmetro total de 26,5 mm e espessura de 3,1 mm.

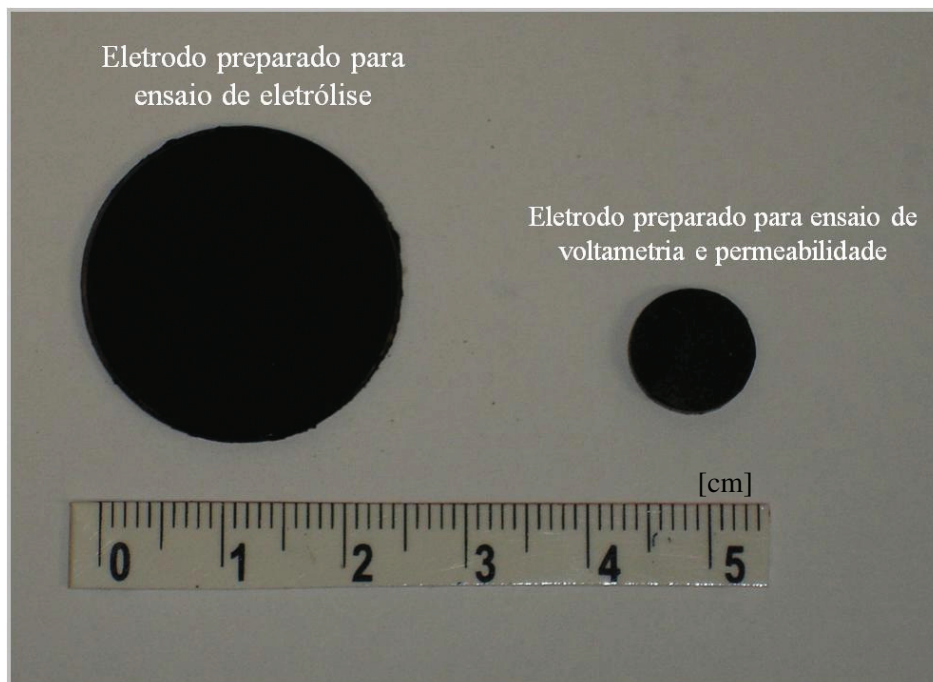


Figura 3.3 – Imagem dos eletrodos de difusão gasosa em diferentes dimensões.

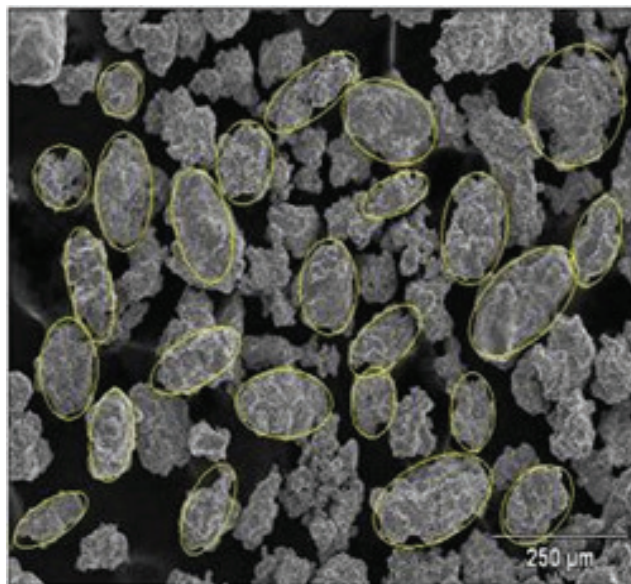
3.1.4 Estudo Granulométrico do catalisador de Fe

Com o intuito de avaliar a influência do tamanho do catalisador na eficiência do EDG na reação de redução do oxigênio, foram utilizados dois tipos de granulometria do Fe metálico. Uma delas obtida na forma comercial e outra submetida ao processo de moagem para redução da dimensão das partículas metálicas. As etapas do processo de moagem das partículas de ferro metálico P.A. (Synth) comercial, antes da introdução na massa catalítica foram: moagem das partículas de ferro em um gral com pistilo durante 10 minutos, seguido pelo peneiramento do pó metálico macerado empregando uma peneira de aço inox com mesh 325 da marca TYLER 325 com abertura de 0,045 mm e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca Jeol modelo JXA 840A.

A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de estimar o tamanho das partículas do catalisador de ferro dispersas em carbono. Para as estimativas das medidas (comprimento, largura e quantidade de partículas) do catalisador empregou-se um programa denominado SCION IMAGE.

A Figura 3.4 (a) apresenta as imagens de MEV (marca Jeol modelo JXA 840A), das partículas do catalisador de Fe metálico P.A (Synth) comercial, com comprimento médio (μm) = 150,78 e largura média (μm) = 93,73 e a Figura 3.4 (b) apresenta as imagens de MEV das partículas do catalisador de Fe com processo de moagem, com comprimento médio (μm) = 19,96 e largura média (μm) = 10,31.

(a)



(b)

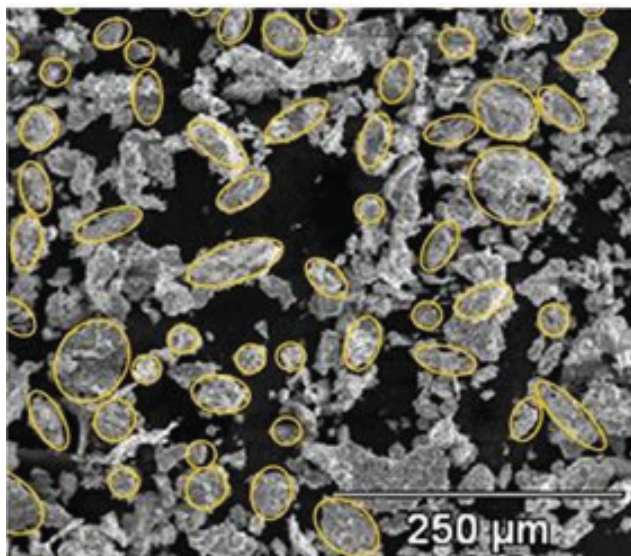


Figura 3.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de ferro (a) comercial e (b) após processo de moagem.

Verificou-se que em ambas as imagens da Figura 3.4 (a) e (b) as partículas apresentam um formato eclíptico irregular, porém as partículas catalíticas de Fe que passaram pelo processo de moagem apresentam um tamanho menor com área média (μm^2) igual a 161,62 em relação do tamanho do catalisador Fe comercial, cuja área média (μm^2) é igual a 11100,00. A Figura 3.5 apresenta o estudo de granulometria do metal Fe, onde foram calculadas, com as ferramentas de estatística, comprimento médio (μm), larguras médias (μm) e quantidade de partículas do catalisador numa determinada população.

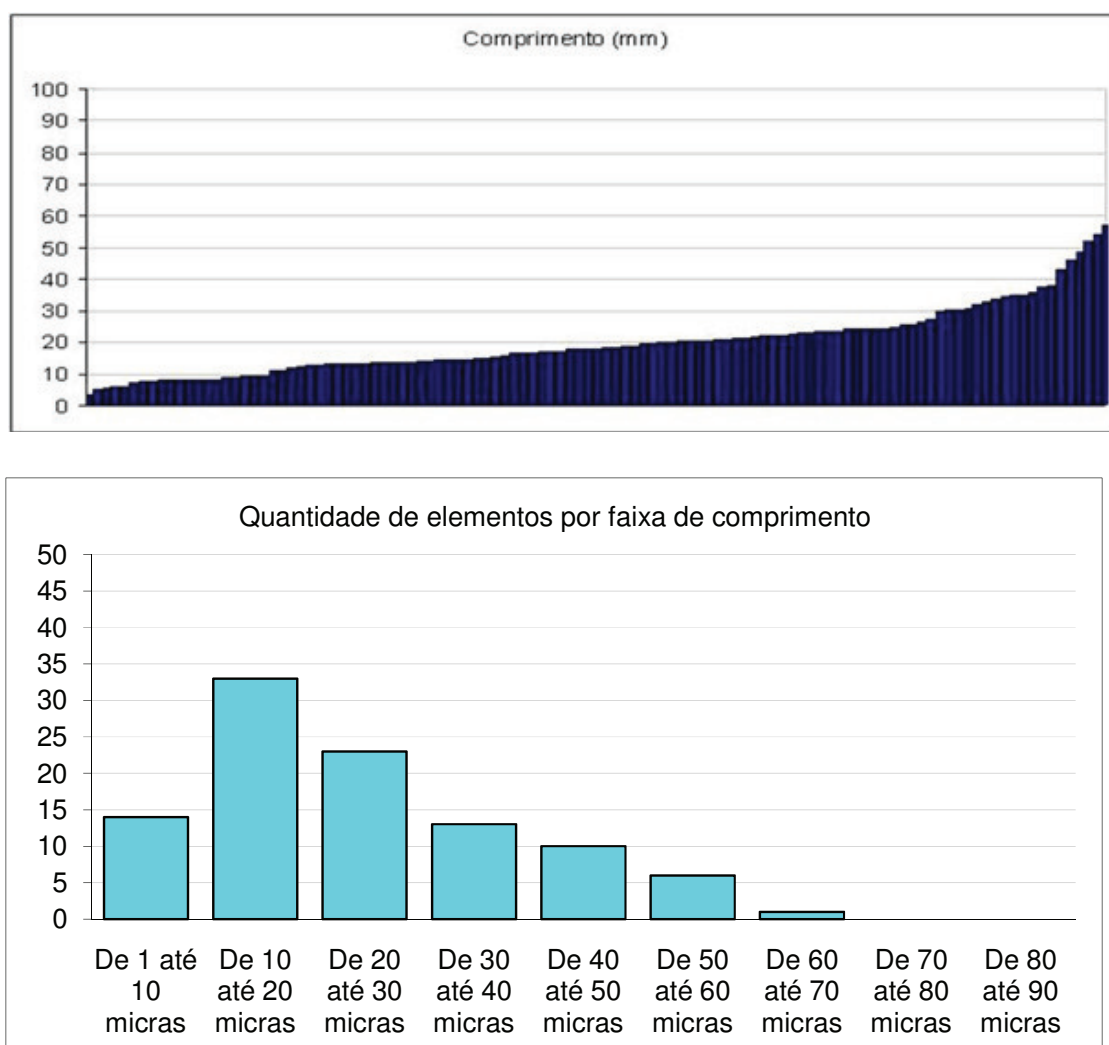
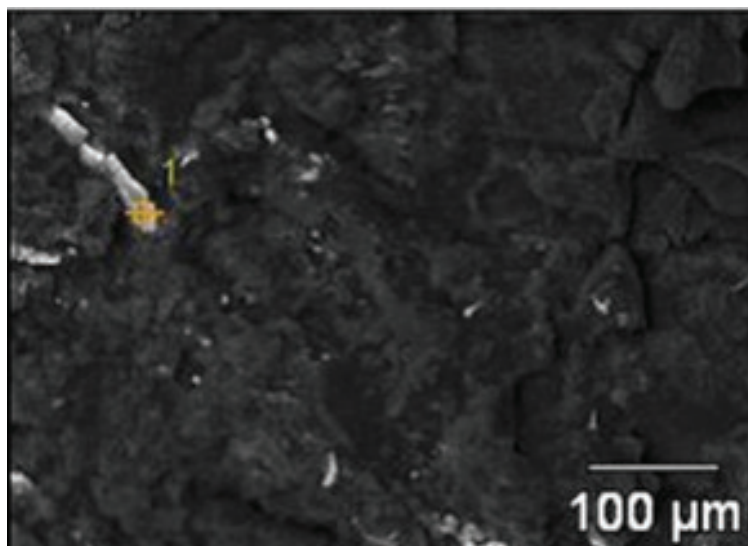


Figura 3.5 - Estudo de granulometria do catalisador Fe após processo de moagem.

Verifica-se que maior quantidade de partículas, em torno de 40% do total, compreende a faixa de comprimento de 10 até 20 μm , seguido pelo comprimento de 20 a 30 μm ($\pm 30\%$ da quantidade de partículas) e daquelas com até 10 μm ($\pm 20\%$ da quantidade de partículas).

Na Figura 3.6 (a) e (b) apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de EDG com o catalisador de Fe. Verifica-se que na Figura 3.6 (a) EDG sem processo de moagem a distribuição das partículas (pontos brancos) não é homogênea. Já na Figura 3.6 (b) onde foi incorporado ao EDG catalisador Fe submetido ao processo de moagem, a distribuição das partículas (pontos brancos) ocorre em maior quantidade e de forma mais homogênea.

(a)



(b)

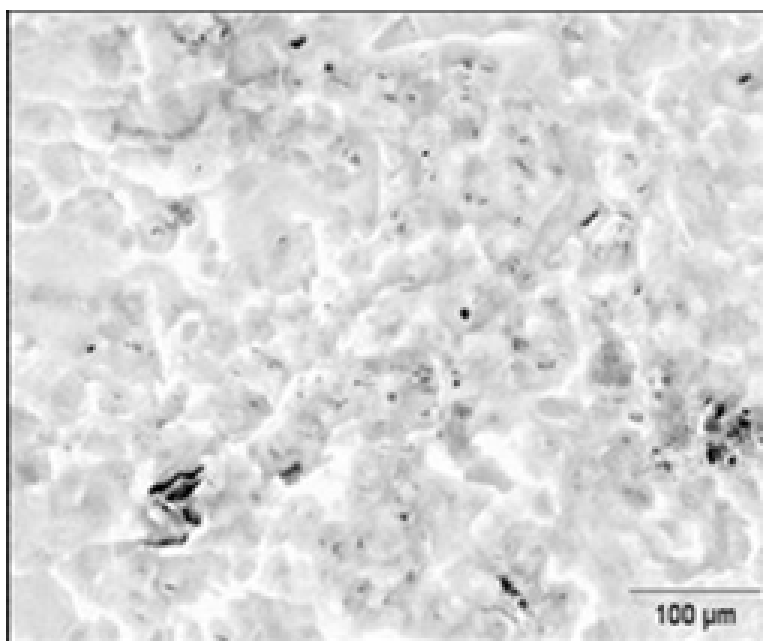


Figura 3.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG com catalisador contendo 10 % Fe nas seguintes dimensões: (a) 11100,00 μm^2 e (b) 161,62 μm^2 .

As análises de EDS detectaram a presença de ferro em diferentes pontos claros da amostra de EDG preparado com uma concentração de catalisador 10% de Fe, como mostra a Figura 3.7.

