

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR *Raul Sebastião*  
*Figueiredo* ..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *18 / 02 / 2009*

.....*C. Rodrigues*.....  
ORIENTADOR

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

**Emprego de Catodos de Difusão de  
Oxigênio na Eletrólise da Salmoura para a  
Produção de Cloro**

Autor: Raul Sebastião Figueiredo

Orientador: Christiane de Arruda Rodrigues

Co-orientador: Rodnei Bertazzoli

41 / 2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

# **Emprego de Catodos de Difusão de Oxigênio na Eletrólise da Salmoura para a Produção de Cloro**

Autor: Raul Sebastião Figueiredo

Orientador: Christiane de Arruda Rodrigues

Co-orientador: Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e processos de fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009

S.P. – Brasil

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

F469e Figueiredo, Raul Sebastião  
Emprego de cátodos de difusão de oxigênio na  
eletrólise da salmoura para a produção de cloro: emprego  
de cátodos de difusão de oxigênio na eletrólise da  
salmoura para a produção de cloro / Raul Sebastião  
Figueiredo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Christiane de Arruda Rodrigues,  
Rodnei Bertazzoli.

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

1. Eletrodos . 2. Cloro. 3. Oxigênio. I. Rodrigues,  
Christiane de Arruda . II. Bertazzoli, Rodnei. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Employment of cathodes of diffusion of oxygen in eletrotrólise  
of brine to produce chlorine: employment of cathodes of  
diffusion of oxygen in eletrotrólise of brine to produce chlorine

Palavras-chave em Inglês: Electrodes , Chlorine , Oxygen

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Mauro Coelho dos Santos, Edson Tomaz

Data da defesa: 18/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

**Emprego de Catodos de Difusão de Oxigênio na  
Eletrólise da Salmoura para a  
Produção de Cloro**

Autor: Raul Sebastião Figueiredo

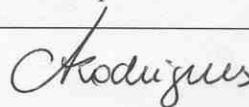
Orientador: Christiane de Arruda Rodrigues

Co-orientador: Rodnei Bertazzoli

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

---

**Prof. Dr. Christiane de Arruda Rodrigues**



Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

---

**Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos**

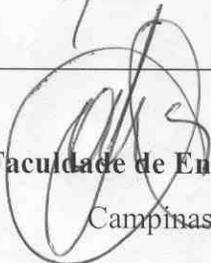
Universidade Federal ABC



---

**Prof. Dr. Edson Tomaz**

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química



Campinas, 18 de fevereiro de 2009

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Engenharia Eletroquímica – FEM pela ajuda e bom convívio. Em especial a profa Dra Christiane de Arruda Rodrigues pela orientação, apoio e incentivo e ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela Co-orientação, discussão, apoio e incentivo.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu pai e minha mãe, minha noiva, minha sogra e meu sogro e minha cunhada, e a Carla que deu o empurrãozinho para que eu pudesse estar aqui agora.

E a Deus.

## Resumo

*FIGUEIREDO, Raul Sebastião, Emprego de catodos de difusão de oxigênio na eletrólise da salmoura para a produção de cloro, Campinas; Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 74 p. Dissertação ( Mestrado)*

Neste trabalho investiga-se o desempenho de eletrodos de difusão gasosa modificado com partículas de Cu, para a redução do oxigênio no processo de produção de cloro durante a eletrólise da salmoura.

Para a realização dos experimentos voltamétricos foi inicialmente estudada, a reação anódica relativa à oxidação do íon cloreto. Utilizada uma célula de compartimento único, com anodo do tipo DSA com área de  $1,5 \text{ cm}^2$ , contra eletrodo de EDG e eletrodo de referência de calomelano saturado (solução de KCl saturada) em solução de  $\text{NaClO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para a identificação do potencial de desprendimento do oxigênio. Posteriormente adicionou-se 20g/L de NaCl à solução de  $\text{NaClO}_4$  para observar o potencial de desprendimento do gás cloro na superfície do DSA. Nesses ensaios duas temperaturas foram analisadas:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na preparação dos catodos de difusão de oxigênio, foi usada uma massa precursora, composta pelo pigmento carbonoso Printex e suspensão de pó de PTFE. O catalisador introduzido foi o Cu metálico na forma de pó. O Cu foi introduzido na massa precursora utilizando diferentes métodos, na proporção de 10% m/m. Para que fosse possível chegar na porcentagem ótima de catalisador, estudos foram realizados com diferentes porcentagens de Cu (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) sendo que a melhor foi de 10% m/m. Após as massas terem sido preparadas, os eletrodos de difusão gasosa foram sinterizados.

Para a sinterização dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) foi pesada 0,2 g da massa precursora e colocada no molde. O molde foi aquecido a uma temperatura de 340 °C para a sinterização do eletrodo, sob pressão de 146 kgf/cm<sup>2</sup>, durante 2 horas. Após a sinterização, os eletrodos foram submetidos a ensaios de permeabilidade.

Em etapa subsequente, os eletrodos de difusão gasosa foram usados nos estudos voltamétricos tendo sido submetidos a varreduras lineares de potencial de 0 a -2 V vs. ECS. Para analisar a reação de redução do oxigênio no EDG, a solução de trabalho foi 320g/L de NaOH pH 13,6.

A seguir, foram realizados ensaios de eletrólise a corrente constante usando o EDG ou grafite pirolítico como catodos e o DSA como anodo. Nestes ensaios, utilizou-se uma célula com dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica Nafion<sup>®</sup> N242. Cada compartimento possuía um volume de 40 ml. Os eletrodos tinham área de 3,14 cm<sup>2</sup>. O anólito foi uma solução de 250 g/L NaCl com pH 3 ajustado com HCl concentrado e o católito 320 g/L NaOH. Durante as eletrólises o cloro dissolvido na forma de hipoclorito e o gás cloro foram quantificados por meio de iodometria.

Nos ensaios de voltametria linear o eletrodo que obteve um melhor desempenho, foi o EDG modificado com 10 % Cu tendo mostrado uma redução de 1.95 V na diferença de potencial da célula quando comparado ao carbono pirolítico. Já com temperatura de 70°C o potencial diminuiu cerca de 1.2 V.

Palavras chaves: eletrodo de difusão gasosa, eletrodo despolarizado de oxigênio, produção de cloro, redução de oxigênio.

## Abstract

*FIGUEIREDO, Raul Sebastian, Employment of cathode diffusion of oxygen in the electrolysis of brine to produce chlorine, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2009. 74 p. Dissertação (Mestrado)*

This work is investigating the performance of electrodes modified with gaseous diffusion of particles of Cu, for reduction of oxygen in the production of chlorine during the electrolysis of brine.

Initially, the reaction was studied on the anodic oxidation of chloride ion. Using a single cell compartment, with the type DSA anode with an area of  $1.5 \text{ cm}^2$  as work of reference and the calomel electrode in KCl solution saturated cyclic voltammeteries were performed using the  $\text{NaClO}_4$  solution of  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  for identifying the potential for evolution of oxygen. By adding  $20 \text{ g / L}$  of  $\text{NaCl}$  in the solution of  $\text{NaClO}_4$  to see the potential for evolution of chlorine gas on the surface of the DSA. In these two tests were analyzed temperature:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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 the form of Cu metal powder. The Cu was introduced in the mass precursor using different methods, the proportion of  $10\% \text{ m / m}$ . What could be reached in the great percentage of catalyst,

studies were made with different percentages of Cu (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) and the best was 10% m / m. After the bodies were prepared, the electrodes of gaseous diffusion were synthesized.

For the sintering of the electrodes of gaseous diffusion (GDS) 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 kgf/cm<sup>2</sup> for 2 hours. After sintering, the electrodes were being tested for permeability.

In subsequent stage, the electrodes of gaseous diffusion were used in voltammetric studies and submitted to linear potential sweeps from 0 to -2V vs. ECS. To examine the reactions of reduction of oxygen in the GDS, the solution of work was 320g / L NaOH pH 13.6.

Then, tests were performed using constant current electrolysis to the GDS or pyrolytic graphite as cathode and DSA as anode. In these tests, using a cell with two compartments, separated by a membrane cationic Nafion N242. Each compartment has a volume of 40mL. The electrodes were area of 3.14 cm<sup>2</sup>. The anolyte was a solution of 250g / L NaCl at pH 3 adjusted with concentrated HCl and the catholyte was a solution of 320g / L NaOH. During the electrolyses the chlorine dissolved in the form of hypochlorite and chlorine gas were quantified by iodometry titration.

The electrode that had a better performance as a cathode, the GDS was modified with 10% Cu having shown a reduction of 1.95 V difference in potential in the cell when compared to pyrolytic carbon. Already with a temperature of 70 °C decreased the potential 1.2 V.

Key words: electrode of the gas diffusion, electrode depolarized oxygen, chlorine production, reduction of oxygen.

# Índice

Lista de Figuras ..... xi

Nomenclatura .....xvi

## Capítulo 1

1.Introdução..... 4

1.1 Célula de mercúrio .....4

1.2 Célula de Diafragma .....6

1.3 Células de Membrana .....9

1.4. Eletrodo de difusão gasosa (EDG)..... 11

1.5 Objetivo do trabalho.....12

## Capítulo 2

2.Revisão Bibliográfica.....14

2.1Introdução.....14

2.2. Os eletrodo de difusão gasosa (EDG).....15

2.3. Redução catódica do oxigênio.....17

2.4. Aplicação dos EDGs.....19

2.5. Aplicação dos EDGS como contra-eletrodo da reação de evolução do cloro .....	20
--------------------------------------------------------------------------------------	----

### **Capítulo 3**

3. Matérias e Métodos.....	23
3.1 Preparo da Massa printex .....	23
3.2 Preparo da Massa printex com catalisador Cobre em pó.....	23
3.3 Preparo do EDG.....	24
3.3.1 Análise da distribuição do catalisador Cu no EDG por MEV.....	25
3.4 Estudos de permeabilidade dos eletrodos.....	27
3.5 Ensaios voltamétricos em escala de bancada.....	28
3.6 Eletrólise em escala de bancada.....	30
3.7 Método iodométrico.....	32

### **Capítulo 4**

4 Resultados e Discussões.....	33
4.1 Estudos de permeabilidade.....	33
4.2 Experimentos voltamétricos.....	37

4.2.1 Estudo das Reações Anódicas do Processo Cloro-soda.....	37
4.2.2 Estudos da reação de redução nos EDG.....	48
4.3 Eletrólise em escala de bancada.....	56
4.3.1 Eletrólise em escala de bancada na temperatura 25 °C.....	56
4.3.2 Eletrólise em escala de bancada na temperatura 70 °C.....	61

## Capítulo 5

5. Conclusões .....	66
5.2 Sugestões.....	67
5.2 Referências Bibliográficas.....	68

## Listas de Figuras

Figura 1.1. Esquema da célula de amálgama de mercúrio e do circuito de recuperação do mercúrio [52].....	4
Figura 1.2 Vista do corredor central de uma casa de células mostrando os vasos cilíndricos onde ocorre a desamalgamação para produção de soda cáustica e hidrogênio.....	5
Figura 1.3. (a) Princípio de funcionamento da célula de diafragma; (b) diafragma permeável depositado sobre o cátodo.....	7
Figura 1.4. Princípio de funcionamento da célula de membrana para produção de cloro e soda [52].....	9
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa [10].....	16
Figura 3.1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG segundo o método 1: (a) superfície inferior, (b) superfície superior da amostra e (c) análise de EDS do eletrodo.....	25
Figura 3.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG segundo os métodos (a) 2 e (b) 3. (c) Análise de EDS do eletrodo preparado pelo método.....	26
Figura 3.3 – Equipamento empregado para medir a permeabilidade dos EDG, composto por: 1-Escoamento da bolha do tensoativo 2- Tubo metálico onde o EDG é inserido.....	27
Figura 3.4 Desenho da célula de compartimento único utilizado para análises voltamétricas. (A) Eletrodo de difusão gasosa (EDG), (B) Câmara de gás, (C) compartimento para colocar os eletrodos ( referência e contra-eletrodo) e a solução.....	29
Figura 3.5 Aparato experimental utilizado nas eletrólises. 1- fonte de alimentação, 2 e 3- multímetros, 4- manômetro, 5- célula eletroquímica, 6 - lavador de gás e 7- fluxímetro.....	28

Figura 4.1. Comparação da permeabilidade dos EDGs, sem e com diferentes concentrações de Cu introduzido de acordo com o método 1. O gás utilizado para a medida foi o O <sub>2</sub> .....	34
Figura 4.2. Comparação de permeabilidade dos EDGs utilizando o método 2 na introdução Cu na massa e o EDG sem catalisador. Nestes ensaios o gás utilizado para a medida foi o O <sub>2</sub> .....	32
Figura 4.3. Comparação das inclinações obtidas para os métodos de introdução do Cu nos EDGs. Nestes ensaios o gás utilizado para a medida foi o O <sub>2</sub> .....	33
Figura 4.4 Sobreposições dos cinco ciclos voltamétricos e a inexistência de ondas de redução e oxidação ao longo da faixa de potencial analisada. Verifica – se também que a evolução de O <sub>2</sub> , à temperatura de 25°C ocorre no potencial de 1,15V vs ECS.....	35
A Figura 4.5 mostra a sobreposição dos cinco ciclos voltamétricos na temperatura de 70° C e a inexistência de ondas de redução e oxidação ao longo da faixa de potencial analisada.....	39
Figura 4.6 Voltametria cíclica sobre o eletrodo de DSA <sup>®</sup> utilizando uma solução de Perclorato de Sódio (NaClO <sub>4</sub> ) 0,05 mol/L com 20 g/L de NaCl. pH 3, temperaturas de 25°C, velocidade de varredura de 50 mv/s, Condutividade 20,6 mS/cm <sup>2</sup> .....	40
Figura 4.7 Voltametria cíclica sobre o eletrodo de DSA <sup>®</sup> utilizando uma solução de Perclorato de Sódio (NaClO <sub>4</sub> ) 0,05 mol/L com 20 g/L de NaCl. pH 3, na temperatura 70°C, velocidade de varredura de 50mV/s, Condutividade 20,6 mS/cm <sup>2</sup> .....	41
Figura 4.8. Ensaios voltamétricos empregando diferentes intervalos de potencial, utilizando solução de NaClO <sub>4</sub> 0,05 mol.L <sup>-1</sup> com 20 g/L de NaCl na temperatura de 25°C, pH 3 ajustado com HCl. Figura b: ampliação da imagem em destaque na figura a.....	43

Figura 4.9 Comparação do comportamento da corrente em função do potencial nas condições da temperatura de 25°C e 70°C indicadas no gráfico em solução de perclorato de sódio 0,05 mol/L pH 3, velocidade de varredura 50 mv/s.....	44
Figura 4.10 Voltametria cíclica sobre o eletrodo de DSA <sup>®</sup> utilizando uma solução NaCl 250 g/L, com pH 3 ajustado com HCl, na temperatura 25°C, velocidade de varredura de 50 mV/s.....	45
Figura 4.11 Voltametrias cíclicas utilizando o eletrodo de trabalho do tipo DSA <sup>®</sup> com as soluções de 250 g/L. pH 3 (ajustado com ácido clorídrico (HCl)). Velocidade de varredura 50mV/s. Temperatura de 70°C.....	46
Figura 4.12 Comparação do comportamento da corrente em função do potencial nas temperaturas de 25 °C e 70 °C, numa solução contendo 250 g/L de NaCl. Velocidade de varredura 50 mV/s. pH 3, ajustado com ácido clorídrico (HCl).....	47
Figura 4.13 Voltametria linear comparando a reação catódica para a solução de NaClO <sub>4</sub> 0,05 mol/L nas condições descritas na figura. Velocidade de varredura de 50 mV/s, temperatura da solução de 25°C, pH 3 e condutividade da solução 4,6 mS.s.....	48
Figura 4.14 Voltametria linear catódica para a solução de NaOH nas condições descritas na figura. Velocidade de varredura: 50 mV/s, temperatura: 25°C e pH 12,68.....	50
Figura 4.15. Voltametria linear da reação catódica com solução de NaOH 320 g/L em pH 12,68 para diferentes valores de pressão de O <sub>2</sub> na câmara de gás. Velocidade de varredura 50 mV/s.Temperatura: 25° C.....	51
Figura 4.16. Voltametria linear da redução de O <sub>2</sub> , para diferentes concentrações de Cu, em solução de NaOH 320g/L, pH 13,6. Temperatura 25°C. Velocidade de varredura 50 mV/s. Os eletrodos de EDG com catalisador foram preparados segundo o método 1.....	53