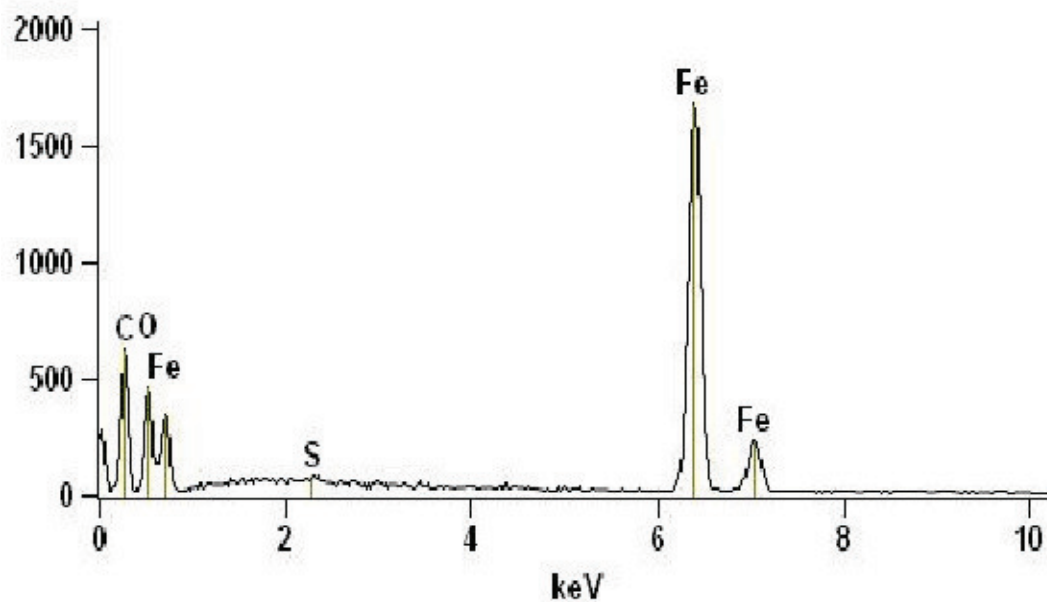


Figura 3.7 - Análise de EDS no EDG com 10% de catalisador Fe.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores do estudo feito por EDS, com a finalidade de verificar o teor de Fe no EDG com a concentração de 10% de Fe.

Tabela 3.1 Tabela com os valores obtidos do EDS com 10% Fe.

ELEMENTO	CONTAGEM	PESO (%)	% ATÔMICA
C	27918	87,23	95,95
O	355	1,70	1,41
S	1091	0,21	0,09
Fe	24064	10,43	2,47
TOTAL		100,00	100,00

As porcentagens atômicas de Fe foram obtidas a partir da análise de EDS. Uma concentração considerável de Fe mostra que o catalisador está presente em uma porcentagem em peso (%) de 10,43 % de Fe.

3.2 Estudo de permeabilidade dos eletrodos

O objetivo deste ensaio foi analisar se a adição do catalisador no eletrodo o deixaria mais permeável. Para a realização dos ensaios foi utilizado um aparato experimental conforme mostra a Figura 3.8.

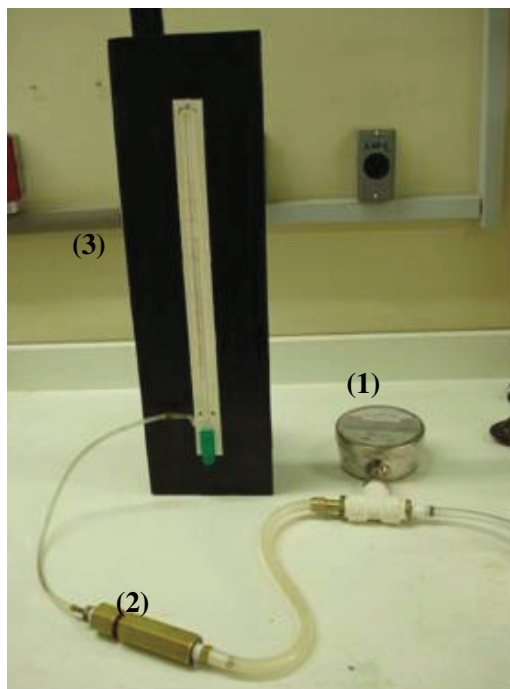


Figura 3.8 - Aparelho para medição da permeabilidade do eletrodo, composto por: (1) manômetro digital, (2) tubo metálico com EDG inserido no interior e (3) fluxímetro graduado.

A medição de permeabilidade foi realizada utilizando o gás oxigênio da marca White Martins, com pureza de 99,5 %. Este mesmo oxigênio foi utilizado para os ensaios na célula eletroquímica via câmara de gás. Para a realização da medida de permeabilidade introduziu-se o EDG com área exposta de $0,28 \text{ cm}^2$ e espessura de 2 mm, situado transversalmente no interior de um tubo metálico, de forma que quando o gás entrasse pelo tubo metálico passaria perpendicularmente através do eletrodo.

As medições iniciaram-se quando o oxigênio é introduzido no sistema, monitorando-se a pressão do gás oxigênio por meio de um manômetro da marca Gulton modelo Gultonpress 100. Com a pressão estabilizada, mede-se o tempo de escoamento da bolha de tenso ativo, pelo fluxímetro graduado, e com esses dados calcula-se a vazão de gás do sistema. Este procedimento foi realizado nos eletrodos com concentração de Fe de 0%; 2,5%; e 5%, nas duas granulometrias estudadas, em um intervalo de pressão de gás de 0,1 Kgf/cm² a 1,1 Kgf/cm².

A partir dos dados de vazão de gás através dos eletrodos e da pressão de oxigênio imposta ao sistema, é possível calcular os valores de permeabilidades, utilizando a equação de Darcy (equação (3.1)).

$$K = \frac{Q \mu L}{A \Delta P} \quad (3.1)$$

onde, K: coeficiente de permeabilidade, Q= vazão média (L.s⁻¹), u= viscosidade do gás (cp), L= comprimento do meio poroso (cm), A= área da seção transversal (cm²) e ΔP= diferentes pressões (kgf.cm⁻²). Para os cálculos das variáveis, foram admitidos os seguintes valores: u = 0,0181 cp; L = 0,2 cm; A = 0,28 cm²; Q variou de 8,6x10⁻³ a 1,8x10⁻¹ L .s⁻¹ e ΔP variou de 0,1 a 1,1 kgf cm⁻².

3.3 Estudos voltamétricos – Reações catódicas

Os ensaios voltamétricos foram realizados em uma célula de compartimento único de vidro, contendo no corpo externo uma camisa de refrigeração ou aquecimento. Nesses ensaios foi utilizado um contra- eletrodo tipo DSA[®] (ALVAREZ et al., 1999; CHAENKO et al., 1996) com área de 1 cm², um eletrodo de trabalho de EDG com área de 0,78 cm², e um eletrodo de referência de calomelano saturado da marca ANALION[®].

Foram realizadas as análises voltamétricas para avaliar a eficiência do processo na reação de redução do oxigênio, com a introdução do catalisador Fe, além de identificar qual a melhor concentração de Fe (2,5%, 5%, 10% ou 15%) e granulometria do catalisador a ser introduzida no EDG. Os ensaios foram realizados em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo

PGSTAT 30. Os ensaios de voltametria linear foram realizados numa faixa de potencial de 0 a -2 V vs. ECS e velocidade de varredura de 0,05 V/s.

Para a análise voltamétrica o volume utilizado na célula de NaOH 320 g/L foi de 30 mL. Na Figura 3.9 é apresentado o esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios voltamétricos, contendo o eletrodo de difusão gasosa (EDG), o eletrodo do tipo DSA[®], o eletrodo de referência, a câmara de gás e a solução de trabalho. Nos estudos de redução de O₂ no EDG utilizou-se uma solução de NaOH com 320 g/L (marca Synth) em pH 12,68 na temperatura de 25 °C.

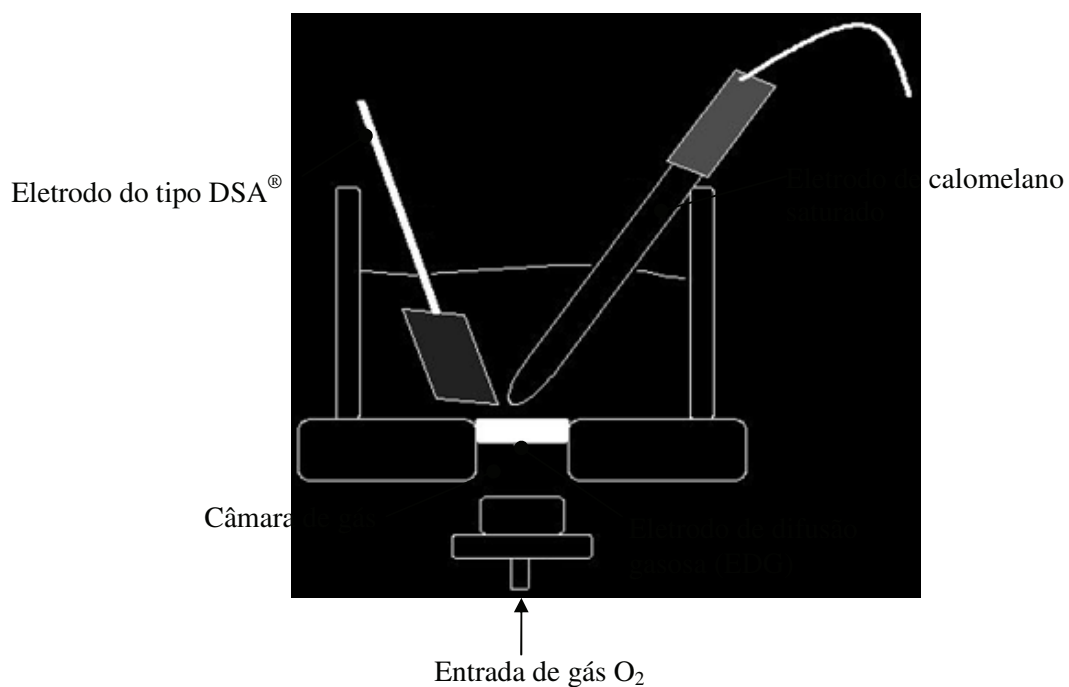


Figura 3.9 - Esquema da célula de compartimento único utilizado para os ensaios voltamétricos.

3.4 Eletrólise da salmoura em escala de bancada

Os ensaios de eletrólise foram realizados em uma célula com dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica (Náfion[®] 424). Para o ânodo utilizou-se o eletrodo tipo DSA[®] com área de 3,14 cm² e como cátodo o EDG com área exposta de 3,14 cm². Nos ensaios de eletrólise utilizou-se o EDG com catalisador de Fe, com partículas sem e com o processo de moagem e o EDG sem catalisador. Durante os ensaios empregou-se uma fonte de tensão estabilizada modelo Tc 20 – 05 xA 1A da marca Tectrol, sob densidade de corrente constante de 710 mA/cm².

Para analisar e quantificar o gás cloro gerado utilizou-se um lavador de gás contendo uma solução de KI (marca Synth) de 360 g/L responsável pela reação de oxidação do íon iodeto a iodo na presença do gás cloro gerado. Para analisar o cloro eletrogerado foi utilizado o método iodométrico.

A solução aquosa utilizada para o anólito foi 250 g/L de NaCl na temperatura de 70 °C e a solução do católito foi uma solução aquosa com 320 g/L de NaOH na temperatura de 25 °C. O volume da solução de ambos os compartimentos foi de 40 ml. Para os ensaios empregou-se uma pressão de oxigênio de 0,2 Kgf/cm². A Figura 3.10 apresenta os equipamentos utilizados nos ensaios de eletrólises de bancada.

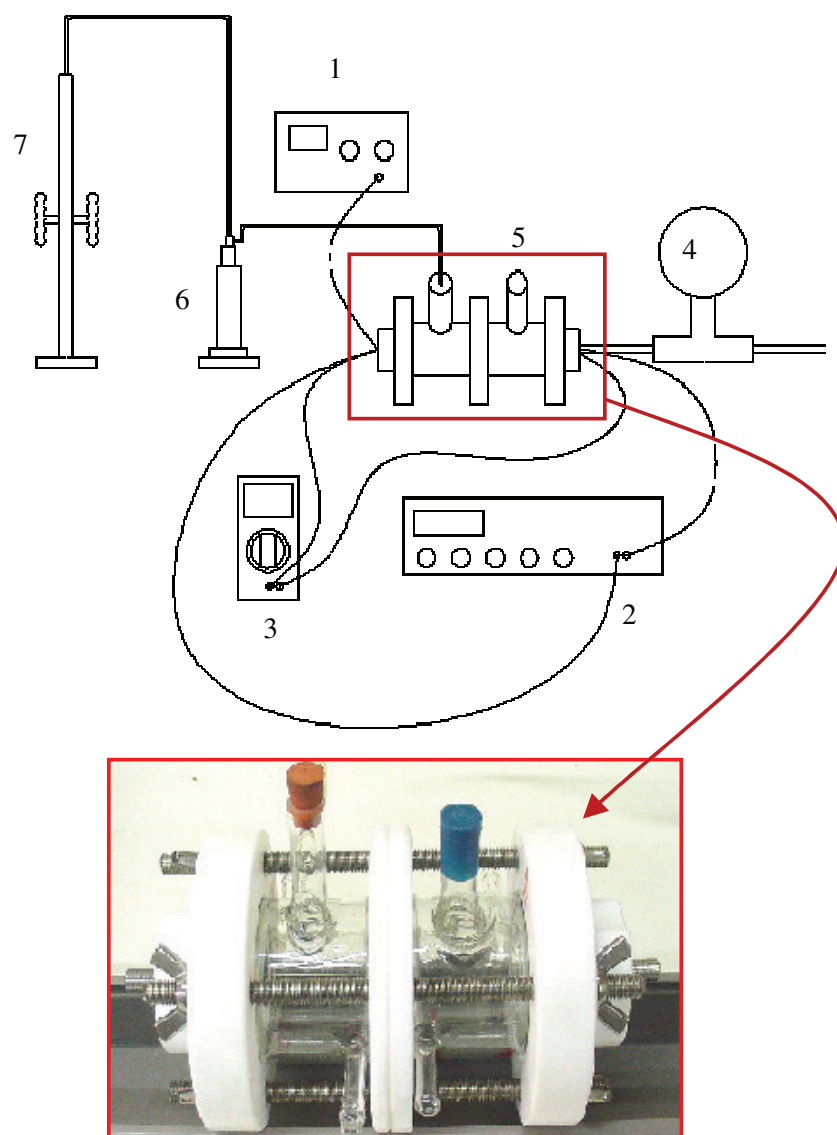


Figura 3.10 – Representação dos equipamentos utilizados nos de ensaios de eletrólise

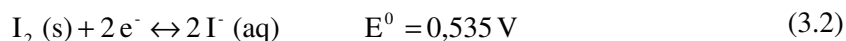
Na Figura 3.10 é apresentado o esquema do aparato experimental (1) Fonte de Alimentação, (2) e (3) multímetros, (4) manômetro, (5) célula eletroquímica, (6) lavador de gases e (7) fluxímetro.

3.5 Método de Análises

3.5.1 Método Iodométrico

A técnica analítica utilizada na aplicação química do iodo em titulações de oxi-redução, é a técnica do método iodométrico.

Os métodos que envolvem a oxidação do íon iodeto são baseados na semi-reação:



O iodeto é utilizado como redutor, e o iodo liberado na reação associada, é titulado em meio neutro ou levemente ácido com um redutor, usualmente uma solução padronizada de tiossulfato de sódio. O método está baseado no fato de que o iodo na presença de iodeto produz o íon triiodeto.

O iodo (I_2) tem uma baixa solubilidade em água, mas o complexo I_3^- é muito solúvel. Assim, soluções de iodo são preparadas dissolvendo o I_2 em uma solução concentrada de iodeto de potássio.

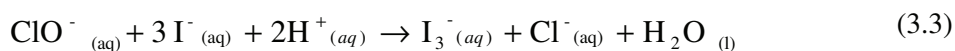
As soluções utilizadas para análise de cloro combinado foram: solução de tiossulfato de sódio 0,1 N e solução de iodeto de potássio 10% m/v (marca SYNTH). Todas as soluções utilizadas foram padronizadas.

Nas titulações iodométricas, o indicador mais empregado é a suspensão de amido. Essa suspensão aquosa de amido quando adicionada a uma solução que contenha traços de íon triiodeto, produz intensa coloração azul devido à adsorção do íon triiodeto pelas macromoléculas coloidais do amido.

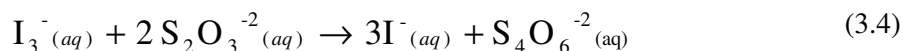
O método iodométrico foi utilizado para analisar a concentração de cloro combinado e para as titulações, utilizaram-se as seguintes vidrarias: bureta graduada de 50 mL e erlenmeyer de 100 mL. Utilizou-se um erlenmeyer de 30 mL de água deionizada, 2 ml de ácido acético, 10 ml da solução de KI e 10 ml da amostra a ser analisada para cada titulação. O ajuste do pH na

iodometria é necessário, pois o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) pode ser oxidado a sulfato (SO_4^{2-}) em meio fortemente alcalino.

A determinação do teor de cloro baseia-se na seguinte reação:



O iodo liberado é titulado com a solução de tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador, segundo a reação:



O cloro ativo de uma solução é a quantidade de cloro que pode ser liberado sob ação de ácido diluído, sendo expresso em % (m/v). No caso de amostras sólidas, em % (m/m).

Com a utilização da equação (3.5) é possível quantificar o cloro gerado:

$$\text{Cl}_2(\text{ppm}) = \frac{VG \times Nr \times 35450}{M} \quad (3.5)$$

Valores adotados: VG = volume gasto de tiosulfato de Sódio (mL), Nr = normalidade do tiosulfato de sódio, valor 35450 é o equivalente-grama do cloro (mg/L), M = massa da amostra utilizada na titulação (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho nas seguintes etapas:

- Estudos de permeabilidade
- Estudos voltamétricos
- Eletrólises da salmoura

4.1 Estudos de Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade foram realizados nos EDGs para analisar a alteração da permeabilidade com a introdução do catalisador Fe. Nestes ensaios, foi utilizado o gás oxigênio em um intervalo de pressão de gás de $0,1 \text{ Kgf/cm}^2$ a $1,0 \text{ Kgf/cm}^2$, onde monitorou-se através de um manômetro da corrente de gás, por um EDG, com área exposta de $0,29 \text{ cm}^2$ e espessura de 2 mm, situado perpendicularmente no interior de um tubo metálico. A partir dos valores experimentais, vazão e pressão do gás oxigênio, foram traçados os gráficos de vazão do fluido em função da pressão do gás para os EDGs com e sem catalisador. Nos ensaios foram utilizados os EDG com catalisador Fe com processo de moagem e sem processo de moagem, para avaliar a influência do tamanho das partículas na permeabilidade do eletrodo.

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os perfis de variação da vazão média do gás em função da pressão de oxigênio imposta ao EDG com catalisador Fe, para duas granulometrias de partículas diferentes. Os dados foram ajustados segundo a Equação de Darcy (Equação (3.1)) e o valor do coeficiente de permeabilidade foi obtido a partir da inclinação da reta.

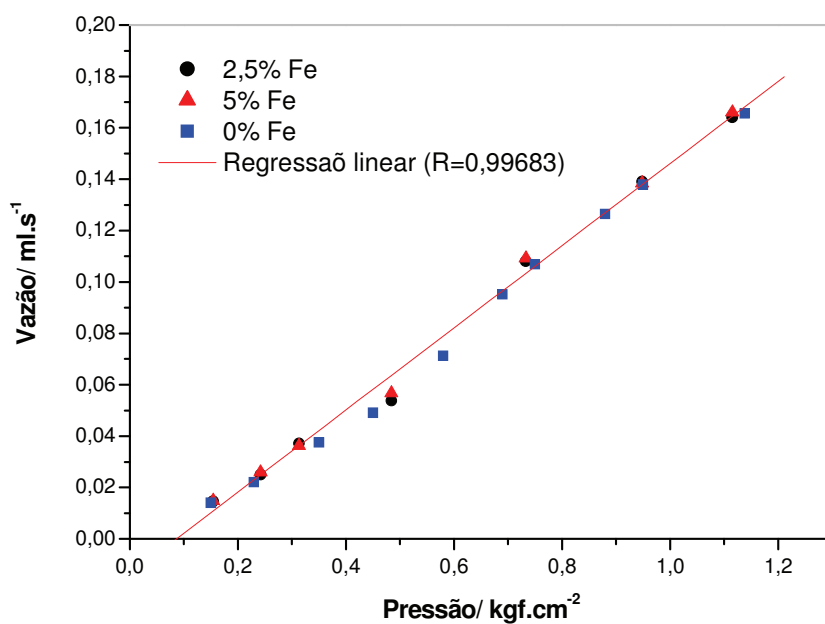
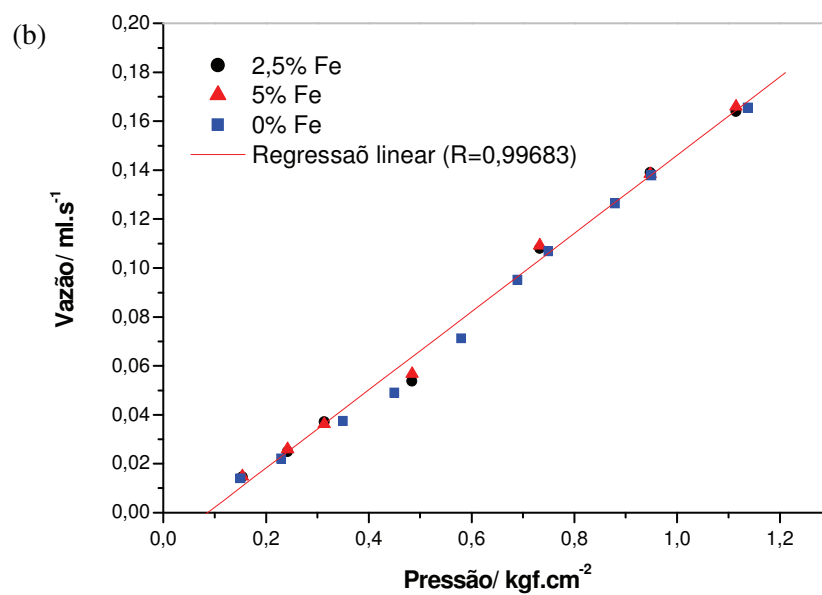


Figura 4.1 – Gráficos de permeabilidade do EDG com catalisador Fe (a) sem processo de moagem e (b) EDG com catalisador Fe com partículas submetidas ao processo de moagem. O gás utilizado para as medidas foi o O_2 .

Como pode-se observar, com a introdução do catalisador não há um aumento na permeabilidade do EDG, e nem com a introdução de partículas com diferentes granulometrias, como é mostrado nos gráficos comparativos na Figura 4.2.

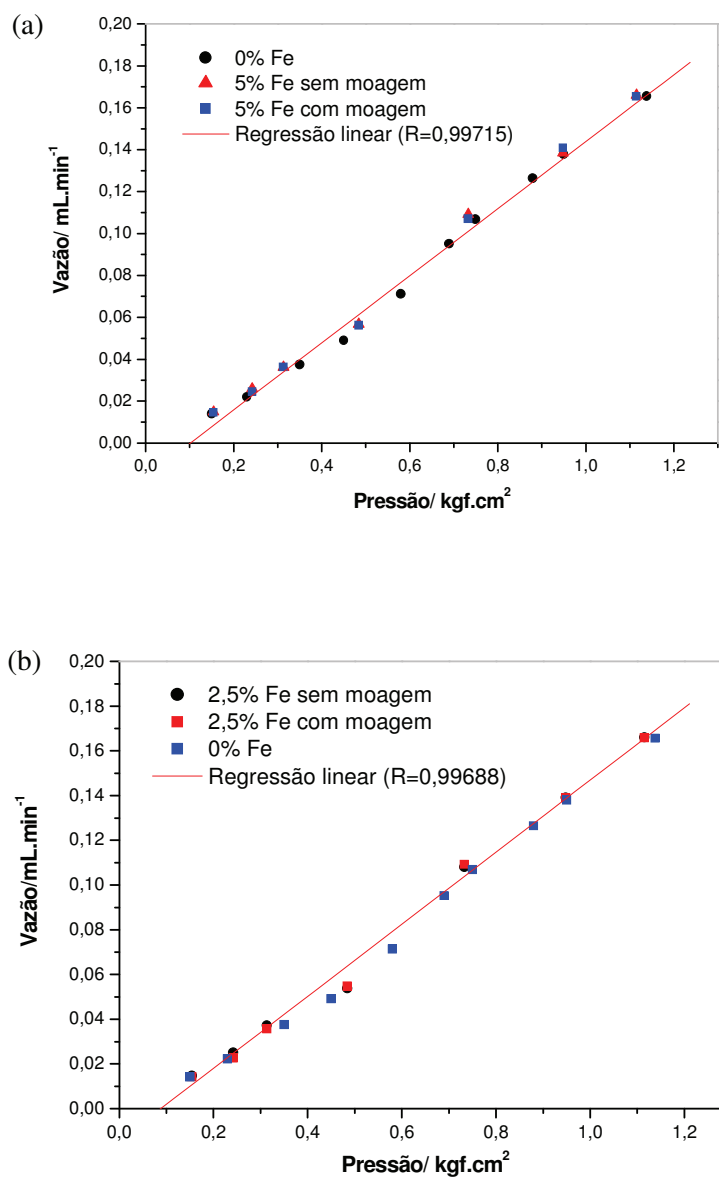


Figura 4.2 – Comportamento da permeabilidade do EDG com catalisador Fe (a) sem processo de moagem e (b) EDG com catalisador Fe com partículas submetidas ao processo de moagem utilizando O₂ como gás de arraste.

Com relação aos perfis das retas de vazão em função da pressão do gás oxigênio, apresentadas nas Figura 4.1 e Figura 4.2, verifica-se que não houve uma variação no comportamento do eletrodo com a introdução do catalisador Fe em diferentes granulometrias em relação ao EDG sem catalisador.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos valores do coeficiente de permeabilidade (K) do EDG sem catalisador Fe e com catalisador, com diferentes granulometrias, obtidos a partir da inclinação das retas da Figura 4.1, utilizando o gás de arraste O₂ nas pressões de 0,1 a 1,0 Kgf/cm².

Tabela 4.1 - Valores do coeficiente de permeabilidade calculados a partir da equação de Darcy para EDG com catalisador Fe sem processo de moagem e com partículas submetidas ao processo de moagem utilizando O₂ como gás de arraste.

	EDG	EDG modificado com Fe			
		Sem moagem		Com moagem	
		2,5% Fe	5% Fe	2,5% Fe	5% Fe
K	8,57x10⁻⁴	8,64x10⁻⁴	8,68x10⁻⁴	8,62x10⁻⁴	8,66x10⁻⁴

Pode-se observar na Tabela 4.1 que os valores do coeficiente de permeabilidade (K) do EDG com catalisador nas concentrações de 2,5% e 5% de Fe, foram semelhantes ao EDG sem catalisador. O emprego de partículas de Fe em diferentes granulometrias, também não resultou em mudanças nos valores de K, para as concentrações de catalisador avaliadas. Demonstrando, assim, que com a introdução do catalisador Fe no EDG nas porcentagens e granulometrias aqui apresentadas, não houve alteração da estrutura do eletrodo.

4.2 Estudos Voltamétricos

Investigações anteriores realizadas por Figueiredo (FIGUEIREDO, 2009) sobre a influência da pressão de alimentação do oxigênio na câmara de gás em relação aos valores de corrente catódica, demonstraram que com o aumento da pressão do gás há um aumento da corrente catódica até a pressão de 0,9 Kgf/cm², quando inicia-se a sobreposição com a voltametria linear sob pressão de 1 Kgf/cm². No entanto, esse aumento é mais significativo até a pressão de 0,3 Kgf/cm² a partir da qual os acréscimos nos valores de corrente foram em torno de 0,6 V considerando um potencial de -1,8 V vs. ECS. Diante desses resultados, optou-se em trabalhar com uma vazão de 0,2 Kgf/cm², para a realização dos ensaios voltamétricos.