Figura 4.17. Voltametria linear utilizando o método 2, a solução de NaOH 320g/L pH 13,6 Temperatura 25°C, velocidade de varredura 50 mV/s. A pressão utilizada nestes ensaios foi de 0,4 kgf/cm <sup>2</sup> .....	54
Figura 4.18. Voltametria linear comparando os métodos 1, 2 e 3, de introdução de catalisador, de acordo com a legenda do gráfico. Pressão de oxigênio 0,4 kgf/cm <sup>2</sup> , solução de NaOH 320g/L, pH 13,6. Temperatura 25°C. Velocidade de varredura 50mV/s.....	55
Figura 4.19. Gráfico comparando a diferença de potencial entre os eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% de Cu método 3, na temperatura de 25°C. Anólito: solução de 250g/L com pH 3 (ajustado com HCL) e católito: solução de 320g/L com pH 13,7.....	57
Figura 4.20. Gráfico de concentração de cloro por tempo, comparando os eletrodos : carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% catalisador Cu. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl, pH 3 e com católito a solução de 320 g/L NaOH. Temperatura de 25°C. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm <sup>2</sup> , sendo esta corrente já utilizada pela indústria de cloro soda.....	58
Figura 4.21. Gráfico do tempo de eletrólise em relação a concentração de cloro no bolhometro, em temperatura 25°C, com EDG 10% catalisador. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e como católito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm <sup>2</sup> .....	60
Figura 4.22. Comparação entre a diferença de potencial dos eletrodos de Carbono pirolitico, EDG sem catalisador, EDG 10 % catalisador método 3 na temperatura de 70° C. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e com católito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm <sup>2</sup> .....	62
Figura 4.23. Comparação entre a diferença de potencial dos eletrodos de Carbono pirolitico, EDG sem catalisador, EDG 10 % catalisador método 3 nas temperaturas de 25°C e 70° C. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e com católito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm <sup>2</sup> .....	63

Figura 4.24. Concentração de cloro no anólito em função do tempo de eletrólise, para os eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% catalisador Cu. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl, pH 3, e como católito a solução de 320 g/L NaOH na temperatura de 70° C. A corrente utilizada foi a mesma corrente nas eletrólises a 25°C..... 64

Figura 4.25. Concentração de cloro no bolhometro em função do tempo de eletrólise, na temperatura de 70° C para os três tipos de eletrodos mencionados na figura. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e com católito a solução de 320 g/L NaOH..... 65

## Nomenclatura

A – área do eletrodo ( $m^2$ )

t – Temperatura ( $^{\circ}C$ )

ddp – diferença de potencial

DSA<sup>®</sup> – anodo dimensionalmente estável (“Dimensionally Stable Anodes”)

E – potencial (V)

ECS – eletrodo de calomelano saturado

i – corrente elétrica ( $\mu A$ )

Kg – massa (g)

min – minuto

Pt – platina

s – segundo

t – tempo

V – volume (mL)

RDO - Reação de desprendimento do oxigênio

# **Capítulo 1**

## **1. Introdução**

A indústria de cloro - soda é uma das maiores indústrias eletroquímicas do mundo. O nascimento dos processos eletroquímicos industriais pode ser considerado como tendo ocorrido em 1799, ano no qual Alessandro Volta descobriu como gerar eletricidade por meio de reações químicas. Por sua vez, a pilha de Volta despertou um grande interesse nos efeitos químicos produzidos pela corrente elétrica e, em poucos anos, apareceram vários estudos sobre a eletrólise de várias soluções e sobre a produção de depósitos metálicos [1].

Como de hábito, o conhecimento advindo da intensa atividade experimental não foi adquirido e acumulado de forma linear e coerente e, naquele tempo, nada sugeria a possibilidade do aparecimento de uma lucrativa indústria eletroquímica.

A eletrólise foi principalmente uma curiosidade científica até 1839. Por essa época descobriu-se que a eletrodeposição de metais era capaz de reproduzir superfícies e objetos, um processo que ficou conhecido como eletroformação. A reação do público foi considerável e a atividade virou passatempo popular, com exposições em passeios públicos e praças. A eletroformação foi a precursora dos processos de eletrodeposição de metais e ligas, tal como os

conhecemos hoje com ampla aplicação na modificação das propriedades mecânicas e estéticas de uma superfície ou para a proteção contra corrosão.

As primeiras patentes tratando de processos industriais de eletrodeposição coincidem com a descoberta do poder do cianeto em complexar metais. Entre 1840 e 1842 foram depositadas as primeiras patentes na França e na Inglaterra sobre a deposição de prata, ouro, cobre, chumbo e zinco a partir de eletrólitos cianídricos [1]. Neste período apareceram também as primeiras empresas comerciais, e a eletrodeposição começava a atingir a maioria.

Mais de quatro décadas depois, em 1886, Hall nos Estados Unidos e Héroult na França observaram, ao mesmo tempo e de forma independente, que o alumínio, embora não pudesse ser reduzido em meio aquoso, poderia ser produzido pela eletrólise em sal fundido. Em 1889 teve início a produção comercial de alumínio metálico com a eletrólise de uma mistura de fluoreto de sódio e alumina fundida ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), pelo processo Hall-Héroult (H-H) [2]. Embora existam outros processos para a produção de alumínio, nenhum conseguiu impor-se como alternativa mais eficiente, e o processo H-H continua essencialmente o mesmo a mais de um século [3].

A década de 1890 também testemunhou o grande interesse despertado pelos processos eletrolíticos. Neste período o processo industrial de eletrólise da salmoura para a produção de cloro e soda começou para atender a uma demanda crescente desta última. 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. Embora a aplicação industrial da soda cáustica tenha se ampliado muito, o cloro, antes um sub-produto, é hoje 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 herbicidas e produção de tecidos são os responsáveis pela grande demanda deste gás, que também age como um eficiente bactericida. A tecnologia eletrolítica para a produção de cloro e soda evoluiu muito neste um século de atividade industrial.

Atendendo às exigências de conservação de energia, de controle de poluição, e de padrões de segurança mais restritos, a célula de amálgama de mercúrio está cedendo lugar para a célula de diafragma e mais recentemente para o processo de membrana.

As células eletroquímicas empregadas no processo cloro-soda são: Mercúrio, Diafragma e Membrana, sendo a célula de membrana a de melhor eficiência, menor gasto energético e mais adequada ao meio ambiente por não gerar resíduos tóxicos e por consumir menos energia no processo.

O processo mais antigo é o de célula de mercúrio, que gera produtos mais puros porém, apresenta maior consumo energético e libera para o ambiente uma quantidade de mercúrio significativa ao longo do ciclo de produção.

### **1.1 Célula de Mercúrio**

A célula de mercúrio convencional é formada por um compartimento amplo com uma base inferior de aço levemente inclinada, a fim de permitir o escoamento da camada de mercúrio (cátodo) presente sobre ela ao longo da célula. No topo da célula anodos dimensionalmente estáveis de titânio revestidos com óxidos de metais nobres estão dispostos paralelamente à superfície de mercúrio com uma distância anodo-catodo menor do que 1 cm, conforme apresenta a Figura 1.

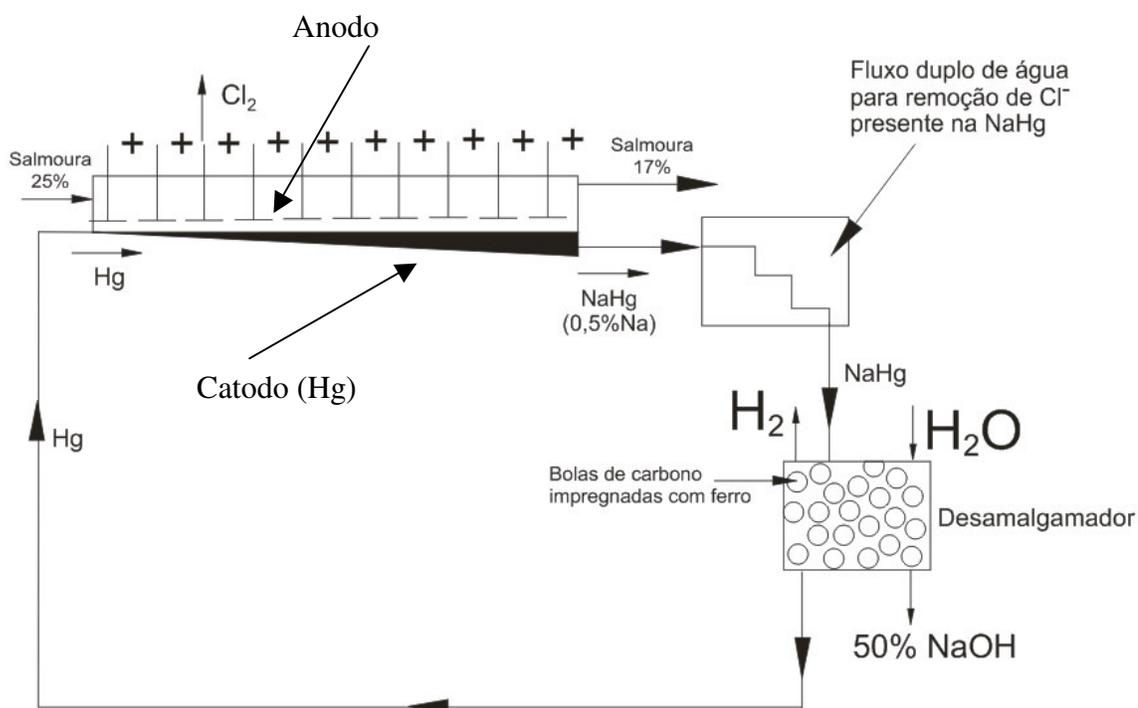
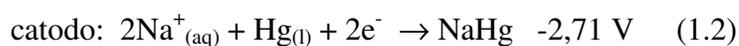
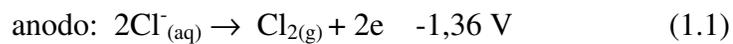


Figura 1.1. Esquema da célula de amálgama de mercúrio e do circuito de recuperação do mercúrio [52].

O processo inicia-se com a entrada de uma salmoura, a 25 % de concentração e temperatura de 60° C, que flui através da célula e sai a 17 % de concentração. De acordo com as reações 1.1 e 1.2:



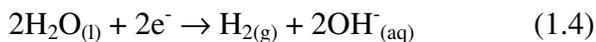
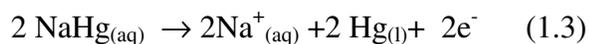
A voltagem da célula de mercúrio está em torno de 4,0 V. O cloro deixa a célula pela parte superior enquanto que o amálgama, contendo aproximadamente 0,5 % de sódio sai pela base. Em seguida, passa por dois tanques de lavagem com H<sub>2</sub>O, para remover toda a solução de NaCl, e entra no desamalgamador, assim como apresentado na Figura 1.2.



Figura 1.2. Vista do corredor central de uma casa de células mostrando os vasos cilíndricos onde ocorre a desamalgamação para produção de soda cáustica e hidrogênio [52].

O desamalgamador é um reator fixo cilíndrico com esferas de grafite impregnadas com um metal de transição (Fe ou Ni) para catalisar a decomposição do amálgama.

Juntamente com o amálgama, flui um volume controlado de água pura sobre o recheio de grafite. Esta não reage com o amálgama de sódio devido a própria cinética desfavorável da reação. A água e o amálgama reagem sobre diferentes partes da superfície de grafite impregnadas por meio de um mecanismo de corrosão típico, onde as reações 1.3, 1.4, 1.5 são apresentadas :

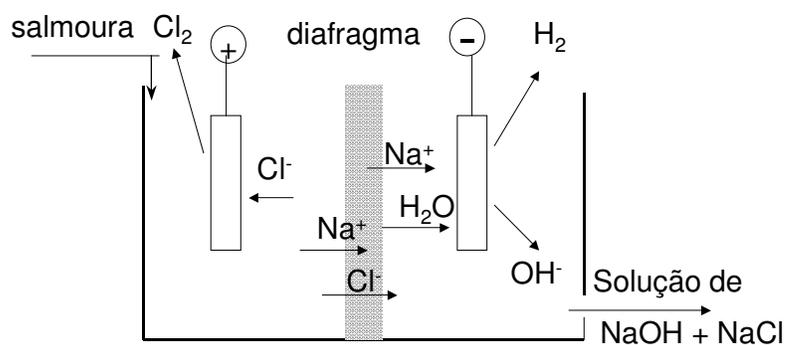


Estas reações são rápidas e há uma grande liberação de calor, em virtude da reação de desprendimento de hidrogênio. É este calor que é utilizado para aquecer a solução de salmoura até 60° C. O gás hidrogênio deixa o desamalgamador pelo topo, o mercúrio é recirculado para a célula e a solução de hidróxido de sódio separada pelo inferior. É possível, pelo controle da velocidade de alimentação da água no reator, produzir soda cáustica a 50% [3,4].

## 1.2 Célula de Diafragma

Nesta célula, entre o anodo (DSA) e o catodo, que pode ser uma chapa de aço perfurada ou uma tela de aço, há uma barreira física conhecida como diafragma, normalmente constituído de asbesto (amianto) e vários outros polímeros. O diafragma e o catodo formam um corpo único, colados uns ao lado do outro, assim como apresentado na Figura 1.3.

a)



b)

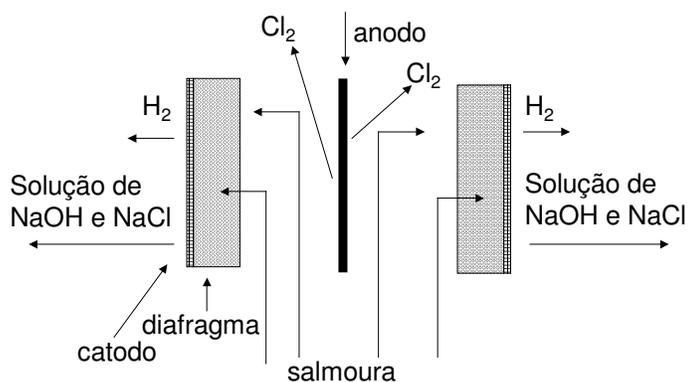
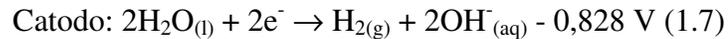
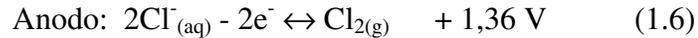


Figura 1.3. (a) Princípio de funcionamento da célula de diafragma; (b) Desenho esquemático de uma célula com diafragma permeável depositado sobre o cátodo.

Ao penetrar na célula, a parte da salmoura que passa pelo compartimento anódico é responsável pela formação do gás cloro. No compartimento catódico ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio e formação do hidróxido de sódio conforme as reações nos eletrodos 1.6 e 1.7:



Embora as células de diafragma sejam mais uma opção para as indústrias de cloro-soda, elas não são tão boas quanto as células de membranas. Existem vários problemas associados a elas, como por exemplo: o diafragma não é uma barreira íon-seletiva.

Conseqüentemente, uma quantidade de  $\text{ClO}^-$  é arrastada juntamente com o  $\text{Na}^+$ , contaminando a soda cáustica produzida. Por outro lado, a concentração de hidróxido formado não pode ultrapassar 12%, caso contrário, há difusão significativa de  $\text{OH}^-$  para o compartimento anódico.

Com essa passagem, o meio anódico será contaminado por clorato, reduzindo assim a eficiência da célula. Embora a resistência elétrica do diafragma seja considerável, esta aumenta com o tempo, caso a salmoura não seja de alta pureza.

Devido à impregnação com hidróxido de cálcio e magnésio nos poros do separador a queda ôhmica aumenta, representando um gasto extra de energia. Além disso, o tempo de vida útil do asbesto é curto.

A necessidade de estender a vida do diafragma e de reduzir o consumo energético deste tipo de célula conduziu a um crescente desenvolvimento na tecnologia de confecção de diafragmas.

O grande problema de se usar o diafragma não é diretamente na indústria de cloro - soda, mas na indústria que confecciona o diafragma, pois a matéria - prima para produção do asbesto são silicatos fibrosos longos e bastante finos e de baixa densidade, tornando-os leves, e quando inalados causam vários danos à saúde [5,6].

### 1.3 Células de Membrana

Este tipo de célula é semelhante à célula de diafragma, apresentando as mesmas reações de eletrodo. A única diferença é que o separador, agora, é constituído por uma membrana catiônica permeável, capaz de impedir o transporte, tanto do íon cloreto como do íon hidróxido assim como apresenta a Figura 1.4

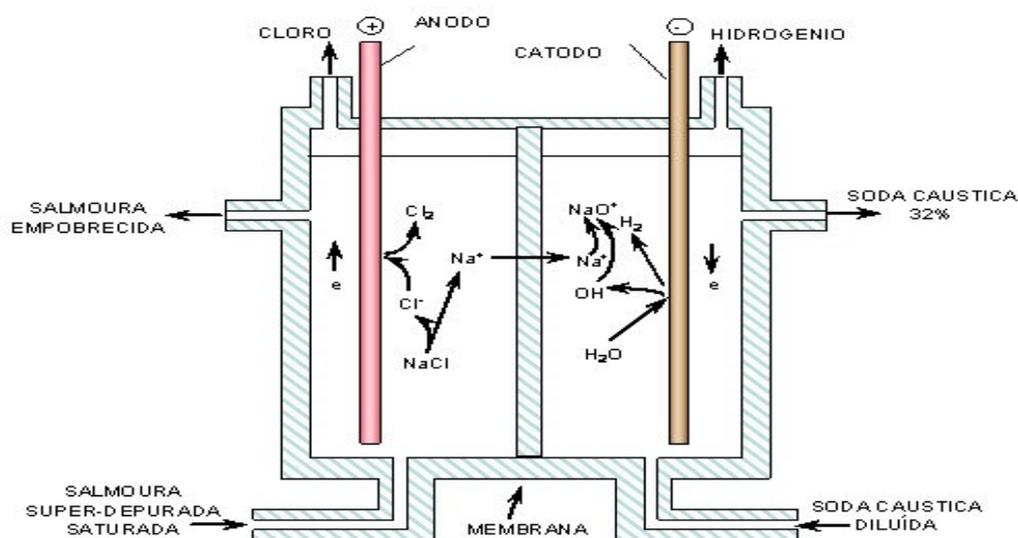


Figura 1.4. Princípio de funcionamento da célula de membrana para produção de cloro e soda [52].

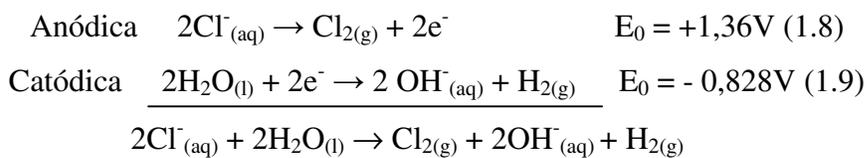
As membranas utilizadas são de Nafion<sup>®</sup> (um copolímero de tetrafluoroetileno), Flemion<sup>®</sup>, e outros materiais semelhantes, bem como membranas de bicamada que melhoram a capacidade seletiva da membrana aos íons.

Embora as membranas tenham a capacidade de selecionar, cátions e ânions, elas não possuem uma completa resistência ao transporte dos íons  $\text{OH}^-$  e isto limita a concentração de hidróxido de sódio em até 40%, sendo necessário uma etapa posterior de evaporação para atingir uma solução de 50% de NaOH. A pureza dos produtos é elevada. A contaminação de cloreto na solução de hidróxido de sódio é baixa, e a quantidade de oxigênio no cloreto é muito reduzida.

O consumo de energia nesta célula é o mais baixo dos três processos, mas alguns cuidados e controles operacionais devem ser realizados, como: a purificação da salmoura antes da eletrólise, a fim de evitar problemas no anodo e membranas por deposição de sais de cálcio e magnésio.

Por meio de uma avaliação feita em plantas de cloro-soda, observou-se que, sob condições ótimas de operação, o tempo de vida útil das membranas é mais de três anos, enquanto que o revestimento dos eletrodos tem um tempo muito maior de duração [5].

Devido às vantagens apresentadas pela tecnologia de células de membranas, esse processo eletrolítico ainda continua sendo alvo de muitos estudos e de grande interesse para a indústria de cloro – soda, de acordo com a reação 1.7 e 1.8, sendo estas as semi-reações da célula:



A diferença de potencial da reação 1.8 e 1.9 é em torno de 2,2 V, mas na prática a voltagem da célula inclui os sobrepotenciais dos eletrodos, a resistência ôhmica referente à membrana, material do eletrodo, concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos e os contatos elétricos, contribuindo para um aumento no potencial da célula para 3,0 V, o que implica em um aumento significativo do consumo energético [4].

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 1.10 de redução do oxigênio:



Com a troca da reação catódica, a diferença de potencial mínima para o funcionamento da célula é reduzida para 0,96V.

No entanto, a solubilidade do oxigênio no meio aquoso é limitada a baixas concentrações que podem resultar em baixos valores de corrente limite de redução eletroquímica. Com isso, a velocidade do processo de produção de cloro pode ficar limitado pela velocidade de transporte de massa na reação catódica. Para evitar esta situação, os eletrodos de difusão gasosa podem ser uma solução, garantindo o suprimento necessário de oxigênio para atender à velocidade da reação global [5,6].

#### **1.4.Eletrodo de difusão gasosa (EDG)**

Os eletrodos de difusão gasosa representam uma forma eficiente de colocar um reagente gasoso na interface eletrodo/solução. De estrutura porosa e condutora, os EDG permitem a percolação sob pressão do reagente gasoso em vazões condizentes com a velocidade da reação. O EDG, quando usado com  $\text{O}_2$ , é denominado eletrodo despolarizado de oxigênio.

A vantagem dos EDG é que eles armazenam o gás em sua estrutura porosa, oferecendo áreas maiores para a reação catódica, e permitindo uma maior velocidade de transferência de massa. Estes apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa com uma variedade muito grande de canais, que interligam as duas superfícies externas de forma praticamente direta. Uma dessas superfícies permite o contato entre o eletrólito e o gás. Essas características fazem com que esses eletrodos promovam um consumo de gás eficiente.

Além disso, a estrutura porosa pode conter partículas catalíticas, como por exemplo, Pt, Cu, Ag [7]. Estas ficam distribuídas no interior da estrutura porosa dos EDG visando aumentar a vida útil dos mesmos. Partículas metálicas catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, um intermediário da reação de redução do oxigênio. Por essa razão, facilitam a troca rápida dos quatro elétrons necessários à formação da água, melhorando a eficiência elétrica da reação. Essas partículas catalíticas devem ter diâmetro muito pequeno, o que aumenta a área superficial.

O EDG ideal deve possuir em sua estrutura uma grande quantidade de partículas catalíticas que estarão distribuídas ao longo dos canais, onde é realizado o contato entre moléculas de gás e o eletrólito .

Os eletrodos do tipo EDG contêm na sua estrutura os seguintes componentes: parte catalítica, pigmento gráfico ou negro de fumo, suspensão com 60% PTFE e o coletor de corrente. Para o preparo do eletrodo produziu-se uma massa precursora composta por negro-de-fumo Printex 6L da Degussa, o grafite em pó, e uma fase hidrofóbica que consiste em uma suspensão com 60% PTFE Dyneon da 3M tipo TF 3035 [8,9].

## **1.5 Objetivos do Trabalho**

A aplicação de eletrodos de difusão gasosa com  $O_2$  tem sido uma alternativa para a economia de energia elétrica nos processos industriais de cloro-soda. 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 atender a essas necessidades, este trabalho se propõe em:

1. Avaliar o desempenho do uso de EDG na produção de cloro com e sem a adição de catalisador contendo metais de transição. Para isso, serão construídos eletrodos de difusão gasosa (EDG) com catalisadores metálicos como, por exemplo, o cobre, incorporado na massa de carbono.

2. Identificar os potenciais das reações catódicas e anódicas envolvidas na eletrólise da salmoura pelos experimentos voltamétricos;

3. Realizar estudos de otimização da eletrólise da salmoura visando identificar as condições operacionais e concentração de catalisador que permitam obter as maiores taxas de produção de cloro, menor potencial de célula, menor consumo energético;

4. Comparar os resultados obtidos, com os processos comerciais que utilizam célula de membrana.

## **Capítulo 2:**

### **Revisão Bibliográfica**

#### **2.1 Introdução**

As vantagens na substituição da reação de desprendimento do hidrogênio pela redução do oxigênio como contra-reação da produção anódica de cloro são evidentes, quando se considera a redução do potencial de funcionamento da célula. No entanto, a baixa solubilidade do  $O_2$  na solução representa uma limitação de eficiência ao processo. Devido à solubilidade limitada do  $O_2$ , a 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. Por essa razão e devido às exigências de produtividade, a aplicação industrial fica praticamente impossível. No entanto, essa limitação pode ser contornada com o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG).

Esses eletrodos apresentam uma estrutura porosa, através da qual o oxigênio é percolado na vazão exigida pela velocidade de produção. 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.

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



No caso de um processo eletroquímico no qual apenas as reações anódicas são de interesse, como no caso da geração de cloro, a reação descrita pela reação 2.1 é a única a acontecer na região catódica. Neste caso, a utilização de eletrodos de difusão gasosa com  $\text{O}_2$ , também denominados de eletrodos despolarizados por  $\text{O}_2$ , introduz ao sistema uma nova reação catódica preferencial em relação à reação da descarga da água em substituição à reação de desprendimento do hidrogênio:



Essa troca de reação catódica preferencial, possível apenas com o uso de um eletrodo do tipo EDG como catodo, desloca o potencial de equilíbrio do catodo em aproximadamente 1,2 V na direção mais positiva de potenciais, implicando em uma diminuição da mesma ordem na diferença de potencial entre o catodo e o anodo.

Quando consideramos os reatores para uso em escala industrial, com áreas de eletrodos da ordem de alguns  $\text{m}^2$ , o consumo de energia elétrica cai consideravelmente, tornando esses processos mais interessantes quanto à sua viabilidade econômica. Como exemplo, um reator operando a  $300 \text{ A.m}^{-2}$  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 catodo convencional por um do tipo EDG.

## 2.2 – Os eletrodos de difusão gasosa (EDG)

Em muitos aspectos, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) são muito similares aos eletrodos convencionais. A estrutura, que atua como um suporte para as reações eletroquímicas, deve favorecer o contato entre os reagentes, facilitar a rápida remoção dos produtos de reação e transportar facilmente a corrente elétrica de eletrodo para eletrodo.

Os eletrodos convencionais são, normalmente, constituídos de uma estrutura metálica em cuja superfície as reações eletroquímicas ocorrem. A existência de um grande número de sítios ativos na superfície do eletrodo favorece o contato entre os reagentes e a troca de elétrons no processo.

Já os eletrodos do tipo EDG apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma variedade muito grande de canais, interligando as duas superfícies de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo absorva e promova um consumo eficiente de gás durante a passagem da corrente elétrica. Este tipo de eletrodo permite ainda a presença de catalisadores como partículas 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 [10].

Um eletrodo do tipo EDG ideal pode ter ou não um grande número de partículas catalíticas distribuídas ao longo de canais, onde é realizado o contato entre as moléculas de gás e o eletrólito. Na Figura 2.1 é apresentada uma representação esquemática de um eletrodo do tipo EDG [10].

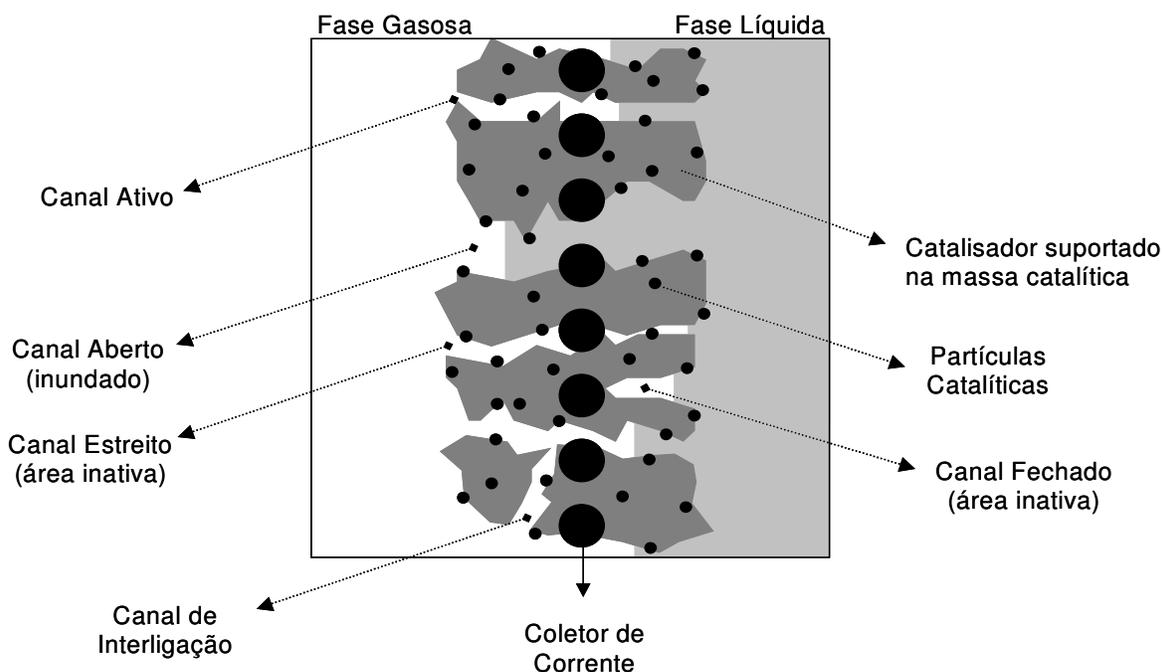


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa [10].

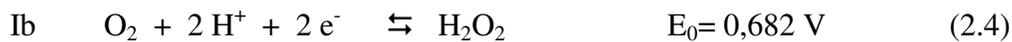
Na figura 2, são mostradas esquematicamente algumas características da estrutura porosa de um eletrodo de difusão gasosa. O interesse maior é pelos canais ativos onde as reações de interesse ocorrem, os demais tipos de canais (estreitos, fechados, abertos e de interligação) podem ser considerados inativos. Pode-se notar, a partir desta figura, que um dos grandes desafios é a produção desse tipo de eletrodo com o máximo de canais ativos possível, aumentando a sua eficiência eletrocatalítica.

Os eletrodos do tipo EDG são preparados por: 1) partículas catalíticas; 2) matriz condutora; 3) fase hidrófoba e 4) coletor de corrente elétrica. A construção de um eletrodo de difusão gasosa necessita da inserção das partículas catalíticas (1), geralmente compostas de metais nobres, em uma matriz condutora (2), geralmente um pigmento gráfitico 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 à quente sobre uma tela metálica ou de tecido de carbono (4). Esse eletrodo deve permitir um contato muito próximo das partículas

catalíticas com a solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa [10].