Estudos voltamétricos das reações catódicas no EDG foram realizados com o intuito de avaliar a eficiência do processo com a introdução do catalisador Fe na massa grafítica, além de identificar qual a melhor concentração e dimensão de catalisador a ser introduzida no EDG. Para isso foi utilizada uma célula de compartimento único contendo uma solução de NaOH 320 g/L, pH 12,68. Duas granulometrias de Fe em pó metálico foram avaliadas, uma com área média de 161,62 µm² (moído) e outra com 11100,00 µm² (sem processo de moagem). Estas foram introduzidas no eletrodo de trabalho, o EDG, nas seguintes porcentagens: 1%; 2,5%; 5% e 10% no caso do catalisador sem moagem e 5%; 10%; 15% e 20% para o catalisador submetido ao processo de moagem. Como contra-eletrodo foi utilizado o eletrodo do tipo DSA[®] e como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado. Os resultados são apresentados nas Figura 4.3 e Figura 4.4.

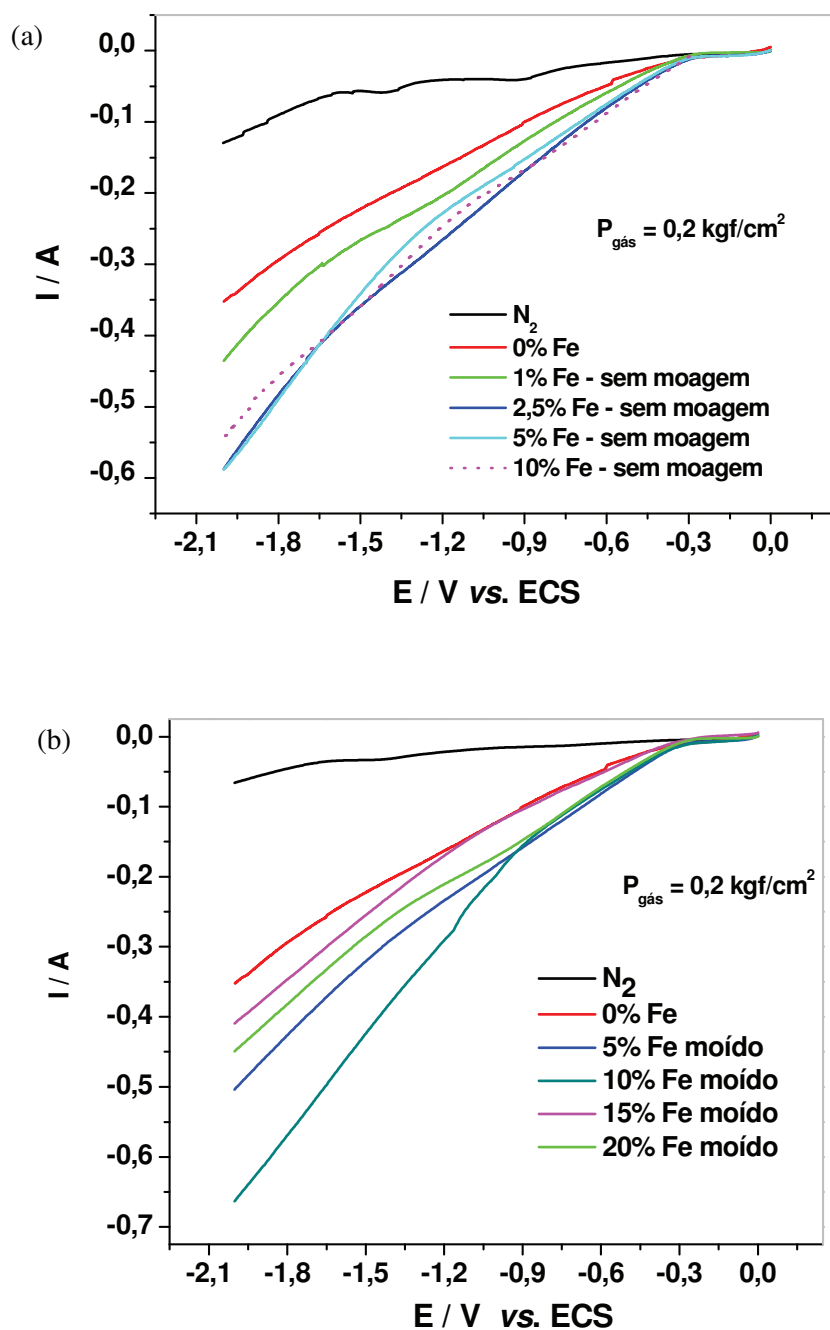


Figura 4.3 – Voltametrias de varreduras lineares da reação de redução do oxigênio empregando catalisador Fe em diferentes concentrações no EDG, (a) catalisador Fe sem processo de moagem e (b) catalisador Fe submetidos ao processo de moagem. Solução de NaOH 320g/L, pH 12,8. Temperatura da solução 25 °C. Vazão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm². Velocidade de varredura: 0,05 V/s .

Observando as curvas voltamétricas, verifica-se que com a introdução do catalisador Fe no EDG, de modo geral, acarreta um aumento nos valores de corrente catódica, ou seja, favorece a reação de redução do oxigênio. Os eletrodos de EDG acrescidos de catalisador Fe com dimensões maiores (catalisador sem moagem) apresentaram uma melhora na sua atividade catalítica com o aumento da concentração de Fe na massa gráfica até a concentração de 2,5% de Fe, cujo valor de corrente manteve-se muito próximo aos do EDG com porcentagem superior de Fe.

Já para o EDG modificado com catalisador Fe em dimensões menores (catalisador submetido ao processo de moagem) há um valor máximo de Fe no qual a corrente é maior, e depois, esta diminui mesmo com o aumento da quantidade de Fe moído presente na massa de carbono.

Nota-se para o EDG modificado com partículas de Fe submetidas ao processo de moagem um desempenho bastante satisfatório, com valores de corrente de 0,7 A para uma concentração de Fe 10%, evidenciando assim que o emprego de partículas submetidas ao processo de moagem torna o processo mais eficiente, e mais econômico devido a uma melhora na eficiência elétrica.

Para melhor visualização desses comportamentos distintos, foram plotados os valores de corrente obtidos para diferentes concentrações de Fe no EDG, com e sem processo de moagem, no potencial de -1,8 V vs. ECS, como mostra a Figura 4.4.

Verifica-se que com o aumento da concentração de Fe no eletrodo, a eficiência diminui; possivelmente devido a diferença de peso das partículas de Fe e carbono, podendo assim, ocorrer aglomeração das partículas de Fe durante o preparo do EDG, reduzindo a dispersão do Fe na massa catalítica.

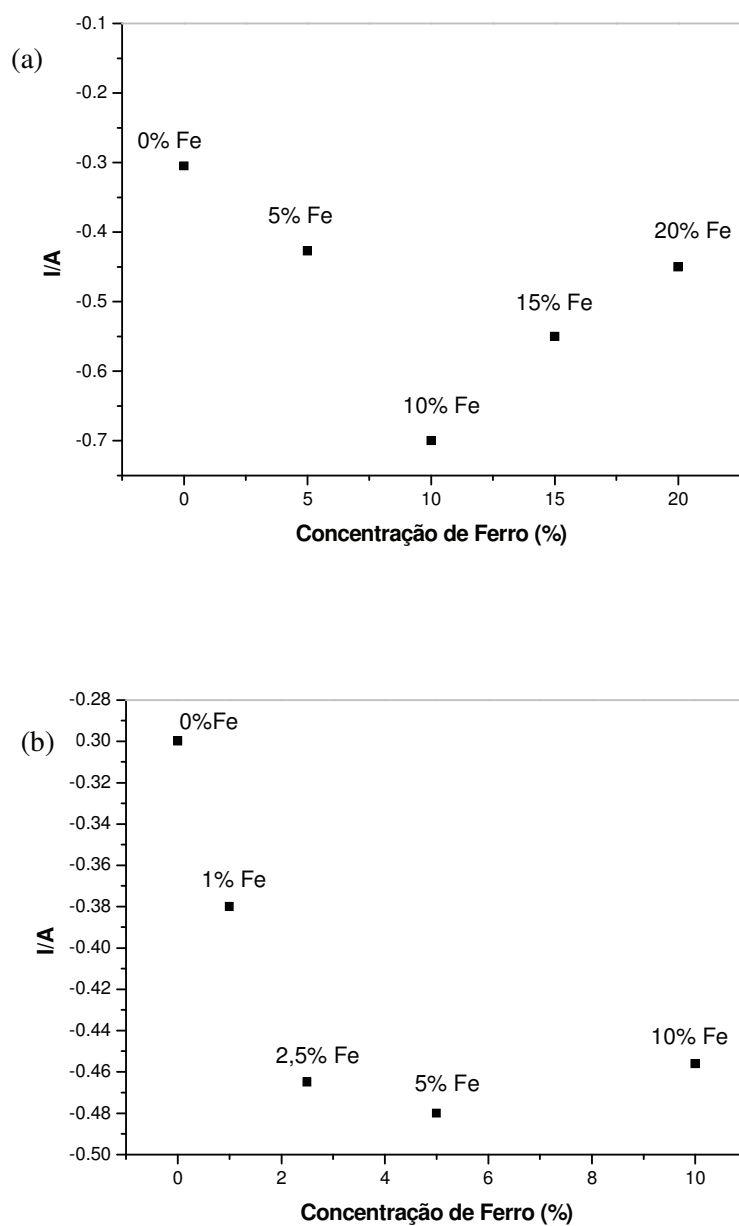


Figura 4.4- Comportamento da corrente em função da concentração de Fe inserido no EDG empregando (a) partícula de Ferro submetidas ao processo de moagem e (b) partícula de Ferro sem processo de moagem. Potencial de -1,8 V vs. ECS.

Na Figura 4.5 pode-se observar que os valores das correntes voltamétricas catódicas são menores para os eletrodos modificados com Fe sem processo de moagem do que para os eletrodos com processo de moagem, fato que deve estar relacionado às suas diferentes áreas ativas.

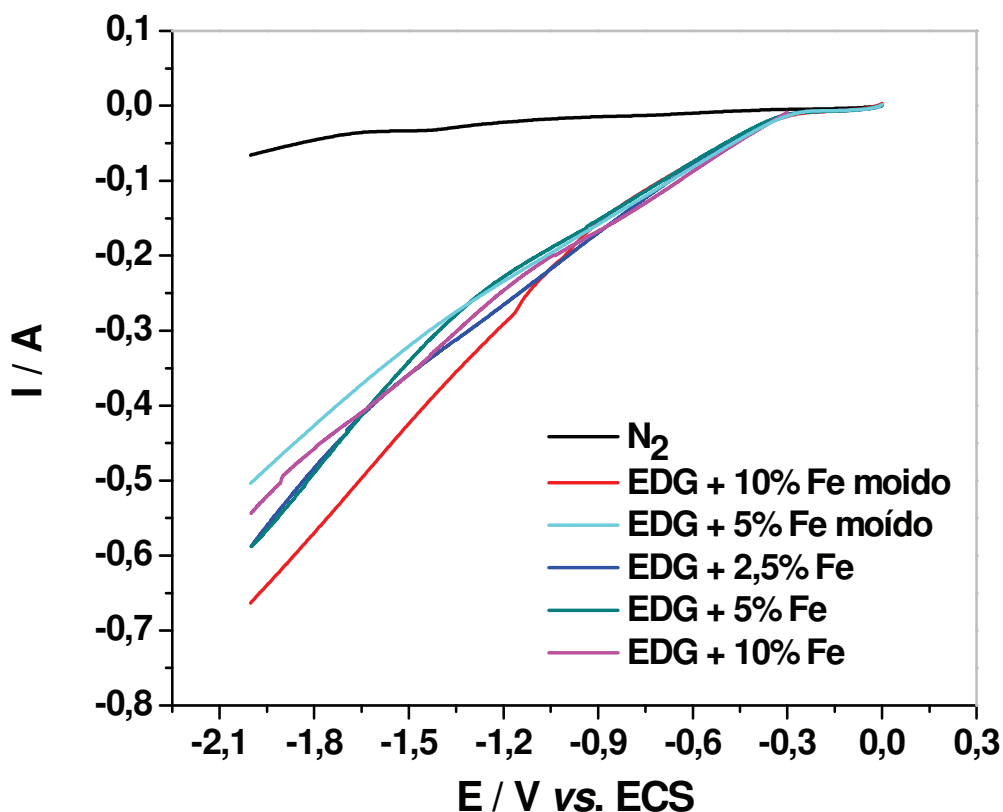


Figura 4.5 – Voltametria linear da reação de redução do oxigênio empregando catalisador de Fe no EDG com e sem processo de moagem, utilizando O_2 como gás reagente. Pressão do gás oxigênio: $0,2 \text{ Kgf/cm}^2$. Temperatura da solução 25°C , faixa de potencial de 0 a -2 V vs. ECS . Velocidade de varredura de $0,05 \text{ V/s}$. Solução de NaOH 320g/L , pH $12,68$.

Segundo estudos realizado por Kinoshita [KINOSHITA, 2001], empregando catalisador de Pt a reação de redução do oxigênio é sensível ao tamanho da partícula com máxima atividade ocorrendo com partículas com cerca de 3 nm de diâmetro. Propõe-se que para partículas com

estas dimensões, o plano (100) da Pt, mais ativo para redução de oxigênio, acomoda um número mais expressivo dos átomos superficiais. E o modelo do cubo-octaédrico, para partículas menores apresentam maior acomodação de átomos em faces do tipo {111} que é menos ativa para a reação de redução do oxigênio, enquanto que partículas com tamanho acima de 3 nm há um aumento na fração de átomos na face {100}.

O eletrocatalisador forma parte de uma estrutura porosa, a polarização do eletrodo pode ser afetada por fatores estruturais que pode alterar este comportamento do metal. A estrutura cristalina dos catalisadores é muito importante na definição da atividade catalítica, a distância entre os átomos do metal com os menores tamanhos das partículas, facilita a adsorção de oxigênio e aumenta a eficiência catalítica do eletrodo.

4.3 Eletrólise da Salmoura.

Foram realizados estudos de eletrólise, e avaliou-se o desempenho do EDG com e sem catalisador na geração de cloro e DDP da célula, empregando as melhores condições de operação encontradas nos estudos voltamétricos. Os ensaios foram realizados em uma célula de dois compartimentos com as soluções de NaCl 250 g/L (anólito), pH 3 e NaOH 320 g/L (católito) pH 12,68, nas temperaturas de 25 °C e 70 °C. Como ânodo empregou-se um DSA[®] e como cátodo, o EDG sem e com catalisador Fe, em diferentes porcentagens, nos dois tamanhos de partículas anteriormente apresentados.