### 2.3 – A redução catódica do oxigênio

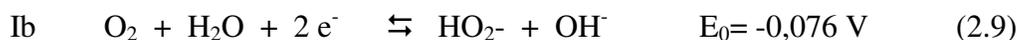
A redução catódica do oxigênio em meios aquosos é considerada complexa, e a temperaturas abaixo de 150 °C, há a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a partir da quebra indireta da ligação química das moléculas de O<sub>2</sub>. Em soluções ácidas, o processo de redução do oxigênio pode ser representado pelas equações 2.3 a 2.7 [11-13]:



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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sem a quebra completa da ligação O-O. O peróxido de hidrogênio produzido (equações 2.4 e 2.6) pode sofrer decomposição eletroquímica, IIa (equações 2.5 e 2.10), ou química, IIb (equações 2.6, 2.7, 2.11 e 2.12) [11-13].

A adição de catalisadores metálicos é interessante quando o objetivo é a redução completa das moléculas de  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , envolvendo  $4e^-$ . Para a aplicação desse tipo de eletrodo (EDG) na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , há a necessidade da produção/utilização desses eletrodos sem a adição de catalisadores metálicos, pois esses catalisadores tendem a acelerar a degradação do peróxido formado, diminuindo a eficiência do processo. Dentro deste escopo, o desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa para a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restringe-se aos eletrodos produzidos com compostos de base de carbono, como os pigmentos grafíticos condutivos e carbono vítreo, isentos de metais.

## 2.4. Aplicações do EDG

Apesar da importante aplicação dos EDG no processo de produção de cloro, eles têm sido preferencialmente empregados no tratamento eletroquímico de efluentes, reduzindo  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ*. Estes processos mostraram-se eficientes na destruição de poluentes orgânicos em meio aquoso [14].

Além disso, a geração de energia elétrica a partir de processos eletroquímicos ganhou a atenção industrial devido ao constante aumento do custo dessa energia e da necessidade de produção de energia elétrica em aplicações especiais. A produção industrial de eletrodos para células à combustível, algumas décadas atrás, teve o seu primeiro grande avanço a partir do desenvolvimento das células à combustível para uso no espaço (United Technologies Inc.). Com o desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa, projetados eletrocataliticamente para produzir energia elétrica a partir da combustão eletroquímica “fria” do  $H_2$ , obteve-se uma eficiência energética de 60%, o que foi um sucesso quando comparado ao valor da eficiência teórica (80%) [15].

Na produção de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) em eletrodos do tipo EDG, a redução do oxigênio ocorre na presença do poluente a ser oxidado, provocando a sua decomposição e mineralização. Para efeito de comparação, um processo de produção de  $H_2O_2$  em meio aquoso, a partir de uma solução saturada de  $O_2$  sendo eletrolisada sobre a superfície de um catodo tridimensional de carbono vítreo reticulado, gerou teores de aproximadamente  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto que a produção de  $H_2O_2$  empregando um eletrodo do tipo EDG chega a produzir aproximadamente  $30 \text{ g.L}^{-1}$  [16-21]. Essa diferença nos teores de  $H_2O_2$  eletrogerado pode significar a viabilidade ou não deste tipo de tratamento de efluentes.

As últimas três décadas registraram uma intensa atividade de investigação sobre a eletrossíntese do peróxido de hidrogênio e vários artigos demonstraram que o  $H_2O_2$  eletrogerado *in situ* pode ser usado com sucesso no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos [22-31]. O peróxido de hidrogênio é um dos mais populares reagentes oxidantes não-seletivos que podem oxidar substâncias orgânicas para dióxido de carbono. Sua reatividade depende fortemente da razão das concentrações  $H_2O_2$ /poluente, das condições da concentração e de catalisadores que promovam a sua decomposição como radiação UV e íons Fe. As reações com peróxido de hidrogênio não deixam resíduos no meio reacional e, em concentrações como as obtidas nas células eletrolíticas as reações ocorrem em condições moderadas. Os EDG têm sido amplamente usados para este fim [27-33]. Eles podem incorporar catalisadores orgânicos à base de quinonas para aumentar a seletividade dos eletrodos para a produção de soluções mais

concentradas de peróxido de hidrogênio [34-43]. A presença das quinonas reduz o sobrepotencial para a troca dos primeiros dois elétrons, separando e aumentando a distância para a produção de água em mais de 200 mV.

## **2.5. Aplicação dos EDG como contra-eletrodo da reação de desprendimento de cloro.**

Conforme já mencionado, e talvez por tratar-se de uma aplicação que envolve segredos industriais, a literatura não é muito abundante quando se trata da aplicação dos EDG no processo de produção do cloro.

Kiros, Pirjamali e Bursel [44] usaram eletrodos EDG para redução de oxigênio em grafite/PTFE com catalisadores de metais não nobres sob condições semelhantes a do processo industrial de produção de cloro. Os eletrodos eram de dupla camada (hidrofóbica/hidrofílica) preparados por laminação e prensados sobre uma tela de níquel a 300 °C. Foram realizados experimentos a corrente constante ( $300 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a 70 °C em uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana. No cátodo foi usada uma solução  $8 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH. No lado anódico foi usado um anodo dimensionalmente estável (DSA) e a solução foi  $4,8 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl [45,46,47]. O catodo foi constantemente alimentado por oxigênio. O estudo mostrou que, substituindo a reação de hidrogênio pela redução do oxigênio houve uma economia de energia de 30%.

Em experimentos semelhantes, Furuya e Aikawa [48], usaram catalisadores mais nobres como Pt e Ag nas condições do processo industrial de cloro e soda, com o objetivo de examinar o tempo de vida dos eletrodos em função da quantidade de catalisador metálico. Em geral, a atividade catalítica do catodo com Pt foi pouco superior, possibilitando uma redução ligeiramente maior no potencial de célula. No entanto, a vida útil do catodo com  $2,63 \text{ mg/cm}^2$  Ag foi maior que 3 anos, enquanto que a do catodo com  $0,56 \text{ mg/cm}^2$  Pt foi de 2 anos sob as mesmas condições de produção de cloro-soda.

Os mesmos eletrodos de grafite/PTFE foram usados por Morimoto et al. [49] com catalisador de Pt. Este eletrodo possibilitou uma redução na voltagem da célula de 0,8 V a 20

A/dm<sup>2</sup> na temperatura de 90°C, quando comparado com experimentos semelhantes usando a reação catódica de desprendimento de hidrogênio. No entanto, a atividade do eletrodo diminuiu com a redução da quantidade de Pt, provocando um aumento gradativo da voltagem da célula. O eletrodo permaneceu ativo por 400 dias de eletrólise.

A prata parece se firmar como o catalisador mais usado nestes tipos de experimento. Ichinose, Kawaguchi e Furuya [50] investigaram o desempenho de eletrodos de grafite/PTFE com Ag. Com 2 mg cm<sup>-2</sup> de Ag, com o tamanho das partículas de 300 nm, a reação de redução de oxigênio apresenta uma redução de sobrepotencial de 100 mV em relação ao eletrodo sem o catalisador de Ag. Além disso, o eletrodo promove preferencialmente a troca de 4 elétrons, reduzindo a formação de peróxido de hidrogênio, evitando a oxidação do material do eletrodo e prolongando a vida útil da célula em operação.

Por essa razão, a formação de peróxido deve ser evitada e tem sido uma preocupação constante dos pesquisadores. Lipp, Gottesfeld e Chlistunoff [51] investigaram a formação de peróxido durante a eletrólise da salmoura e encontraram também que a formação deste oxidante aumenta com a redução do catalisador de Pt e com o aumento da densidade de corrente.

Ainda usando Ag e Pt na concentração superficial de 0,56 mg.cm<sup>-2</sup>, Okajima et al [52] submeteram eletrodos de grafite/PTFE às condições industriais de eletrólise em diferentes tempos. Então os eletrodos foram examinados por impedância eletroquímica e espectroscopia de foto-elétrons (XPS). Pelos resultados relatados, o eletrodo com catalisador de prata continua apresentando maior vida útil. Além disso, os autores propõem que, para concentrações menores de catalisador com a célula em geração, há a formação de peróxido de hidrogênio que promove a oxidação do PTFE e da prata, reduzindo a atividade e o tempo de vida do material.

Como se observa, a prata e a platina têm-se tornado catalisadores clássicos nos estudos encontrados na literatura. Porém, outros metais de menor custo também podem funcionar como catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogênio e redutor do sobrepotencial de redução de oxigênio. Por esta razão, neste trabalho será investigado o desempenho de um catalisador de metal não nobre, como o Cu.

## **Capítulo 3**

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Preparo da massa precursora**

A massa precursora é composta pelo pigmento grafítico e por uma suspensão com 60% PTFE da marca Dyneon da 3 M tipo TE 3035. Para o preparo da massa precursora mistura-se ao pigmento grafítico uma porção de água e deixa-se agitar por 15 minutos. A suspensão com 60% PTFE foi adicionada logo em seguida, sendo esta na porcentagem desejada de 20% (m/m), agitando por mais 15 minutos.

Para finalizar, são introduzidos 100 ml de álcool isopropílico que ajudam à homogeneizar a massa precursora preparada em uma mini-batedeira. A massa precursora após estar homogênea é levada à estufa por 24 h a uma temperatura de 120°C para a evaporação das substâncias líquidas.

#### **3.2 Preparo da massa precursora com o catalisador de cobre em pó**

Foram utilizados três métodos de introdução do catalisador na massa precursora para o preparo do eletrodo de difusão gasosa:

##### **Método 1**

Adicionou-se o catalisador na massa precursora na proporção desejada, e homogeneizou-se manualmente por um tempo de 10 segundos.

## **Método 2**

Para o preparo da massa precursora, o pigmento grafitico junto com o catalisador cobre foram aquecidos nas temperaturas de 350°C, 500°C e 800°C durante 60 minutos em uma mufla da marca EDG, sob atmosfera de ar atmosférico introduzido por uma bomba a vácuo instalada de forma inversa. Após o procedimento acima, a massa precursora foi preparada.

## **Método 3**

Para o preparo do método 3, misturou-se o pigmento grafitico e o catalisador cobre e preparou-se a massa precursora.

### **3.3 Preparo do EDG**

Para a montagem do EDG foi utilizado um molde de aço de corpo cilíndrico com aproximadamente 100 mm de diâmetro contendo um furo (10 mm) vazado de uma extremidade a outra. Na extremidade inferior desse corpo é colocado um êmbolo que sustenta e tampa a extremidade. Na extremidade superior, um outro êmbolo é introduzido, onde aplica – se a força para a prensagem do eletrodo.

Entre o êmbolo inferior e a massa condutora é colocado o coletor de corrente, uma tela de aço inox cortada no diâmetro do molde (10 mm). Esse conjunto, massa condutora, molde e êmbolo é submetido à uma pressão de 146 Kg/cm<sup>2</sup>, a uma temperatura de 340°C, por um tempo de 2h.

#### **3.3.1 Análise da distribuição do catalisador Cu no EDG por MEV.**

A Figura 3.1 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de EDG preparada pelo método 1. Verifica-se que a distribuição apresentada em ambas as superfícies do eletrodo, inferior e superior (Figura 3.1 (a) e (b)), o catalisador presente no eletrodo não é distribuído de forma homogênea. Observa-se ainda que em uma das superfícies do eletrodo há uma maior concentração de cobre (pontos brancos). Possivelmente, isso ocorre em decorrência da maior densidade do cobre em comparação com os outros componentes da massa precursora e devido a presença do teflon antes de misturar o catalisador na massa, o qual dificulta a homogeneização desse com a massa precursora.

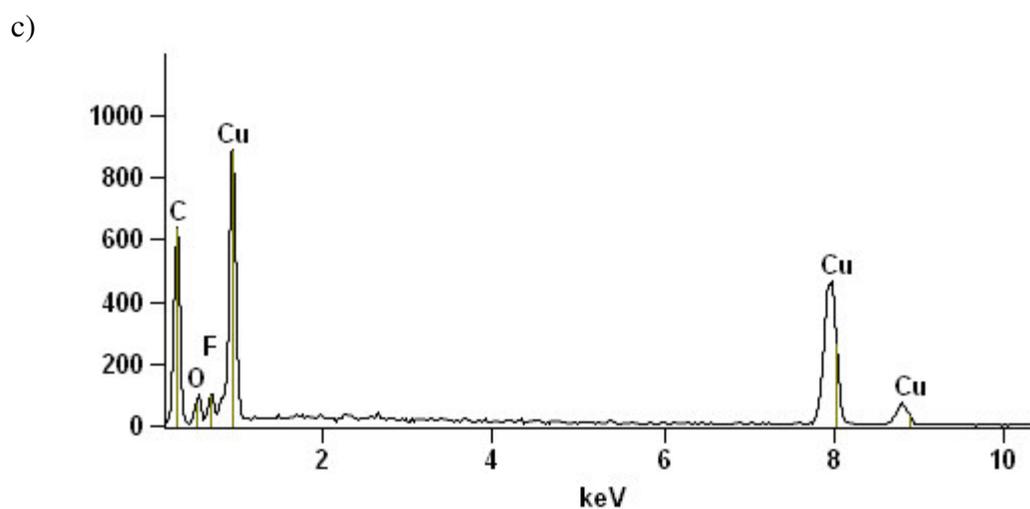
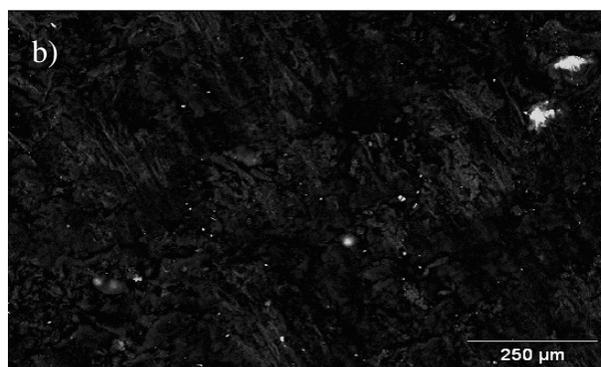
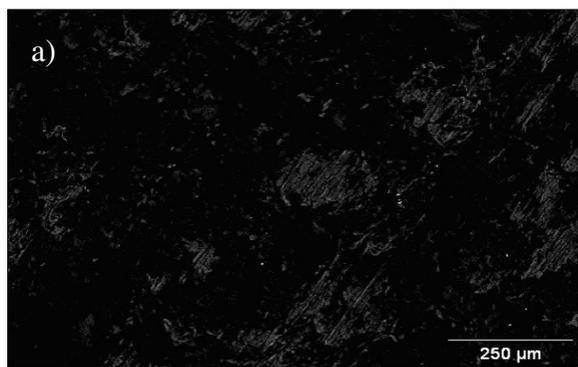


Figura 3.1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG segundo o método 1: (a) superfície inferior, (b) superfície superior da amostra e (c) análise de EDS do eletrodo.

Já quando se utiliza o método 2 e 3 para o preparo da amostra de EDG com o catalisador, uma presença mais homogênea de cobre em toda a estrutura do eletrodo é observada, como apresentado na Figura 3.2.