Foram feitos os ensaios acompanhando o desempenho de cada eletrodo em relação aos parâmetros: potencial da célula, concentração de cloro combinado e concentração de cloro livre. A DDP (diferença de potencial) da célula foi monitorada utilizando um multímetro da marca Minipa modelo ET 2042C, ao longo do tempo de eletrólise.

4.3.1 Medida da DDP

4.3.1.1 Medida da DDP na temperatura de 25 °C.

Na Figura 4.6 são apresentadas as curvas das medidas de DDP em função do tempo de eletrólise para os EDGs modificados com Fe, em diferentes concentrações e granulometria de catalisador, à temperatura de 25 °C.

Verifica-se que na Figura 4.6 (a) que independentemente da concentração de Fe no EDG, o valor da DDP inicial manteve-se em torno de 6,75 V. Ao longo da eletrólise, uma queda exponencial da DDP é observada para as diferentes concentrações de catalisador, tendendo a um valor constante, exceto para o EDG com 10% Fe. Após 60 minutos de eletrólise, os valores de DDP estabilizaram-se entre 6,42 e 6,15 V, conforme a concentração de Fe presente no EDG. Redução máxima de 10% no valor da diferença de potencial foi obtida com a adição de 5% de Fe no EDG. No entanto, ao adicionar no EDG partículas de Fe com dimensões menores o comportamento da DDP foi diferente. O valor da DDP inicial variou com a concentração de catalisador, com valores próximos a 6,8 V para as concentrações de 5 e 15% de Fe e em torno de 7,6 V para concentrações de 2,5 e 10% de Fe.

Um decaimento exponencial também foi observado ao longo das eletrólises da Figura 4.7 (b) com tendência a estabilização, exceto para o EDG com 10% Fe moído. Reduções nos valores da DDP em torno de 11% foram obtidas para o EDG com 10% Fe moído, enquanto que para as demais concentrações de catalisador a redução variou de 6 a 8%.

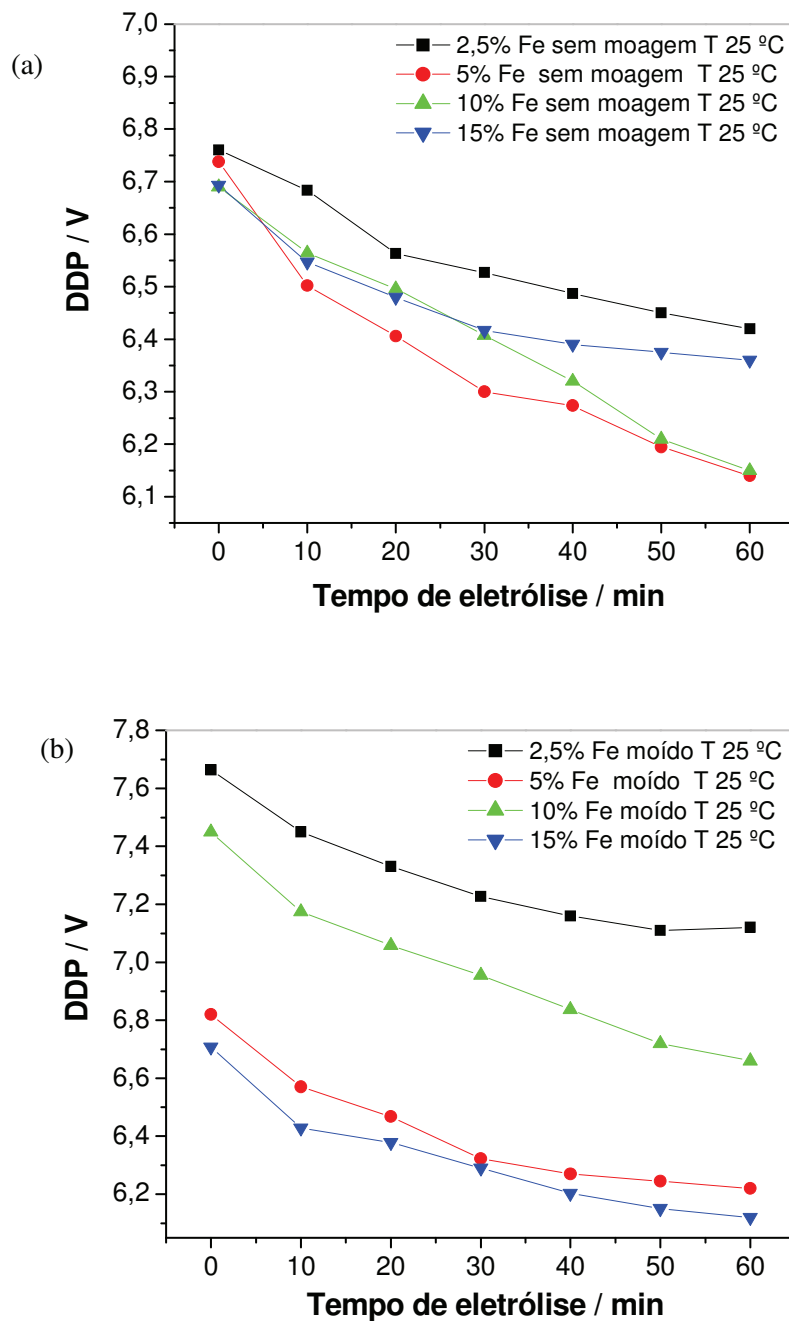


Figura 4.6 – Comportamento da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem, na temperatura de 25 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L, pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kg/cm².

4.3.1.2 Medida da DDP na temperatura de 70 °C.

Foram realizados ensaios de eletrólise em escala de bancada em temperatura de 70°C, pois é próximo a essa temperatura que a indústria de cloro-soda opera para a produção do gás cloro. Nos ensaios foi utilizado um equipamento de banho ultratermostato marca Nova Ética e modelo 521-2D, com temperatura programada para 70 °C, mantendo-se constante durante o tempo de ensaio (60 minutos).

Na Figura 4.7 (a) e (b) e na Figura 4.6 são apresentadas as curvas das medidas de DDP em função do tempo de eletrólise para os EDGs modificados com Fe, em diferentes concentrações e dimensões de catalisador, à temperatura de 70 °C.

Comparando as Figura 4.6 e 4.7, verifica-se que com a elevação da temperatura, o processo na célula torna-se mais eficiente, devido ao aumento da velocidade das reações.

A ddp do ensaio da célula a 70 °C inicia-se em um potencial menor do que o potencial no ensaio a temperatura 25 °C, para as duas dimensões de partículas avaliadas. Assim, com o processo em temperaturas mais elevadas há uma diminuição na ddp da célula. No EDG com partículas de Fe sem moagem há um decaimento linear da DDP, enquanto que empregando o Fe moído um decaimento exponencial é observado. Podemos verificar que em termos de redução de potencial, o eletrodo de EDG contendo 5% de Fe sem processo de moagem apresentou melhor desempenho, tanto para temperatura de 25 °C como para 70 °C, enquanto que no eletrodo com catalisador Fe moído a concentração de 10% Fe foi a que apresentou maiores reduções nos valores de DDP, em ambas as temperaturas. Comparando os valores de DDP destes dois tipos de EDG modificados com Fe, nota-se que a DDP final obtida com o EDG contendo 10% Fe moído é 6,9% menor do que a DDP obtida com o EDG contendo 5% Fe sem moagem.

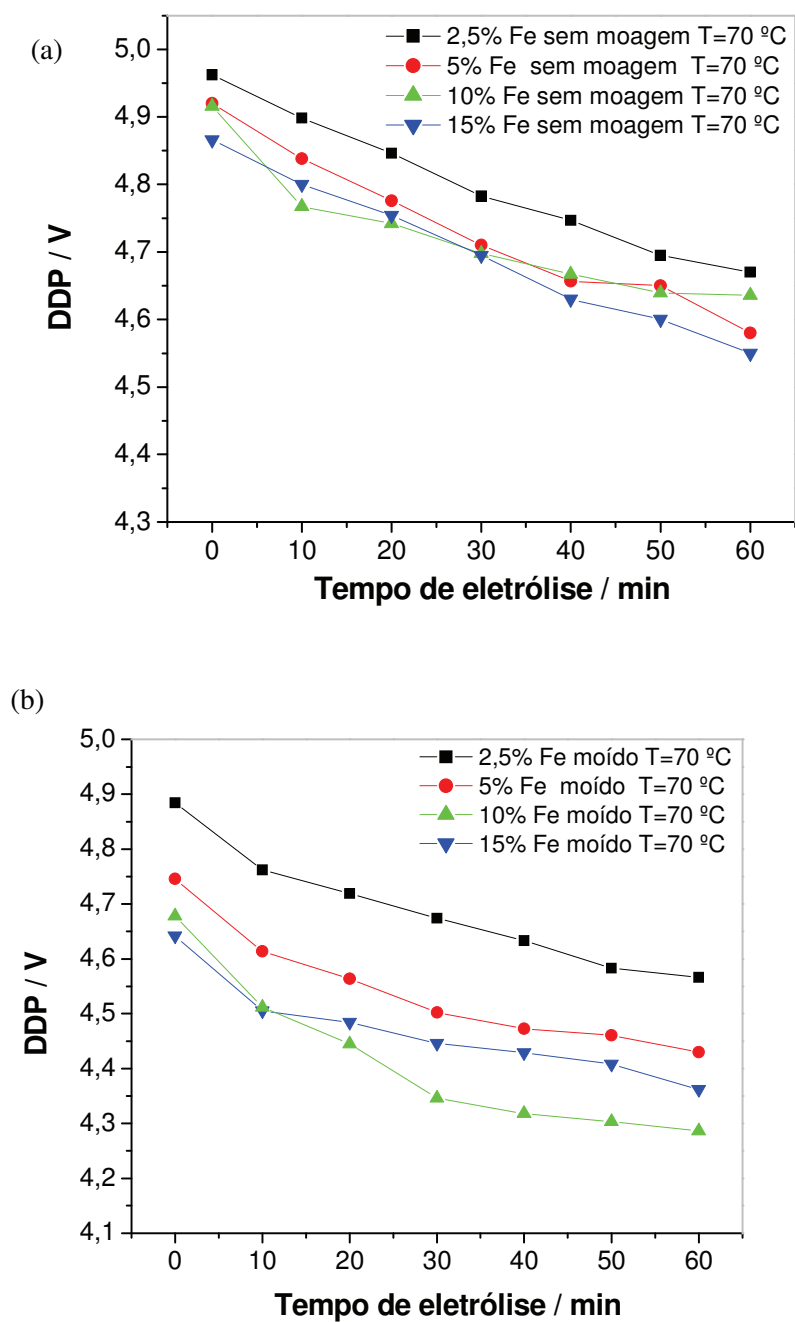


Figura 4.7 – Comportamento da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem, na temperatura de 70 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm².

4.3.2 Concentração de Cloro Eletrogerado no compartimento anódico.

A quantificação do cloro foi feita pelo monitoramento e determinação do cloro ativo, presente no anólito, e do cloro ativo, presente no anólito, e do cloro que reagiu no borbulhador de gás. Para isso empregou-se o método iodométrico, método analítico muito empregado na indústria cloro-soda, juntamente com a Equação (3.5).

4.3.2.1 Concentração de Cloro Ativo no Anólito na temperatura de 25 °C.

Na Figura 4.8 (a) e (b) são apresentadas as curvas das medidas de cloro ativo em tempo de 60 minutos de eletrólise, para os EDG modificados com Fe, em diferentes concentrações e dimensões de catalisador, obtidas a temperatura de 25 °C. A corrente utilizada em todos os ensaios de eletrólise foi de 710 mA/cm²

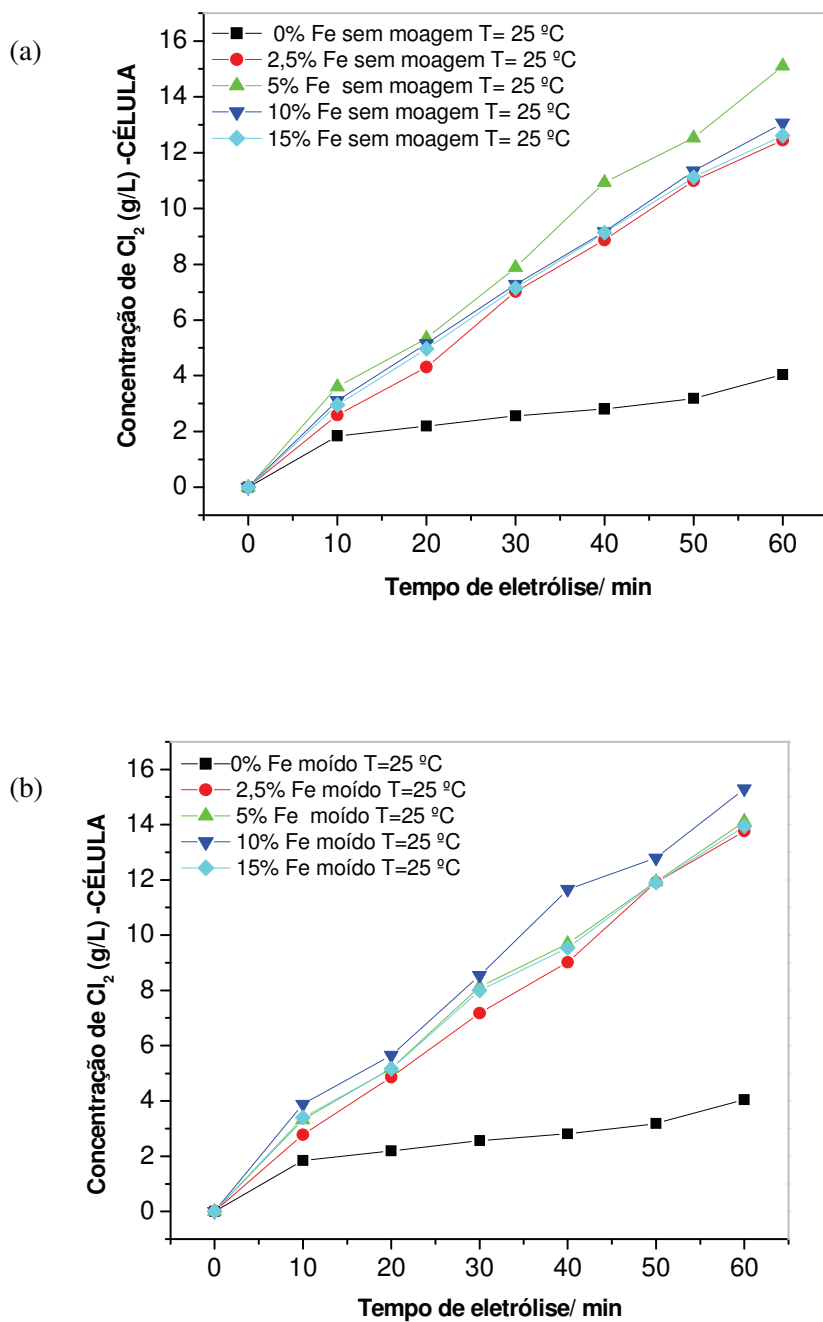


Figura 4.8 – Comportamento da concentração de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 25 °C e Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm².

Nos ensaios de eletrólise verificou-se que as curvas da concentração de cloro ativo são crescentes e os valores ao longo da eletrólise são muito próximos para os EDGs modificados com Fe, independentemente da dimensão das partículas de catalisador. Assim, as maiores concentrações de cloro foram obtidas com EDG a 5% de Fe sem moagem e com EDG com 10% de Fe moído, sendo que ambas as condições, as concentrações, após o tempo de 60 minutos de eletrólise, foi de 15 g/L. Verificou-se que a presença do catalisador Fe no EDG aumentou significativamente a concentração de cloro ativo na solução, caracterizando um aumento da atividade catalítica do EDG modificado com Fe.

4.3.2.2 Concentração de Cloro Ativo no Anólito na temperatura de 70 °C.

Na Figura 4.9 (a) e (b) são apresentadas as curvas das medidas de DDP em função do tempo de eletrólise para os EDG modificados com Fe, em diferentes concentrações e dimensões de catalisador, à temperatura de 70 °C.

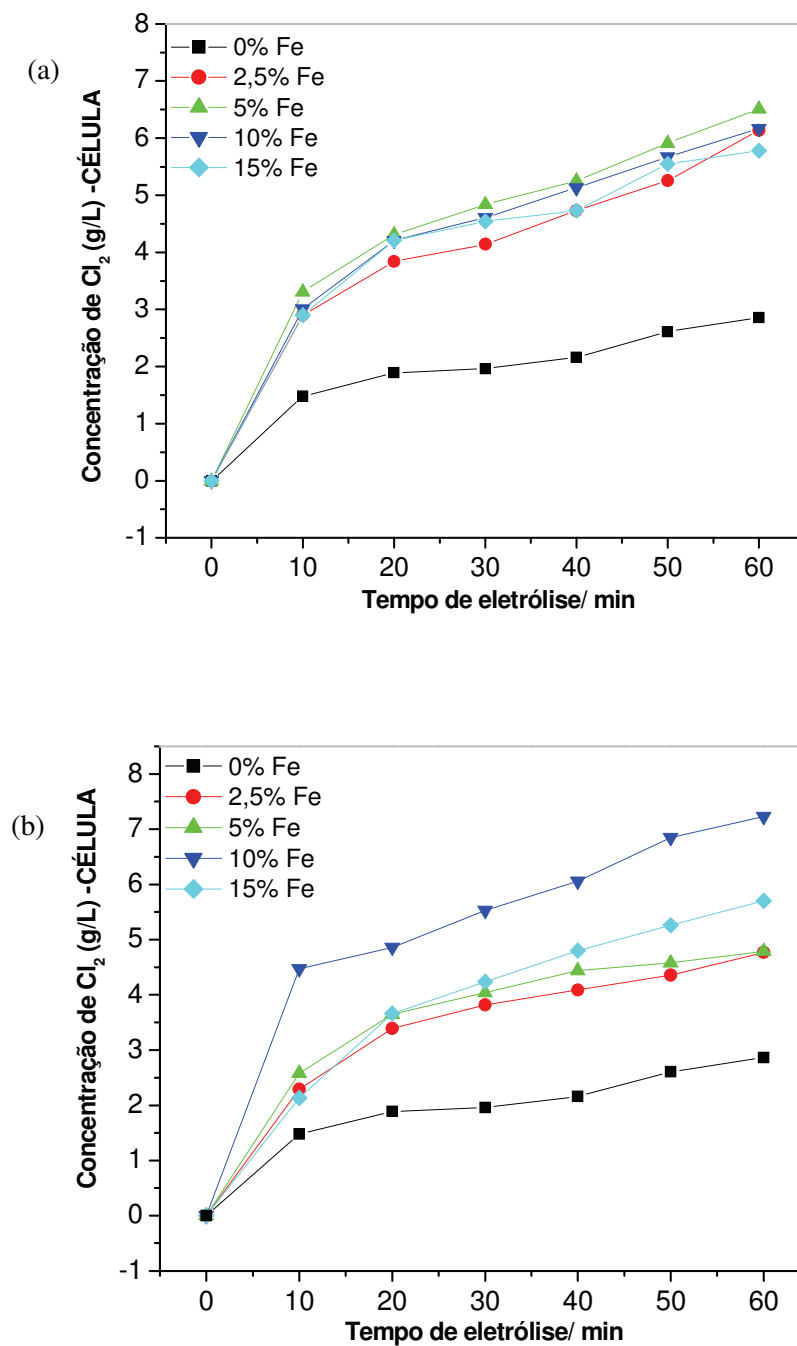


Figura 4.9 – Comportamento da concentração de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kg/cm².

Nos ensaios de eletrólise a determinação do cloro ativo verificou-se que em todos os eletrodos com % Fe (sem moagem) a concentração de cloro ficou bem próxima, já para os eletrodos com Fe (moído) uma pequena variação é observada conforme a porcentagem de Fe presente no eletrodo, porém o EDG com 10% Fe apresentou uma maior concentração de cloro no decorrer de toda a eletrólise, como observado na Figura 4.9 (b). A corrente utilizada em todos os ensaios de eletrólise foi de 710 mA/cm².

Para ambos os tamanhos de partículas de Fe estudado, verifica-se que um aumento exponencial da concentração de cloro até a obtenção de uma concentração constante ao longo do tempo. Este é um comportamento diferente do obtido a temperatura de 25 °C, como mostra a Figura 4.8. De modo geral, um aumento na concentração de cloro ativo é observado em relação ao EDG sem catalisador, sendo as maiores concentrações obtidas no valor de 6,5 g/L para o Fe 5% sem processo de moagem e de 7,5 g/L para o Fe 10% moído.

4.3.2.3 Medida do gás cloro no borbulhador na temperatura de 25 °C.

Nos ensaios de eletrólise quando a solução com o cloro combinado/ativo é saturada logo em seguida inicia-se a liberação do gás cloro. A quantificação do gás cloro liberado, é realizada pelo borbulhamento do gás na solução de KI a uma concentração de 360g/L. Esta solução fica armazenada dentro do lavador de gases conectado ao compartimento anódico da célula. Na presença do cloro, o iodeto é oxidado a iodo equivalente possibilitando quantificar o cloro a partir do iodo deslocado, conforme reação (4.1):

Reação que ocorre no lavador de gases:



Na Figura 4.10 são apresentados os gráficos (a) EDG com catalisador Fe sem o processo de moagem e (b) EDG com catalisador de Fe moído com as concentrações de gás cloro no borbulhador em função do tempo de eletrólise, utilizando o gás O₂ como gás reagente na temperatura de 25 °C.

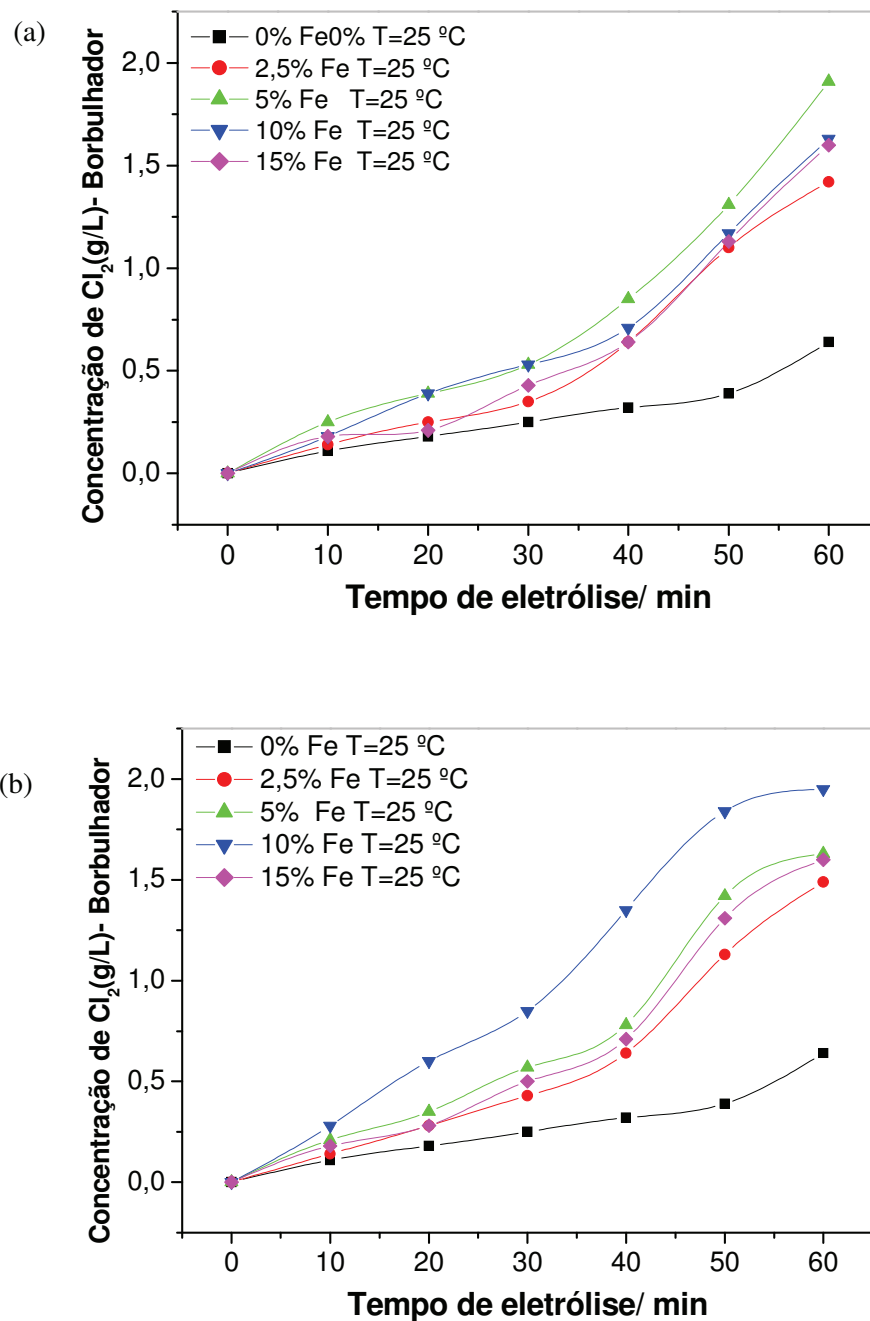
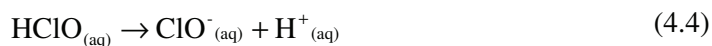
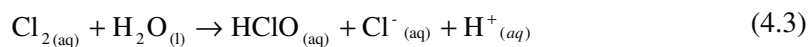


Figura 4.10 – Comportamento da concentração de cloro quantificado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de 25 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm².

Nos ensaios de eletrólise a determinação do cloro no lavador começa a partir de 10 minutos de eletrólise na temperatura de 25 °C. Sob temperatura de 25 °C, a reação (4.2) ocorre de forma mais lenta proporcionando reações no compartimento anódico de acordo com as reações (4.3) e (4.4):



4.3.2.4 Medida do gás cloro no borbulhador na temperatura de 70 °C.

Na Figura 4.11 são apresentados os gráficos (a) EDG com catalisador Fe sem o processo de moagem e (b) EDG com catalisador de Fe moído com as concentrações de gás cloro em função do tempo de eletrólise, utilizando o gás O₂ como gás reagente, na temperatura de 70 °C.

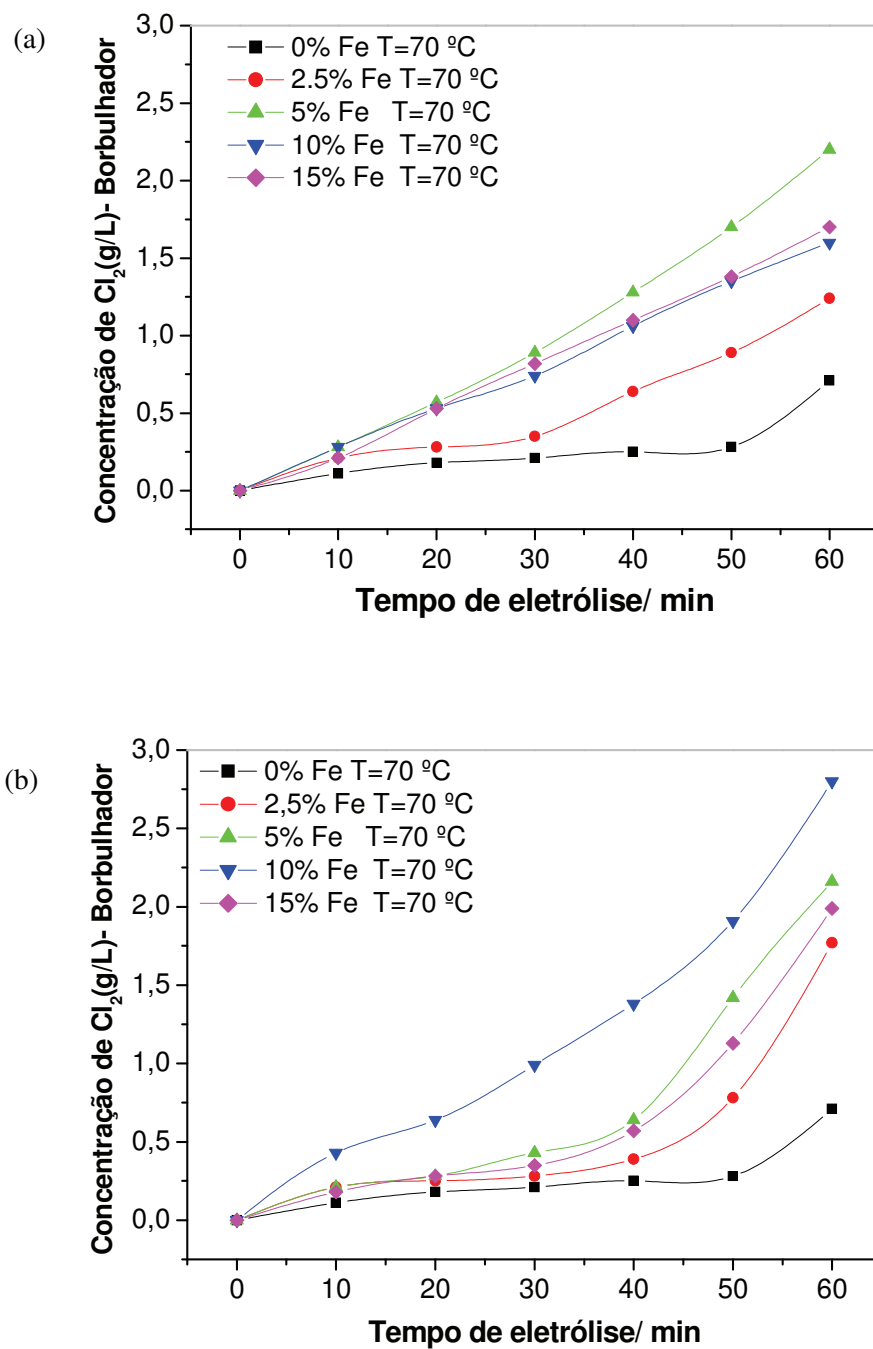


Figura 4.11 – Comportamento da concentração de cloro quantificado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. Temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pressão do gás oxigênio: $0,2\text{ Kg/cm}^2$.