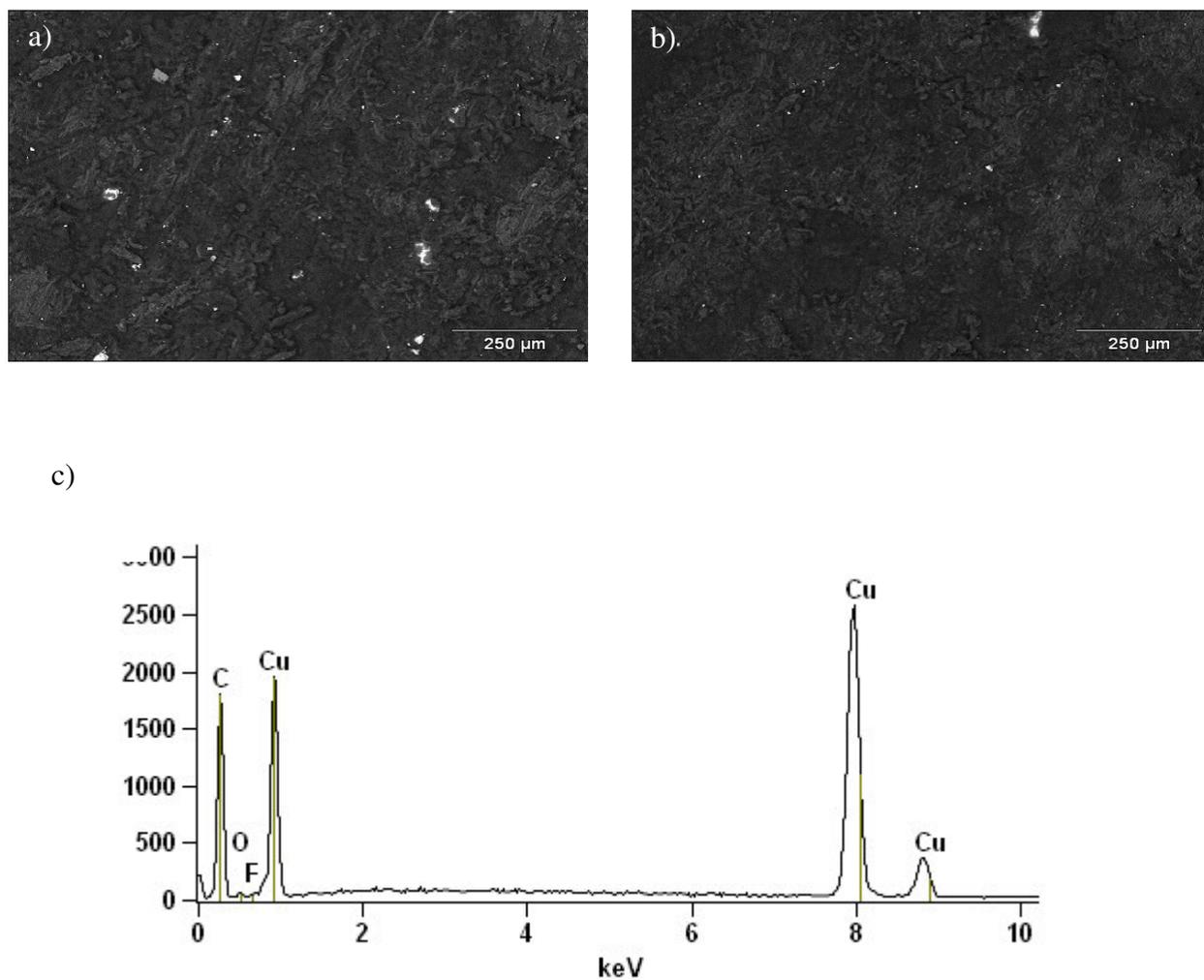


Figura 3.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no EDG segundo os métodos (a) 2 e (b) 3. (c) Análise de EDS do eletrodo preparado pelo método 3.

Empregando os métodos 2 e 3 de preparo do EDG com catalisador verificou-se uma distribuição do cobre na superfície do eletrodo mais homogênea e similar entre os métodos, diferenciando apenas o aglomerado das partículas do catalisador. A única diferença entre os métodos 2 e 3 é que no método 2 foi realizado um tratamento térmico no catalisador antes de preparar a massa precursora.

De acordo com os resultados obtidos, no método 1 não há uma homogeneidade do catalisador no preparo do EDG modificado, enquanto que nos métodos 2 e 3 a distribuição do cobre é mais uniforme em toda estrutura do eletrodo.

### 3.4 Estudos de permeabilidade dos eletrodos

Todos os eletrodos preparados passaram por estudos de permeabilidade. O objetivo deste estudo foi analisar se a introdução do catalisador no eletrodo o tornaria mais permeável. Para os ensaios de permeabilidade foi utilizada a montagem experimental da Figura 3.3:

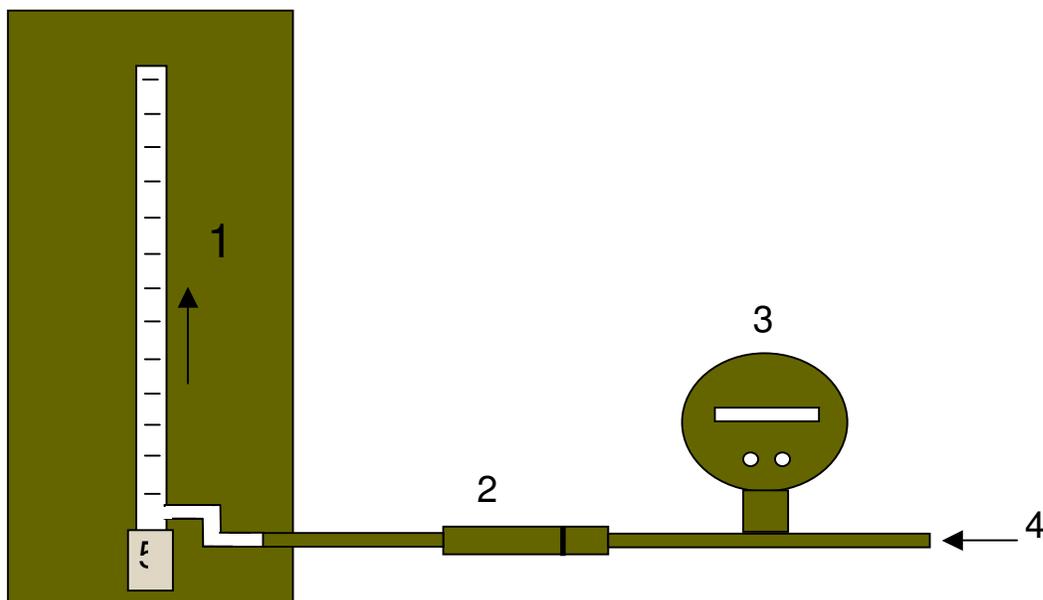


Figura 3.3 – Equipamento empregado para medir a permeabilidade dos EDG, composto por: 1-Escoamento da bolha do tensoativo, 2 - Tubo metálico onde o EDG é inserido, 3 - Manômetro digital, 4 - Entrada do gás, 5 - tensoativo.

Para a medida de permeabilidade foi utilizado o gás oxigênio, sendo este o gás de trabalho, introduzido na célula eletroquímica via câmara de gás. Para que a medida de permeabilidade fosse realizada, o eletrodo de difusão gasosa foi introduzido em um tubo metálico, de forma que todo o gás que entrasse pelo tubo passasse através do EDG.

O início da medida ocorria quando o gás de trabalho era introduzido no sistema. Quando o gás é introduzido, a pressão é registrada no manômetro, sendo esta anotada quando estivesse constante. 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 em todos os eletrodos em diferentes valores de pressão do gás.

Sabendo a vazão de gás através dos eletrodos e a pressão de oxigênio imposta ao sistema, foi possível calcular os valores de permeabilidades, utilizando a equação de Darcy (equação 3).

$$\frac{K= Q.u.L}{A \Delta P} \quad (3)$$

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 ( $cm^2$ ) e  $\Delta P$ : diferentes pressões ( $kgf.cm^{-2}$ ). Para o estudo em questão, os valores das variáveis foram: u = 0,0181 cp; L = 0,2 cm; A = 0,28  $cm^2$ ; Q variou de  $8,6 \times 10^{-3}$  a  $1,8 \times 10^{-1} L .s^{-1}$  e  $\Delta P$  variou de 0,12 a 0,58  $kgf cm^{-2}$ .

### **3.5 Ensaios voltamétricos em escala de bancada**

Nos ensaios voltamétricos, foi utilizada uma célula de compartimento único, em vidro pirex, contendo em seu corpo externo uma camisa de refrigeração/aquecimento. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo tipo DSA<sup>®</sup> [15,16] ( $A = 1 cm^2$ ) e como contra - eletrodo o EDG ( $A = 0,78 cm^2$ ). O eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado da marca ANALION<sup>®</sup>.

As análises voltamétricas, a fim de determinar os melhores potenciais para a geração do cloro e redução de  $O_2$  foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 30. As soluções de trabalho foram: solução de Perclorato de Sódio ( $NaClO_4$ ) 0,05 mol / L (Synth), solução de NaCl 250 g/L (Synth), e solução de NaOH 320 g/L (Synth).

O volume do eletrólito utilizado para a análise voltamétrica foi de 30 ml. Na Figura 3.4 encontra-se apresentada a célula eletroquímica utilizada nos ensaios voltamétricos.

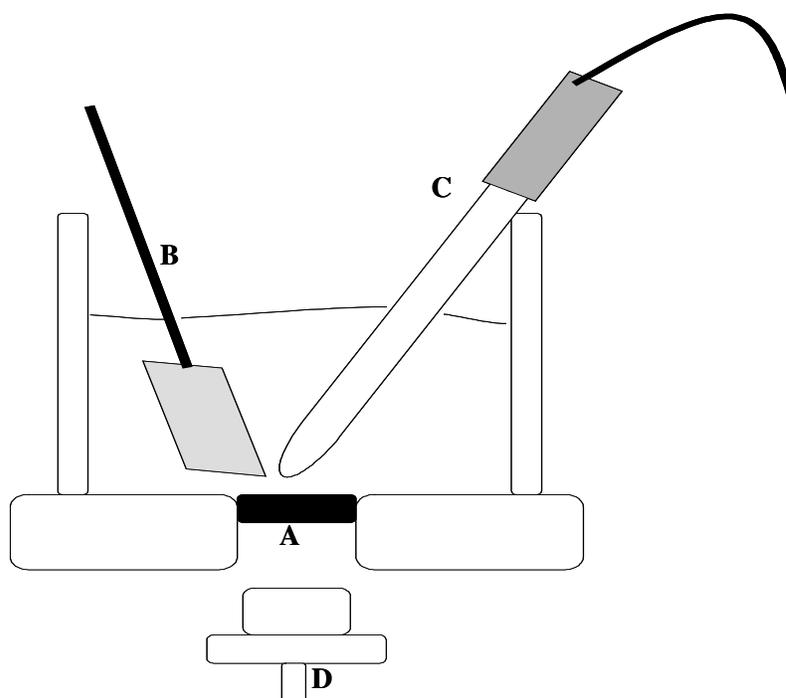


Figura 3.4 Esquema da célula de compartimento único utilizado para os ensaios voltamétricos. (A) Eletrodo de difusão gasosa (EDG), (B) eletrodo do tipo DSA, (C) eletrodo de referência, (D) Câmara de gás e a solução de trabalho.

A solução de perclorato de sódio  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  teve o pH ajustado com ácido perclórico em pH 3. Esta solução foi utilizada para analisar o potencial RDO do oxigênio no DSA<sup>®</sup>, nas temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$ .

Avaliou – se também a reação de desprendimento do gás cloro, empregando a solução de perclorato de sódio contendo 20 g/L de NaCl, ajustando o pH em 3 com ácido perclórico, e uma solução de 250 g/L de NaCl, no qual seu pH foi ajustado para 3 com HCl, nas temperaturas de 25°C e 70°C.

Nos estudos de redução de O<sub>2</sub> no EDG utilizou-se uma solução de NaOH com 320 g/L em pH 12,68 na temperatura de 25°C.

### **3.6 Eletrólise em escala de bancada**

Nos ensaios de eletrólise utilizou-se uma célula com dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica (Nafion<sup>®</sup>424). Como eletrodos empregou-se o anodo do tipo DSA<sup>®</sup> [15], com um diâmetro de 3,14 cm<sup>2</sup>, e o catodo de EDG, com um diâmetro de 3,14 cm<sup>2</sup>. Além de utilizar como catodo o EDG, com e sem catalisador, utilizou-se também o eletrodo de carbono pirolítico.

Neste estudo empregou-se o EDG com catalisador confeccionado a partir do método 3, pois, este apresentou melhor desempenho nos estudos voltamétricos em relação aos outros métodos analisados. A fonte utilizada foi uma fonte de tensão estabilizada modelo Tc 20 – 05 xA 1A da marca Tectrol.

Para analisar e quantificar o gás cloro gerado utilizou-se um lavador de gás contendo uma solução de KI (iodeto de potássio) de 360 g/L responsável pela reação de oxidação do íon iodeto a iodo na presença do gás cloro gerado. Para analisar o cloro total/livre foi utilizado o método iodométrico [55].

A solução do anólito foi uma solução aquosa com 250 g/L de NaCl. A solução do católito foi uma solução aquosa com 320 g/L de NaOH. O volume da solução de ambos os compartimentos foi de 40 ml. A Figura 3.2 detalha a célula eletroquímica utilizada nas eletrólises de bancada.

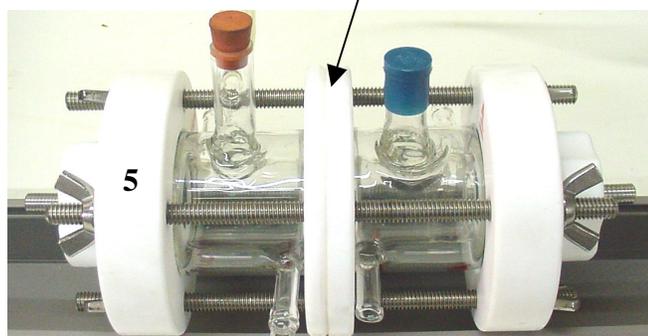
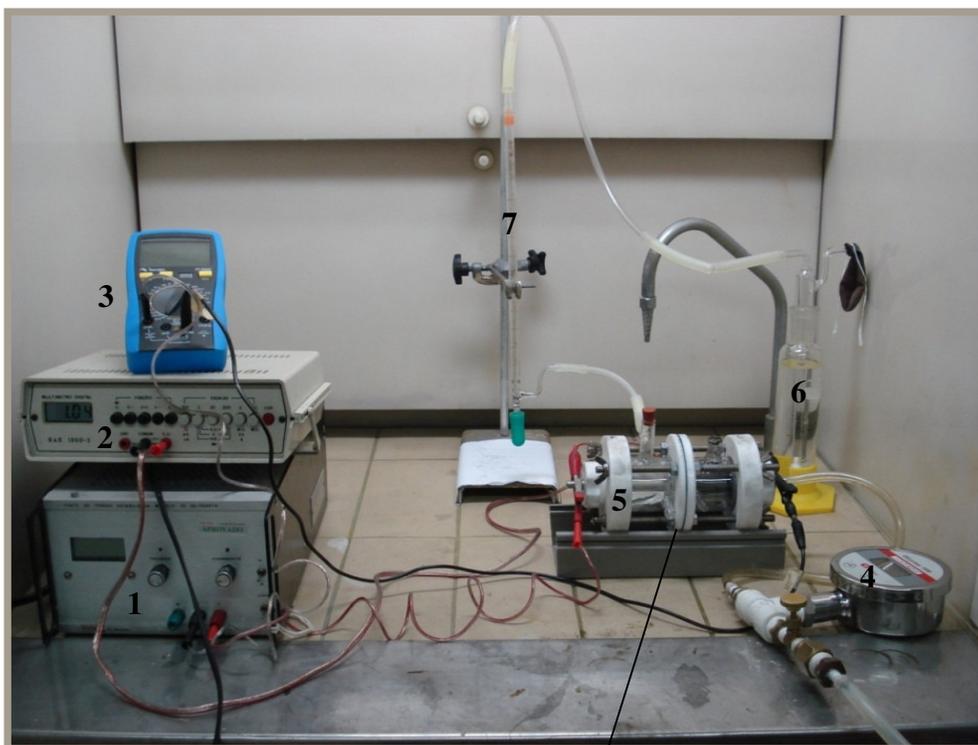


Figura 3.5 Aparato experimental utilizado nas eletrólises. 1- fonte de alimentação, 2 e 3- multímetros, 4- manômetro, 5- célula eletroquímica, 6 - lavador de gás e 7- fluxímetro.

### 3.7 Método iodométrico

A concentração de cloro combinada foi analisada, utilizando o método iodométrico. Para as titulações, utilizaram-se duas buretas graduadas de 50 ml e um erlenmeyer de 100 ml.

Para agitar a solução a ser titulada utilizou-se um agitador magnético da marca IK<sup>®</sup> modelo Rh basic1.

As soluções utilizadas para análise de cloro combinado foram: solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, solução de iodeto de potássio 10% m/v sendo o KI da marca SYNTH, e ácido acético concentrado da marca SYNTH para acidificar o meio, todas padronizadas [54].