4.3.3 Comparação dos valores de DDP e da concentração de Cloro eletrogerado nas condições otimizadas do EDG com Fe (sem moagem e moído) na temperatura de 70 °C.

Na Figura 4.12 no gráfico são apresentadas as melhores condições de desempenho do EDG com catalisador Fe empregando partículas, sem processo de moagem e moído na temperatura de 70 °C. Com o intuito de avaliar a eficiência da introdução do catalisador Fe no EDG e o comportamento dos EDG em relação do eletrodo convencional, utilizado na indústria de cloro-soda, são apresentados também os valores da DDP para as eletrólises empregando o EDG sem catalisador e o carbono pirolítico.

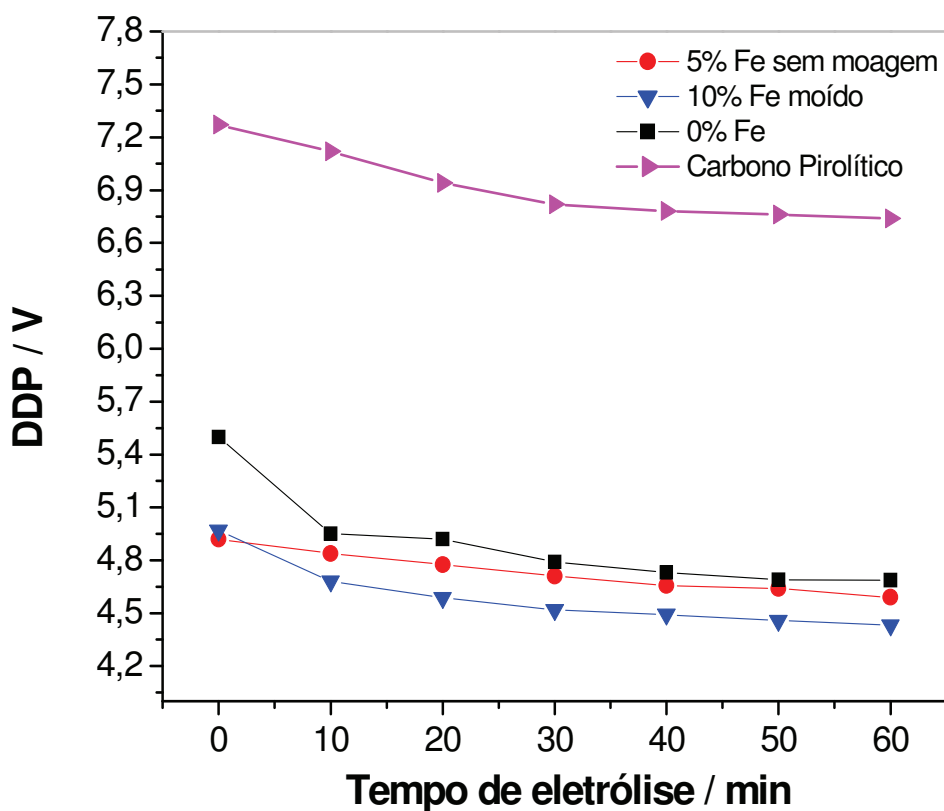


Figura 4.12 – Comparação dos valores da DDP em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe sem processo de moagem; submetido ao processo de moagem e o carbono pirolítico. Temperatura de 70 °C. Católito: NaOH 320g/L pH 12,8 e Anólito: NaCl 250 g/L pH 3,0. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm².

Como é possível notar, há uma diminuição significativa da diferença de potencial da célula ao substituir a reação de evolução de hidrogênio, pela reação de redução de oxigênio.

Comparando os valores de DDP (V), após 60 minutos de eletrólise, verifica-se que o carbono pirolítico atingiu um valor mínimo de DDP (V) de 6,7 V, enquanto que para os EDG esse valor variou de 4,6 a 4,4 V. Este fenômeno é em decorrência da presença de sítios ativos e não ativos; na estrutura porosa do EDG que promovem com maior eficiência na interação entre a solução e o gás reagente. Aumentando-se o tempo de eletrólise o EDG passa por um processo de ativação de tal modo que os sítios inativos tornam-se ativos, reduzindo ainda mais a DDP da célula.

Os EDG modificados com Fe apresentam valores de DDP inferiores ao EDG sem catalisador, sendo que a DDP obtida com o EDG contendo 10% Fe moído foi de 50,73% menor que a DDP resultante do uso do carbono pirolítico e 66% menor que do EDG sem partículas de Fe.

Observando o gráfico de DDP (V) pelo tempo de eletrólise temos uma diminuição do valor da DDP no EDG Fe 10% moído, já nos primeiros 10 minutos de operação, logo após obteve-se uma curva estável atingindo uma diferença de potencial de 4,25V. Esses resultados estão condizentes com os estudos voltamétricos e os ensaios de eletrólise, onde o EDG com 10% partículas de Fe moído apresentou o melhor desempenho catalítico em relação aos demais eletrodos estudados.

Na Figura 4.13 é apresentado o gráfico do comportamento do EDG com catalisador Fe submetido ao processo de moagem com diferentes concentrações e o carbono pirolítico, de gás cloro eletrogerado no borbulhador em função do tempo de eletrólise, utilizando o gás O_2 como gás reagente, na temperatura de 70 °C.

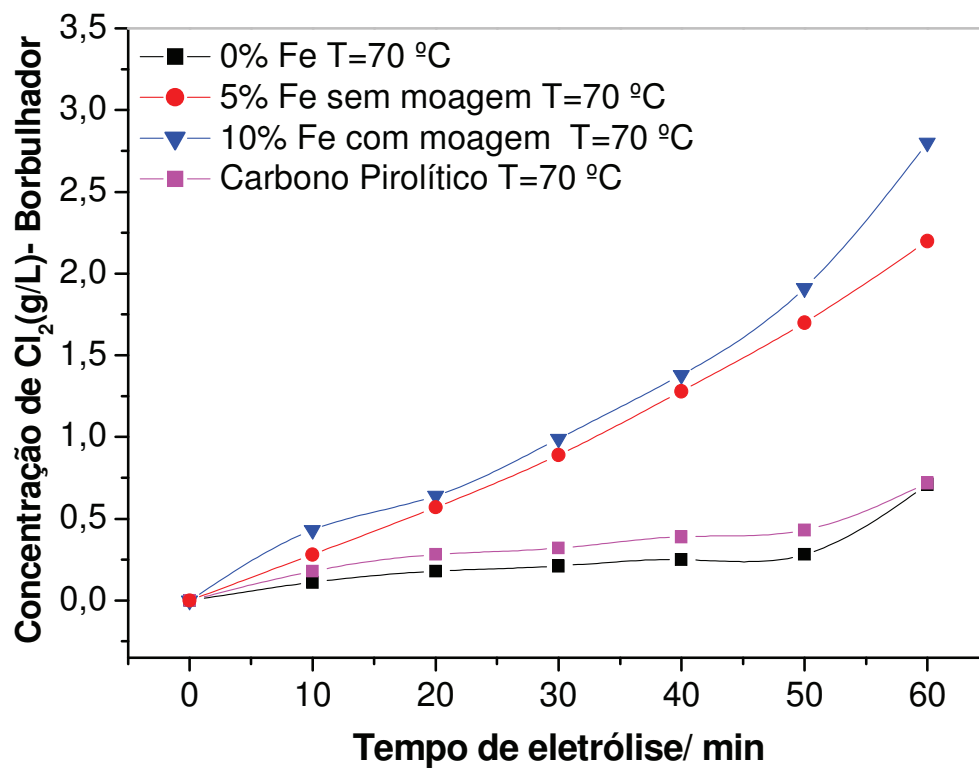


Figura 4.13- Comparação do comportamento da concentração de cloro eletrogerado no borbulhador em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe submetidas ao processo de moagem e o carbono pirolítico. Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio 0,2 Kgf/cm².

Nos ensaios de eletrólise na temperatura de 70 °C todos os eletrodos geraram gás cloro a partir de 10 minutos de eletrólise. Isso ocorre devido ao aumento da velocidade da reação (4.2) em função do aumento da temperatura.

A Figura 4.14 ilustra a comparação da concentração de cloro ativo na célula em função do tempo de eletrólise (min), para o EDG modificado com catalisador Fe, submetido ao processo de moagem e o carbono pirolítico. Conforme o esperado, observou-se um aumento nos valores da concentração de cloro ativo na célula, no EDG com a presença do catalisador Fe.

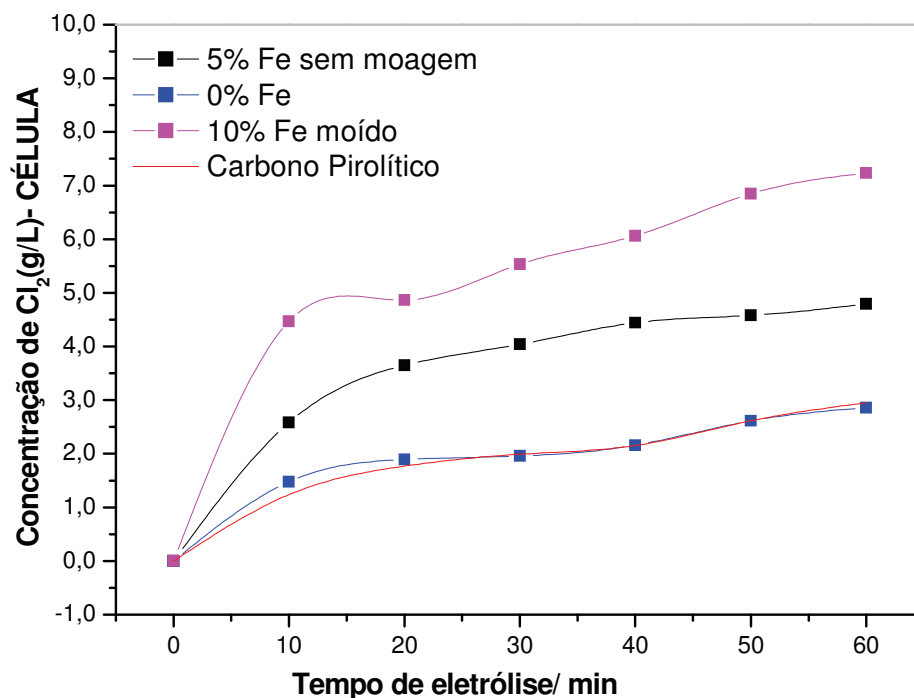


Figura 4.14 - Comportamento das curvas das medidas de cloro ativo em função do tempo de eletrólise para EDG modificado com diferentes concentrações de partículas de Fe (a) sem processo de moagem e (b) submetidas ao processo de moagem. O gás utilizado para as medidas foi o O_2 . Temperatura de 70 °C. Pressão do gás oxigênio: 0,2 Kgf/cm².

Como pôde ser observado, concluiu-se que o EDG com a presença do catalisador Fe apresentou um aumento na concentração de cloro ativo. Embora a diferença entre o EDG com catalisador Fe e carbono pirolítico, verificou-se que para o EDG sem catalisador e o carbono pirolítico os valores das concentrações de cloro para ambos foi semelhante durante o tempo de ensaio.

Para avaliar a geração de cloro e DDP da célula eletrolítica foram realizados ensaios de eletrólise nas duas melhores condições voltamétricas: 5% Fe com maior granulometria e 10% Fe com menor granulometria. Estes resultados foram comparados com o EDG sem catalisador, como mostra a Figura 4.14 e Tabela 4.15.

Tabela 4.15- Tabela com os valores dos resultados da concentração de cloro ativo e gás cloro no borbulhador.

	Eletrodo	T [°C]	Cl ₂ [gL ⁻¹] ativo	Cl ₂ [gL ⁻¹] eletrogerado
	0% Fe	70	2,9	0,7
Sem moagem	5% Fe	70	4,8	2,2
Com moagem	10% Fe	70	7,4	2,8

Com a introdução do catalisador Fe no EDG, a concentração de cloro ativo na solução dobrou, enquanto que a quantidade de gás cloro gerado aumentou 3,25 vezes. Um desempenho melhor foi observado para o EDG com 10% Fe com menor granulometria.

Segundo trabalho realizado por Moussallem e colaboradores (MOUSSALLEM et al., 2008) numa célula piloto empregando eletrodos de carbono com catalisadores de Ag e Pt, os eletrodos contendo uma massa de 3 mg Ag /cm² na camada catalítica apresentou uma geração de cloro de 0,104 g/L no compartimento anódico sob uma DDP de 2,05V, na temperatura de 85°C, durante 60 minutos de eletrólise. Após 60-70 horas de ensaio totalizou uma concentração de cloro de 175 g/L. O eletrodo com uma massa de Pt de 0,56 mg/cm² na camada catalítica, apresentou atividade catalítica semelhante ao eletrodo catalisado com Ag, independentemente da quantidade de massa de catalisador na camada catalítica.