Para cada titulação, adicionou-se em um erlenmeyer 30 ml de água destilada, 2 ml de ácido acético, 10 ml da solução de KI e 10 ml da amostra a ser analisada. Esta solução foi preparada no final de cada eletrólise e em seguida, titulada com o tiosulfato de sódio 0,1 N devidamente padronizado. A reação 3.3 ocorre na titulação para quantificar o cloro:



Esta reação ocorre em virtude do cloro ser um oxidante forte, pois o cloro desloca o iodo do seu sal, que neste caso o sal utilizado foi o iodeto de potássio, permitindo com que a quantidade de iodo deslocada reaja com o tiosulfato de sódio. Utilizando a equação 3.4 é possível quantificar o cloro gerado.

$$Cl_2 \text{ (ppm)} = \frac{VG \times Nr \times 35450}{M} \quad (3.4)$$

Onde: 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).

## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas seguintes etapas:

- Estudos de permeabilidade
- Ensaio voltamétrico: reações anódicas e catódicas
- Eletrólise da salmoura usando catodo despolarizado de oxigênio

#### 4.1 Estudos de permeabilidade

Foram realizados ensaios de permeabilidade dos EDGs para analisar a alteração da permeabilidade dos mesmos com a introdução do catalisador. Devido a introdução do catalisador e com o aquecimento a temperaturas elevadas, poderia ocorrer uma alteração da estrutura do eletrodo, tornando-o mais ou menos permeável, comprometendo os resultados comparativos. Cada eletrodo passou por ensaios de permeabilidade, por meio do qual foi possível obter a constante de permeabilidade. Inicialmente investigou-se a influência da presença do catalisador em diferentes concentrações em relação ao EDG sem catalisador. Em seguida, comparou-se a permeabilidade entre os diferentes métodos de introdução do catalisador no EDG.

A Figura 4.1 apresenta a variação da vazão média do gás em função da pressão de oxigênio imposta ao EDG preparado a partir do método 1 com diferentes concentrações de Cu. Os dados foram ajustados segundo a Equação de Darcy e o valor do coeficiente de permeabilidade foi obtido a partir da inclinação da reta. Como se pode observar, com exceção do EDG contendo 30% de Cu, os valores de permeabilidade dos eletrodos sem e com catalisador foram próximos, variando em torno de  $6,77 \cdot 10^{-4}$  ( $\pm 0,97 \cdot 10^{-4}$ ) Darcy .

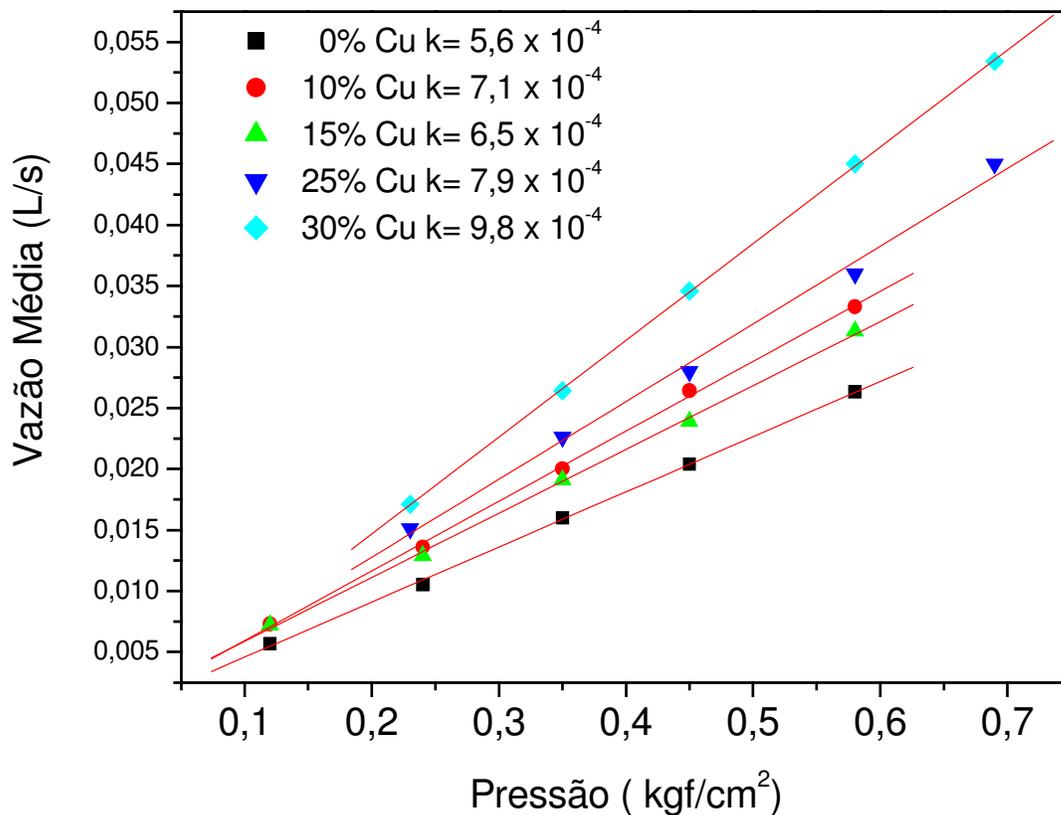


Figura 4.1. Comparação da permeabilidade dos EDGs, sem e com diferentes concentrações de Cu introduzido de acordo com o método 1. O gás utilizado para a medida foi o  $O_2$ .

De acordo com a figura 4.1 as variações da permeabilidade dos eletrodos, podem ser decorrentes da granulometria do catalisador utilizado, que por sua vez é maior que a

granulometria do pigmento gráfitico. Devido à variação dos coeficientes de permeabilidade ser pequena esta não influencia nos resultados voltamétricos.

No método 2 verificou-se que houve uma variação significativa da constante de permeabilidade para os eletrodos confeccionados a 350°C e 500 °C, enquanto que para o eletrodo de 800 °C essa variação foi pequena, apresentando um valor de permeabilidade próximo aos dos obtidos para o EDG preparado segundo o método 1.

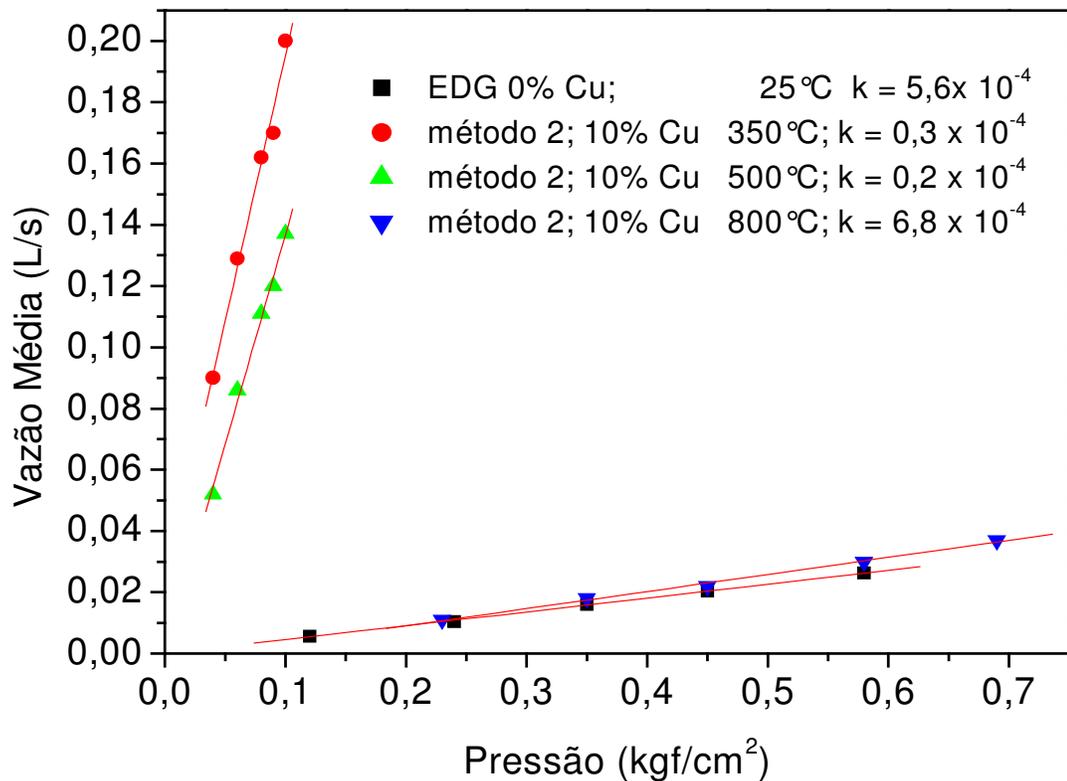


Figura 4.2. Comparação de permeabilidade dos EDGs utilizando o método 2 na introdução de Cu na massa e o EDG sem catalisador. Nestes ensaios o gás utilizado para a medida foi o O<sub>2</sub>.

A Figura 4.2 apresenta uma comparação da variação da vazão média do gás em função da pressão do oxigênio obtidas para as diferentes temperaturas de tratamento térmico avaliadas no

método 2 de preparo do EDG com catalisador. Analisando a inclinação das retas e os dados de coeficientes de permeabilidades verifica-se que há uma significativa diferença nos valores de permeabilidades para os EDGs submetidos a temperatura de 350 e 500°C em relação aos demais EDGs analisados. Essa diferença pode ser resultante de uma alteração da estrutura do eletrodo.

Uma comparação dos três diferentes métodos de introdução do catalisador na massa é apresentada na Figura 4.3.

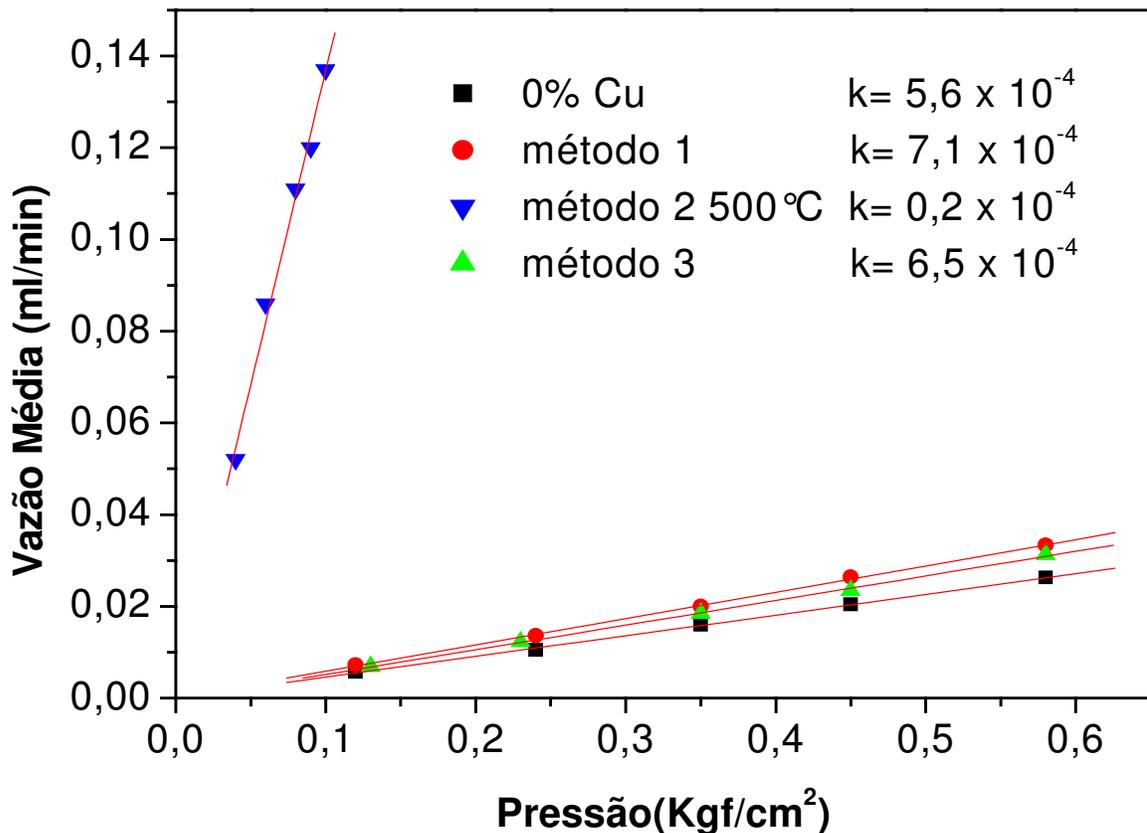


Figura 4.3. Comparação da permeabilidade dos EDGs, sem catalisador e para os diferentes métodos de introdução do Cu no eletrodo. O gás utilizado para a medida foi o O<sub>2</sub>.

Diante dos gráficos verificou-se que, com exceção do método 2, os métodos 1 e 3 não interferiram na permeabilidade do EDG com a introdução do catalisador. As diferenças nos valores do coeficiente de permeabilidade constatada nos métodos 1 e 3 é aceitável, devido à

pequena variação. De acordo com os resultados de permeabilidade verifica-se que os ensaios de eletrólise, utilizando os eletrodos preparados a partir dos métodos 1 e 3, possuem uma quantidade de oxigênio a ser reduzido nos eletrodos semelhante, e a possível melhora no desempenho dos eletrodos com catalisador estaria relacionada com a introdução do mesmo na massa.

## **4.2 Experimentos voltamétricos**

### **4.2.1 Estudo das Reações Anódicas do Processo Cloro-Soda**

Inicialmente foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando o eletrodo de DSA<sup>®</sup> como eletrodo de trabalho, este eletrodo é encontrado comercialmente com a composição nominal  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ , e empregando uma solução de perclorato de sódio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 3 (ajustado com ácido perclórico) para analisar o potencial de evolução do oxigênio sob a temperatura de  $25^\circ \text{ C}$ , como apresentado na Figura 4.4.

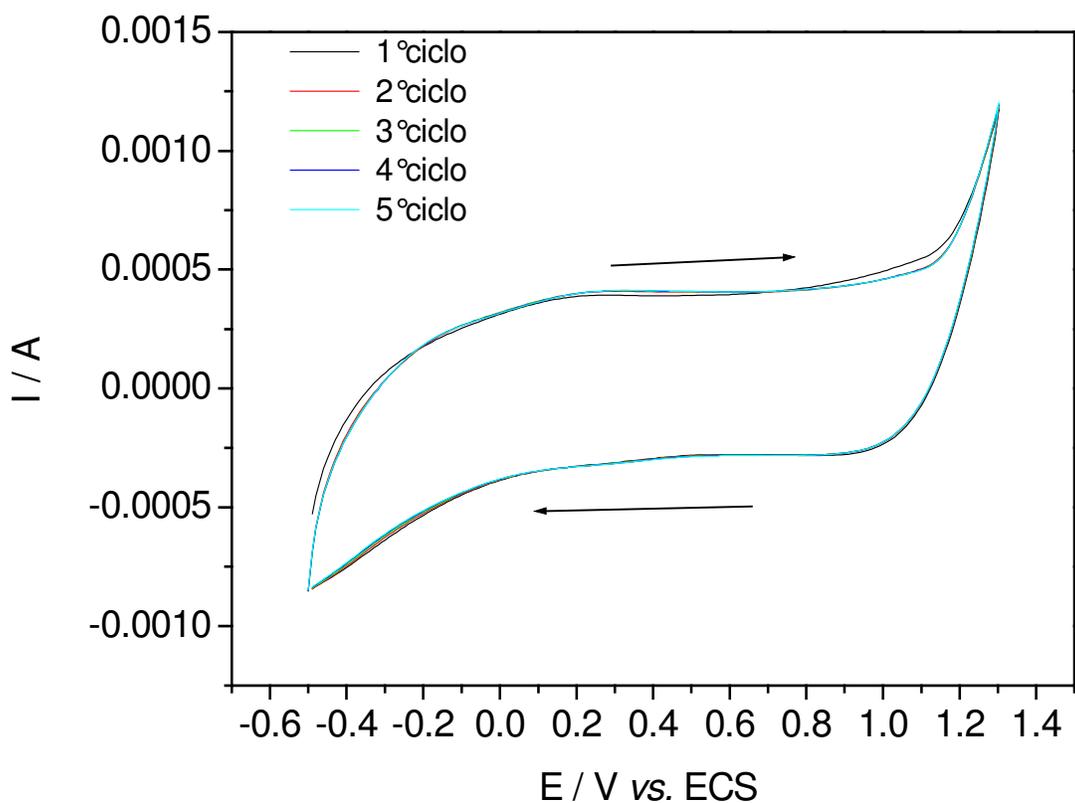
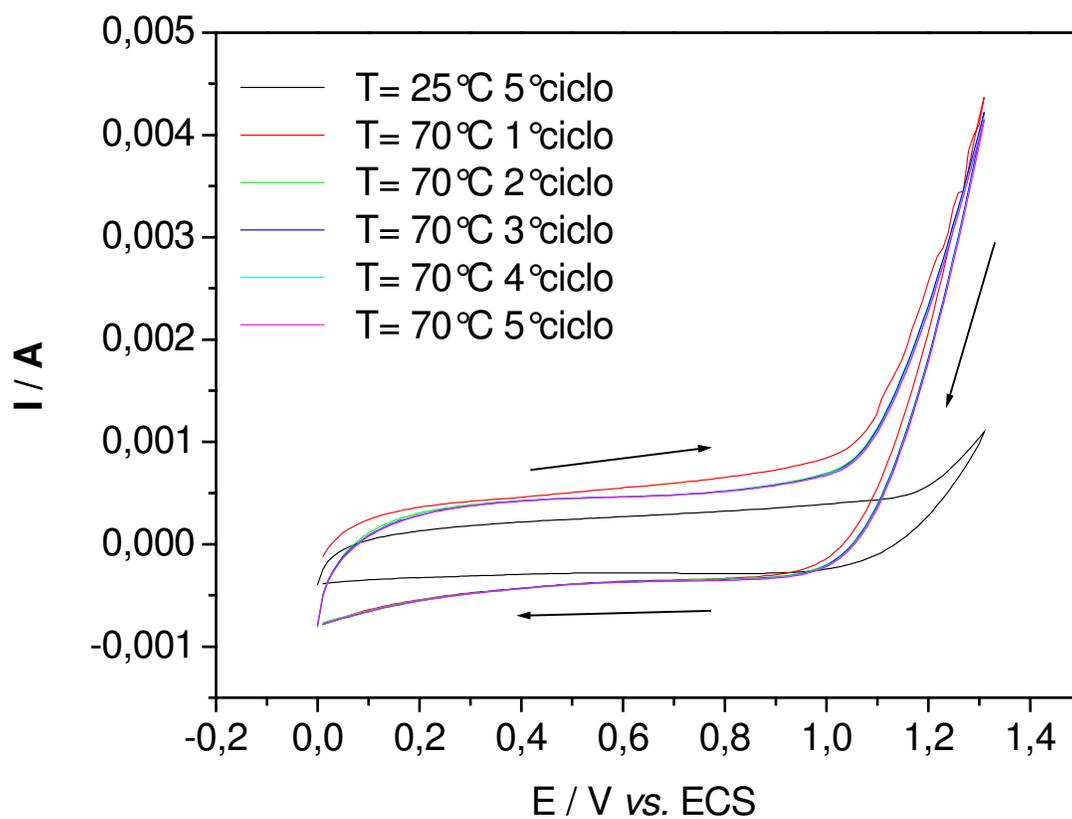


Figura 4.4. Sobreposição de cinco ciclos voltamétricos sobre DSA, utilizando a solução de  $\text{NaClO}_4$  0,05 mol/L, temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e o volume da célula de 40 ml. Eletrodo de trabalho: DSA, contra-eletrodo: EDG sem catalisador e referência: ECS.

A Figura 4.4 apresenta as sobreposições dos cinco ciclos voltamétricos e a inexistência de ondas de redução e oxidação de  $-0,2$  V a pouco mais de  $1,0\text{V}$ . Fora desta faixa os valores de corrente devem-se aos primeiros estágios da descarga catódica e anódica da água. As correntes não-faradaicas, representadas pelas diferenças de valores entre a varredura direta e reversa, devem-se à queda ôhmica causada pela resistência elétrica do conjunto substrato/revestimento de óxido. Verifica-se também que a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ , à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  ocorre entre  $1$  e  $1,15\text{V vs. ECS}$ .

Já para a mesma solução, mas em temperatura de 70° C, a RDO começa em torno de 1,0 V vs. ECS, como apresentado na Figura 4.5. A inexistência de ondas de redução e oxidação ao longo da janela de potenciais analisada, também é observada na Figura 4.5.



A Figura 4.5 mostra a sobreposição dos cinco ciclos voltamétricos na temperatura de 70° C e a inexistência de ondas de redução e oxidação ao longo da faixa de potencial analisada.

O aumento da corrente anódica a partir dos potenciais de 1,15 V e 1,0 V vs ECS apresentados nos gráficos da Figura 4.4 e 4.5, respectivamente, ocorre devido a reação de oxidação da água, gerando O<sub>2</sub> (reação 4.1).



Os experimentos das Figuras 4.4 e 4.5 foram realizados para determinar em que potencial havia o desprendimento do oxigênio, pois estes serviram como referência para avaliar o potencial de desprendimento do cloro.

Em seguida, foram feitas voltametrias cíclicas no eletrodo de DSA<sup>®</sup> empregando a solução de perclorato de sódio (0,05 mol/L) com 20 g/L de NaCl, nas temperaturas de 25°C e 70°C, para analisar o potencial de desprendimento do gás cloro. Os resultados são apresentados nas Figura 4.6 e 4.7.

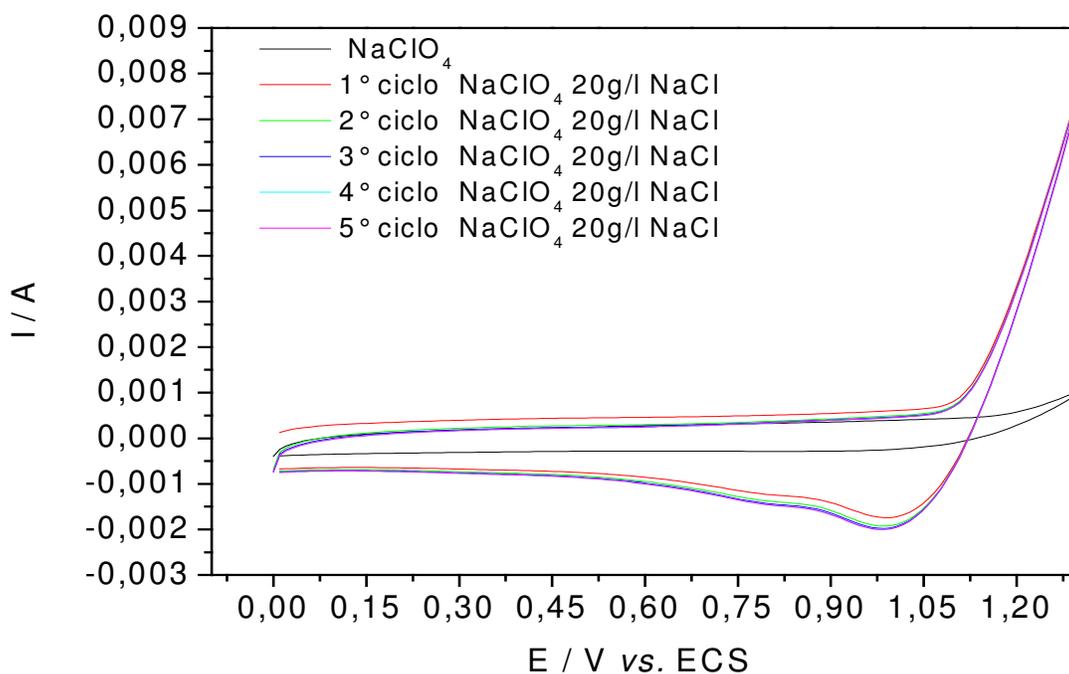


Figura 4.6. Voltametria cíclica com o eletrodo de DSA<sup>®</sup> e o contra eletrodo de EDG. Solução de perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>) 0,05 mol/L com 20 g/L de NaCl. pH 3, temperatura da solução de 25°C, velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>, Condutividade da solução 20,6 mS/cm<sup>2</sup>.

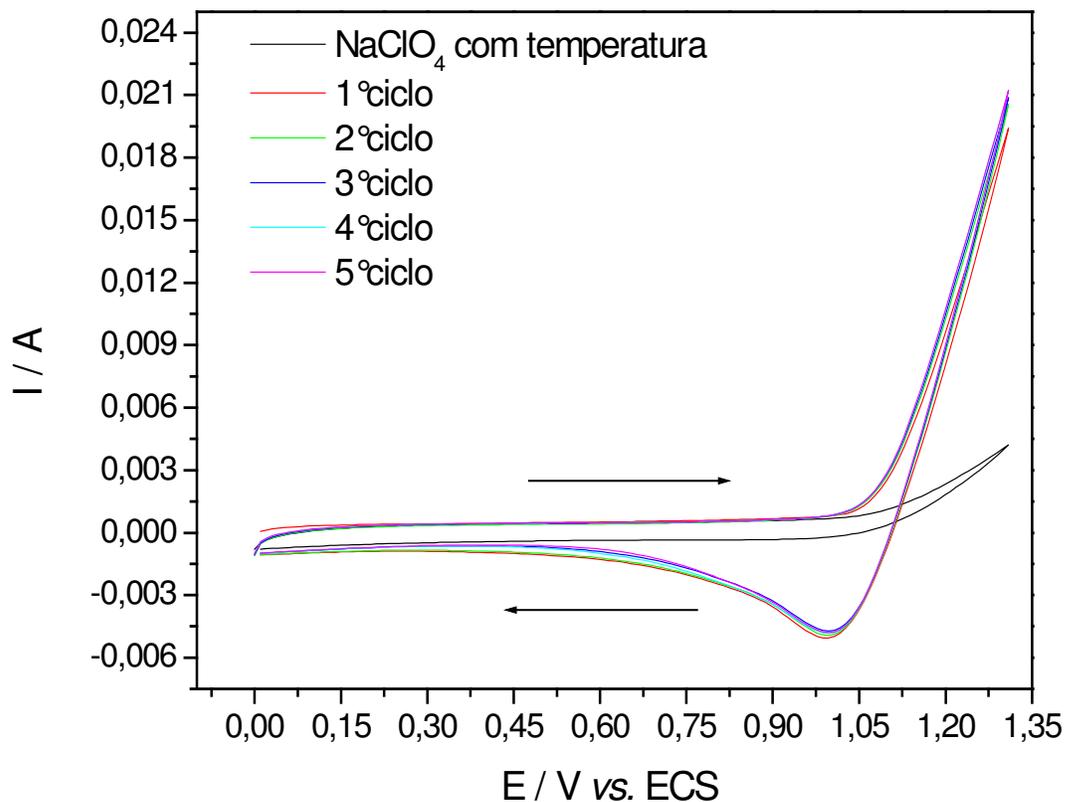
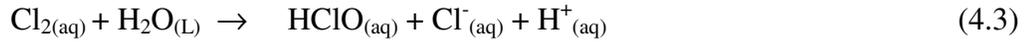


Figura 4.7. Voltametria cíclica com o eletrodo de DSA<sup>®</sup> utilizando uma solução de perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>) 0,05 mol/L com 20 g/L de NaCl. pH 3, na temperatura 70°C, velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>, Condutividade da solução 20,6 mS/cm<sup>2</sup>.

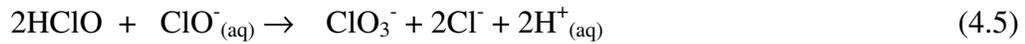
Com a introdução do NaCl na solução de perclorato de sódio 0,05 mol/L, pH 3, verificou-se um aumento na corrente antes do potencial de desprendimento de O<sub>2</sub>, como pode ser observados na Figuras 4.6 e 4.7. Esse fato ocorre devido a reação de oxidação do Cl<sup>-</sup>, gerando o gás cloro (Cl<sub>2</sub>) como mostra a equação (4.2):



Como a célula de geração de cloro não é dividida, o cloro reage com a água, produzindo o ácido hipocloroso (equação 4.3) que se dissocia formando o ânion hipoclorito (equação 4.4). A extensão da reação de dissociação aumenta com o aumento do pH da solução.



À medida que a concentração de hipoclorito aumenta na superfície do ânodo, pode ocorrer a seguinte reação:



O ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^{-}$ ) e o ânion clorato ( $\text{ClO}_3^{-}$ ) podem reduzir à ânion cloreto, segundo as reações das equações 4.6 e 4.7:



Este fenômeno pode ser comprovado pela presença de duas ondas de redução na voltametria cíclica da Figura 4.6. Devido à diferença nos potenciais das reações (4.6) e (4.7) associa-se ao primeiro patamar, à reação de redução do hipoclorito, e a segunda reação à redução do clorato. A Figura 4.8 mostra claramente a presença das duas ondas de redução e o aumento dos valores de corrente desses patamares de redução em função do aumento da geração de cloro.

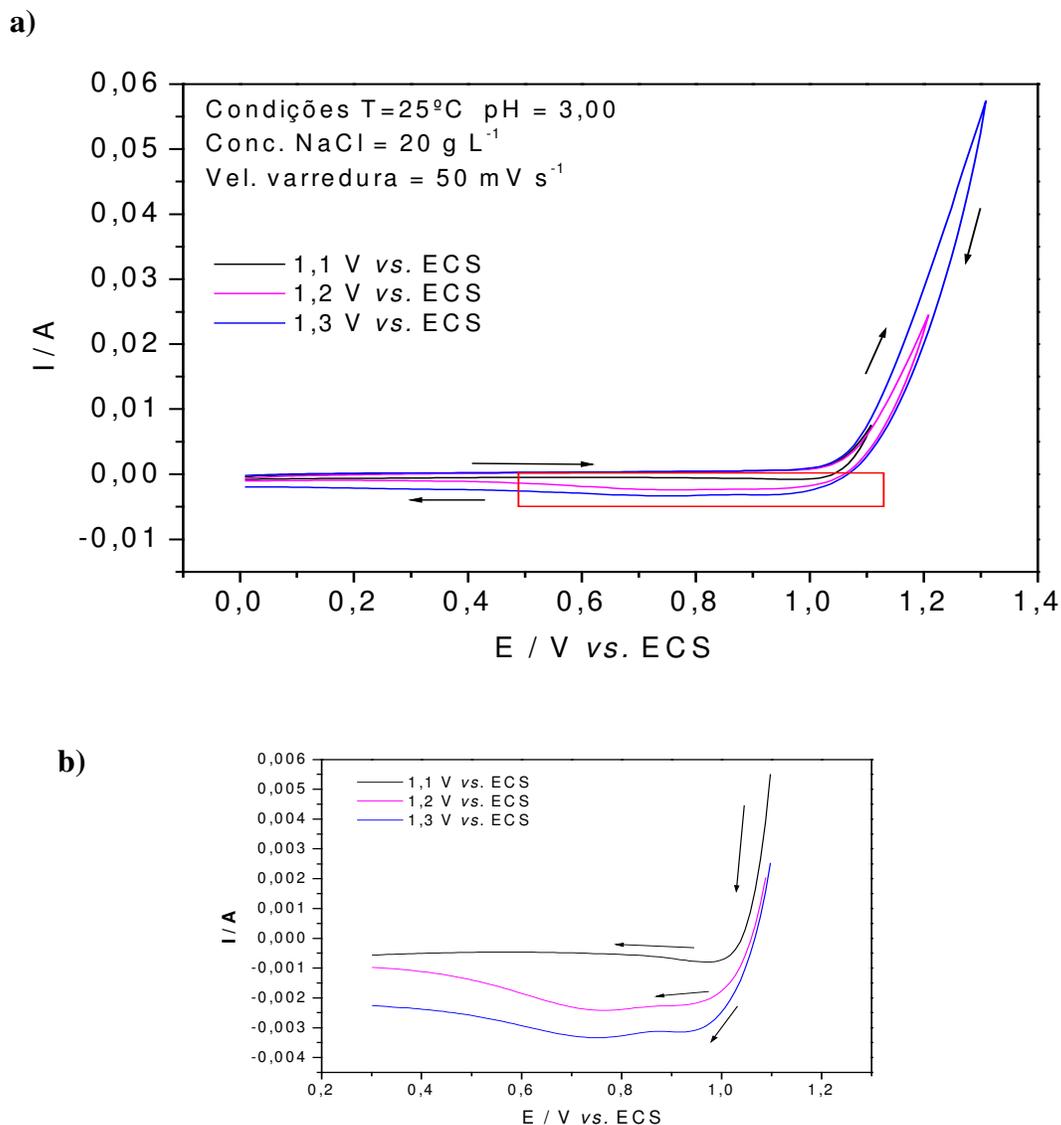


Figura 4.8. Ensaio voltamétrico empregando diferentes intervalos de potencial, utilizando solução de  $\text{NaClO}_4$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  com  $20 \text{ g/L}$  de  $\text{NaCl}$  na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}$  3 ajustado com  $\text{HCl}$ . Figura b: ampliação da imagem em destaque na figura a.