5 CONSUMO ENERGÉTICO

A experiência internacional mostra que a grande maioria dos países industrializados já vem adotando políticas que visam melhorar a eficiência energética de suas instalações industriais. Como exemplo, o Japão que, através da integração de políticas tecnológicas, energéticas e ambientais, atingiu um dos consumos energéticos mais baixos entre os países da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) (REIS et al, 2005). Assim, são essenciais políticas públicas adequadas à realidade, onde os obstáculos técnicos, econômicos e sociais devem ser levados em consideração para que melhores resultados sejam atingidos. No entanto, em muitos casos, a redução no consumo de energia pode resultar da reestruturação de um processo de produção. Sendo assim, com o objetivo de alcançar melhores resultados no segmento energético, quanto ao uso da energia elétrica, ressalta-se a importância da caracterização de seu uso e uma análise mais detalhada das principais grandezas relativas à energia elétrica nas instalações industriais, destacando as melhores práticas que levem ao uso eficiente desse insumo (LEITE et al, 2010). O objetivo desse estudo é caracterizar o uso da energia elétrica e avaliar as perspectivas de ganhos no consumo energético no eletrodo modificado com catalisador Ferro. Um dos principais métodos para a avaliação do desempenho energético consiste na comparação de dados entre a quantidade de energia final que é consumida nos diferentes tipos de processo, e a energia útil efetivamente consumida (GELLER, 2003).

Consumo de energia no tempo de 60 minutos:

O consumo energético é calculado, segundo a Equação (5.1):

$$CE = \frac{UQ}{\Delta m} \quad (5.1)$$

onde U é a diferença de potencial da célula medido durante ensaio (V), Q é a quantidade de carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo (A s), Δm é a massa de cloro produzida e CE é o consumo energético específico em $\text{kWh kg}^{-1}\text{Cl}_2$.

A partir da Equação (5.1) obteve-se os seguintes valores do consumo energético, o EDG com 0% de partículas de Fe apresentou um valor de 29,40 kWh/Kg Cl_2 , o EDG com 5% de partículas de Fe com valor de 14,65 kWh/Kg Cl_2 , o EDG com 10% de partículas de Fe submetidas ao processo de moagem com valor de 9,62 kWh/Kg Cl_2 e para o Carbono Pirolítico obteve-se um valor de 39,83 kWh/Kg Cl_2 .

Comparando os valores de consumo energético do Carbono em relação ao EDG com 10% Fe com processo de moagem, verificou-se uma redução no gasto energético de aproximadamente 75% em relação ao EDG com 10% Fe moído.

6 CONCLUSÕES

A introdução do catalisador Ferro no EDG, independentemente do tamanho das partículas não alterou a permeabilidade do eletrodo mantendo uma constante de permeabilidade, em torno de $8,57 \times 10^{-4}$.

O emprego do EDG como cátodo no processo de geração de cloro demonstrou que a reação de redução do oxigênio é uma alternativa viável para esse processo, possibilitando uma economia significativa no consumo energético do processo cloro-soda.

Com a introdução do catalisador Fe verificou-se uma diminuição no valor da DDP da célula e um aumento da quantidade de cloro produzido.

As eletrólises sob temperatura de 70 °C, empregando o catalisador Fe, em diferentes granulometrias, mostrou ser mais eficiente que o processo a temperatura de 25 °C.

Para dimensões maiores de catalisador, a adição de 5% de Fe foi à melhor condição, com uma geração de cloro em torno de 7,0 g/L e o valor da DDP de 4,6 V, sob temperatura de 70 °C.

Para o catalisador Fe submetido ao processo de moagem, um melhor desempenho foi obtido para a adição de 10% Fe ao EDG, sob temperatura de 70 °C, com uma geração de cloro em torno de 10,20 g/L e DDP de 4,3 V.

Independente da temperatura empregada, o efeito da moagem contribuiu para uma maior geração de cloro e redução da DDP da célula.

A melhor condição de trabalho com maior redução do consumo de energia e maior geração de cloro foi o EDG modificado com 10% Fe (moído). Para uma produção de 1 kg de gás cloro utilizando-se o grafite pirolítico consome-se 39,83 kWh/kg.Cl₂ enquanto que empregando o EDG 10% Fe o consumo é de 9,62 kWh/kg.Cl₂, resultando em uma redução de 75% do consumo energético.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade aos estudos aqui desenvolvidos, cujos resultados foram de grande relevância para a comunidade científica e empresarial, sugere-se os seguintes estudos:

- Realização de testes com EDG confeccionados com duas camadas, uma camada difusiva, de maior espessura e resistência mecânica, e outra catalítica, de menor espessura e maior reatividade;
- Avaliação do tempo de vida do EDG; e
- Avaliação de diferentes métodos de introdução do catalisador na massa precursora ou na camada catalítica, no caso de EDG confeccionados com dupla camada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUM- **Associação Brasileira da Indústria Química**. Anuário da Indústria Química Brasileira, 2010.

ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 563-576, 2002.

ANTOLINI, E. PASSOS; TICIANELLI R. Eletrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum- vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Eletrochimica Acta**, v.48, p.263-270, 2002.

AOKI, K.; CHEN, H.; CHEN, J. Catalytic generation of chlorine with slight overpotential by micellar ferrocene. **Electrochemistry Communications**, v.9, p.2304-2307, 2007.

BERGER, C. Fuel Cells. In:_____. **Handbook of Fuel Cells Technology**; Prentice- Hall. 1968, v.607.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Disponível em:

http://www.bndes.gov.br/setor_clorosoda, acesso em: 10/12/2010.

BREGOLI, L.J.; KUNZ, H.R. The effect of thickness on the performance of molten carbonate fuel cell cathodes. **Journal of Electrochemical Society**, v.129, p.2711-2715, 1982.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Eletroquímica Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press Inc., New York, 1993; Livraria Almedina, Coimbra; p.364-368, 1996.

BRILLAS, E., MUR, E. CASADO, J. Catalytic (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode, **Journal of Electrochemistry**, v.149, p.143-146, 1996.

BRILLAS, E, SALUEDA, R., CASADO, J. Casado. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode, **Journal of Electrochemistry**, v.144, 1997.

CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation, **Journal of Power Sources**, v.156, p. 300-305, 2006.

DIAS, A.C.; PEREIRA, M.J.; BRANDÃO, L.; ARAÚJO, P.; MENDES, A. Characterization of the chlor-alkali membrane process by EIS. **Journal of the Electrochemical Society**, v.157, p.75-81, 2010.

ELECTROCHEM. Disponível em: <http://www.fuelcell.com>, acesso em: 02/12/2010.

EVDOKIMOV, S.V. Kinetics of the sodium chlorate formation in electrolysis of chloride solutions with use of dimensionally stable anodes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.37, p.786-791, 2001.

FIGUEIREDO, RAUL S. **Emprego de cátodos de difusão de oxigênio na eletrólise da salmoura para produção de cloro**. 2009. 73 p. Dissertação (mestrado)- Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FURUYA, N.; AIKAWA, H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells. **Electrochimica Acta**, v.45, 2000.

FURUYA, N.; YAMASAKI, T.; SHIBATA, M. High performance Ru-Pd catalysts for CO₂ reduction at gas-diffusion electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.431, p.39-41, 1997.

GAWDZIIK, A; GAIDA, S.; YURCHUK, N. M.; SOFRONKOV, N. High-performance Gas Diffusion Electrode. **Journal of Applied Chemistry**, v.74, p.1064-1065, 2001.

GELLER, H. S. **Revolução Energética: Políticas de um futuro sustentável**. Relume Dumara, 2003.

GENIÈS, L. FAURE, R., DURAND, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.44, p.1317-1327, 1997.

HACKER, V., WALLNOFER, E., BAUMGARTNER, W., SCHAFFER, T., BESENHARD, J.O., SCHROTTNER, H., SCHMIED, M. Carbon nanofiber-based active layers for fuel cell cathodes – preparation and characterization. **Electrochemistry Communications**, v.7, p.377-382, 2005.

HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe (II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v.146, p.2983 – 2989, 1999.

HINE, F. **Handbook of Chlor-Alkali Technology**, Springer, New York, 2004.

HINE, F. Electrochemical engineering In: _____. **Electrode Processes: environmental issues**. New York, 1985, p.465-474, v.44.

HINE, F., YASUDA, M., YOSHIDA, T. Studies on the oxide-coated metal anodes for chlor-alkali cells. **Journal of Electrochemical Society**, v.124, p.500-505, 1977.

HOOGERS, G. Portable Applications, In: _____. **Fuel Cell Technology Handbook**. New York, 2003, p.1-13, v.1.

ICHINOSE, O., KAWAGUCHI, M., FURUYA, N. Effect of silver catalyst on the activity and mechanism of a gas diffusion type oxygen cathode for chlor-alkali electrolysis. **Journal Applied Electrochemistry** 34: 55-59. 2004.

JALALI, A.A.; MOHAMMADI, F.; ASHRAFIZADEH, S.N. Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell. **Science Direct**, v.237, p.126-139, 2009.

JOUDAKI E., FARZAMI F., MAHDAVI V., HASHEMIL S., **Journal of Chemical Engineering Technology** 33: 1525-1530. 2010.

JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3891-3900, 2004.

KAVEH, S.N.; MOHAMMADI, F.; ASHRAFIZADEH, S.N. Prediction of cell voltage and current efficiency in a lab scale chlor-alkali membrane cell based on support vector machines. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, p.161-172, 2009.

KIBRIA, M.F.; MRIDHA, M.S.; KHAN, A.H. Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction. **Journal Hydrogen Energy**, v.20, p.435-440, 1995.

KIROS,Y.; SCHWARTZ, S. Macro cycles on high surface area carbons for the reduction of oxygen in alkaline fuel cells. **Electrochemical Society**, Suecia v.36, p.547-555, 1999.

KIROS,Y.; PIRJAMALI, M.; BURSELL, M. Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.3346-3350, 2006.

LEE, H.K.; SHIM, J.P.; SHIM, M.J.; KIM, S.W.; LEE, J.S. Oxygen reduction behavior with silver alloy catalyst in alkaline media. **Materials Chemistry and Physics**, v.45, p. 238-242, 1995.

LEITE, A. A. F. et al. **Oportunidades de Eficiência Energética para a Indústria: relatório setorial: ferros-ligas**. Brasília – DF: CNI, 2010. 46 p.

LIPP, L., GOTTESFELD, S., CHLISTUNOFF, J. Peroxide formation in a zero-gap chlor-alkali cell with an oxygen-depolarized cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p.1015-1024, 2005.

LOPES, M. D. **A importância das inovações tecnológicas e a indústria de cloro-soda**. Getiq, São Paulo, 2003.

MIN, M., CHO, J., CHO, K., KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v.45, p. 4211-4217, 2000.

MORIMOTO, T.; SUZUKI, K.; MATSUBARA, T.; YOSHIDA, N. Oxygen reduction electrode in brine electrolysis. **Electrochimica Acta** 45: 4257-4262, 2000.

MOUSSALLEM, I., JORISSEN, J., KUNZ, U., PINNOW, S., TUREK, T. Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects. **Reviews in Applied Electrochemistry**, v.66: p.1177-1194, 2008.

MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; TICIANELLI, E.A.; MCBREEN, J.; GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N.; GIALLOMBARDO, J.R.; DE CASTRO, E.S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMoalloy catalyst. **Electrochemistry Solid-State**, v.2, p.12-15, 1999.

NABAE, Y.; YAMANAKA, I.; OTSUKA, K. Electro-catalysis of the Cu/carbon cathode for the reduction of O₂ during fuel-cell reactions. **Applied Catalysis A. General**, v.280, p.149-155, 2005.

OKAJIMA, K., NABEKURA, K., KONDOH, T., MASAO, S. Degradation Evaluation of Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen- Depolarization in chlor-alkali Membrane Cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, p.117-120, 2005.

PASEKA, I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: the internal stress and the activities of electrodes. **Electrochimica Acta**, v.53, p.4537-4543, 2008.

PINHEIRO, A.L.N.; OLIVEIRA, A.; DE SOUZA, E.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALES, E.R. **Fuel Cell Seminar**, v.6, p.63-67, 2000.

PRASAD, S. Studies on Hall-Heroult Aluminium Electrowinning Process, J.Braz., **Chemical Society Reviews**, v.11, p.245-251, 2000.

REIS, L. B. et al. **Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável**. Barueiri, SP: Manole, 2005. 415p.

SIRACUSANO, S.; DENARO, T.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A.S.; URGEGHE, C.; FEDERICO, F. Degradation of oxygen-depolarized Ag-based gas diffusion electrodes for chlor-alkali cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p. 929-932, 2003.

SUGIYAMA, M.; SAIKI, .K.; SAKATA, A.; AIKAWA, H.; FURUYA, N. Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 929-932, 2003.

SCONCE, J.S. Chlorine – **Its Manufacture, Properties and Uses**, New York, 1962.

SHEREVER, R.N.; BRINK, J.; JOSEPH, A. **Indústria de processos Químicos**, 4ª edição, Mc GrawHill, New York, 1997.

TICIANELLI, E.A.; GONZALES, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. São Paulo, Edusp, p.189-217, 1998.

TICIANELLI, E.A.; BERRY, J.G.; SRINIVASAN, S. Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel-cells with low platinum loading on morphological- characteristics of the electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.21, p.597-606, 1991.

VIELSTICH, W. **Fuel Cells- Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy**.; Verlag Chemistry, 1997.

WALSH, F. A., First Course in **Electrochemical Engineering**, The Electrochemical Consultancy Ed., Chichester, 1993, p.381.

WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v.42, p.3251-3272, 2004.

WAGNER, N., SCHULZE, M., GULZOW, E. Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.127, p. 264-272, 2004.

YOKOO, M., TABATA, Y., YOSHIDA, Y., HAYASHI, K., NOZAKI, K., NOZAWA, K., ARAI, H. Restoration of solid oxide fuel cell stacks after failure of partial cells. **Journal of Power Sources**, v.190, p.252-257, 2009.

ZEKERYA, D.; ULUBAY, S.; GELMEZ, B.; ERTAS, F.N. Electrocatalytic Reduction of oxygen on a Pd Ad-layer modified Au electrode in alkaline solution. **Chemistry Society**, v.132, p.127-132, 2009.