No entanto, com o aumento da temperatura observa-se somente a presença de um único patamar de redução na figura 4.7. Isto ocorre porque em temperatura acima de  $40^{\circ}\text{C}$  o hipoclorito se oxida ou reage quimicamente formando o clorato, de acordo com a reação da equação 4.8:



Logo, verifica-se somente o patamar de redução do íon clorato na Figura 4.7, comprovando as possíveis reações.

Na Figura 4.9 tem-se a comparação dos dados voltamétricos para a solução de perclorato de sódio (0,05 mol/L) com 20 g/L de NaCl, nas temperaturas de 25° C e 70° C, e para a solução contendo apenas perclorato de sódio na temperatura de 70°C.

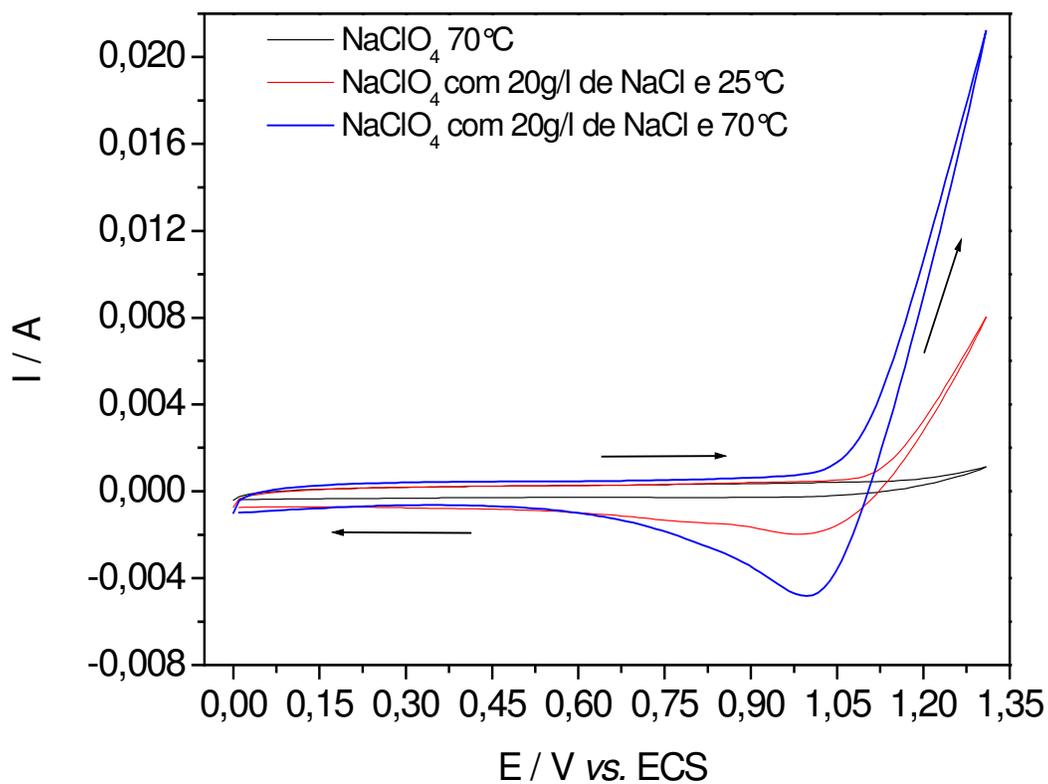


Figura 4.9. Comparação do comportamento da corrente em função do potencial nas condições das temperaturas de 25° C e 70° C indicadas no gráfico em solução de perclorato de sódio 0,05 mol/L com 20g/L de NaCl , pH 3, velocidade de varredura 50 mV/s.

Conforme a Figura 4.9 o aumento da corrente do ensaio utilizando temperatura de 70°C é decorrente do aumento da velocidade da reação 4.2 Com isso, apenas impondo temperatura o processo torna-se mais eficiente.

Após analisarmos o comportamento voltamétrico para as concentrações de 20 g/L de NaCl, foram feitos experimentos voltamétricos com a solução de trabalho contendo 250 g/L de NaCl nas temperaturas de 25° C e de 70° C . Os resultados são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11.

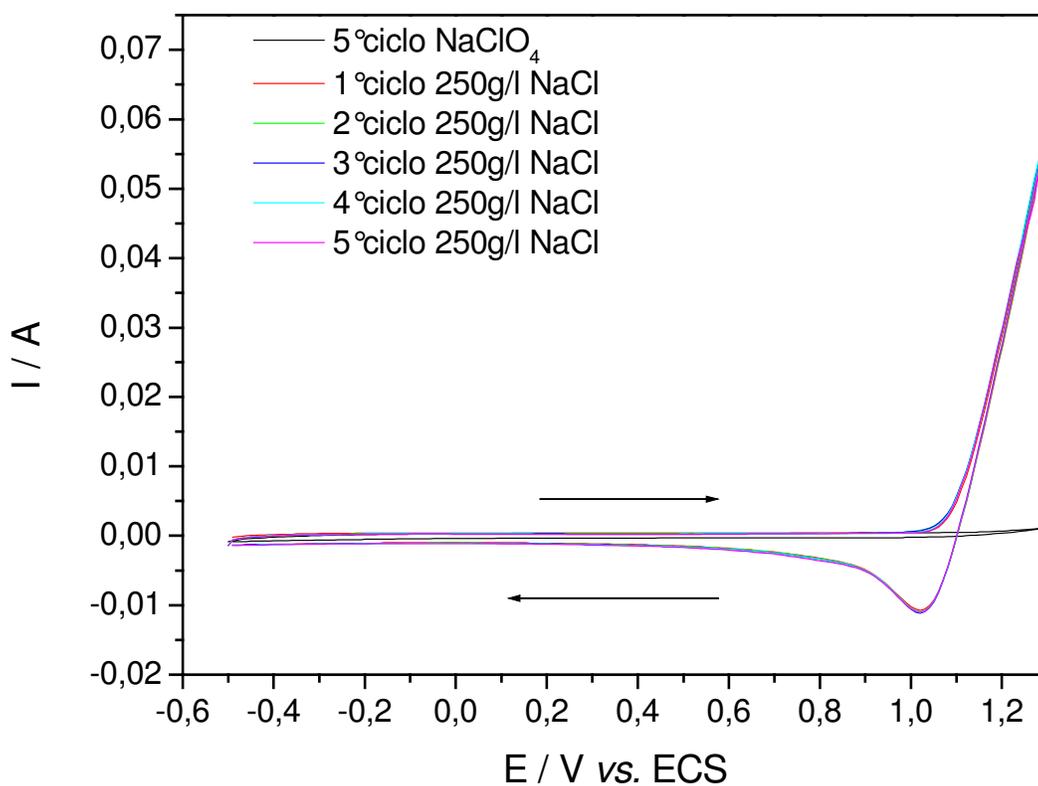


Figura 4.10. Voltametria cíclica sobre o eletrodo de DSA<sup>®</sup> utilizando uma solução NaCl 250 g/L, com pH 3 ajustado com HCl, na temperatura 25°C, velocidade de varredura de 50 mV/s.

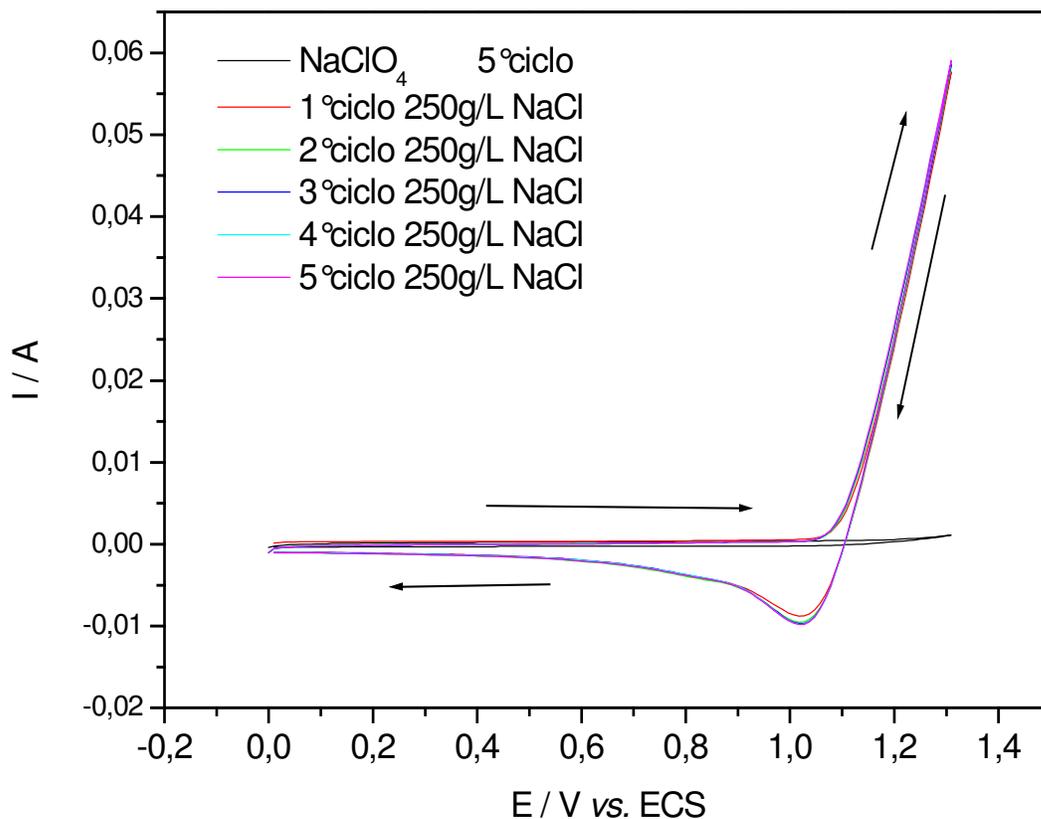


Figura 4.11. Voltametrias cíclicas utilizando o eletrodo de trabalho do tipo DSA<sup>®</sup> com as soluções de 250 g/L. pH 3 (ajustado com ácido clorídrico (HCl)). Velocidade de varredura: 50mV/s. Temperatura de 70°C.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 verifica-se que o potencial de oxidação dos íons  $\text{Cl}^-$  na temperatura de 25°C, está em torno de 1,05 V *vs.* ECS, e na temperatura de 70° C esse potencial está em torno de 0,95 V *vs.* ECS. O aumento da temperatura resulta em redução do potencial de oxidação e um aumento na corrente de desprendimento do gás cloro.

A Figura 4.12 compara os experimentos voltamétricos de oxidação do cloreto nas temperaturas de 25° C e 70° C. Com o aumento da temperatura, há um aumento na corrente de oxidação do íons  $\text{Cl}^-$  e o deslocamento do potencial de desprendimento do gás cloro para um

valor menor, passando de 1,05 V para 0,95 vs. ECS reduzindo o sobrepotencial para a reação de desprendimento do gás cloro em 0,1V.

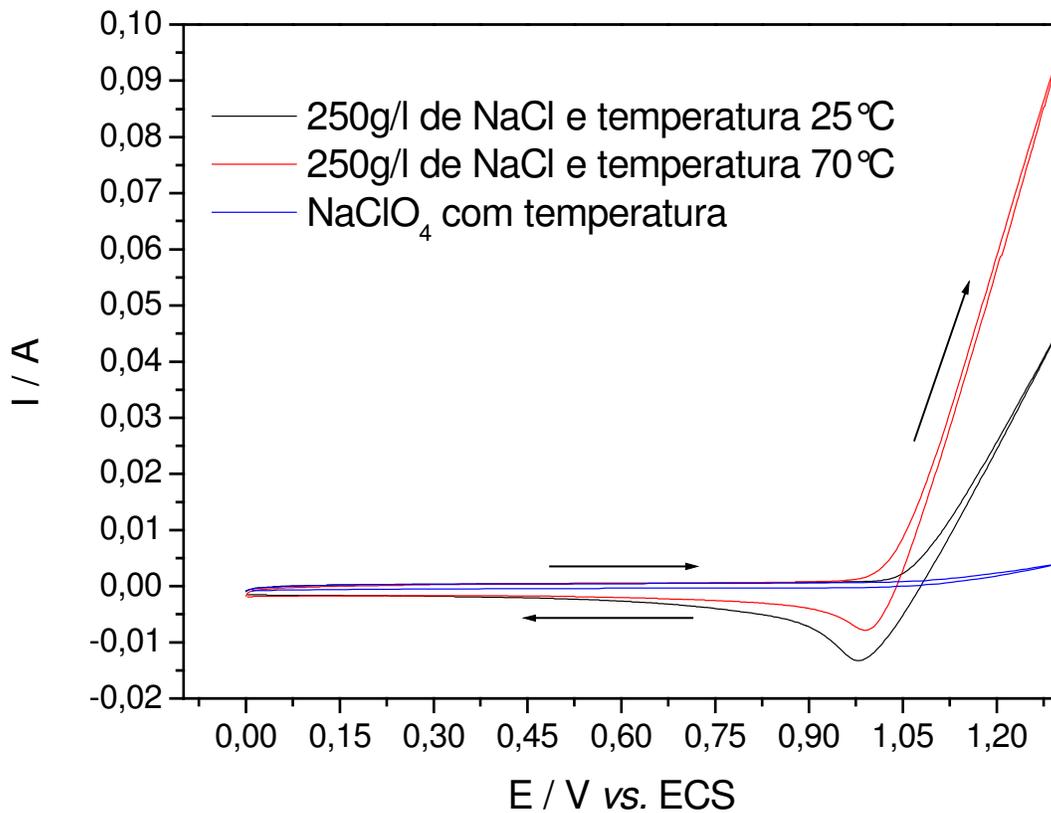


Figura 4.12 Comparação do comportamento da corrente em função do potencial nas temperaturas de 25 °C e 70 °C, numa solução contendo 250 g/L de NaCl. Velocidade de varredura 50 mV/s. pH 3, ajustado com ácido clorídrico (HCl).

O gráfico da figura 4.12 mostra que apenas aumentando a temperatura o processo torna-se mais eficiente e, com isso mais econômico devido a melhora na eficiência elétrica. Finalizado os estudos das reações anódicas no eletrodo de DSA<sup>®</sup>, começou-se a estudar as reações catódicas.

#### 4.2.2 Estudo da Reações de Redução nos EDG

Encerradas as investigações das reações anódicas, iniciaram-se as análises das reações catódicas no eletrodo de EDG. Foram avaliadas duas soluções de trabalho, uma com  $\text{NaClO}_4$  0,05 mol/L e outra solução de hidróxido de sódio com 320 g/L, onde o objetivo era analisar a corrente obtida numa faixa de potencial, favorável à redução de  $\text{O}_2$  como mostra a Figura 4.13.

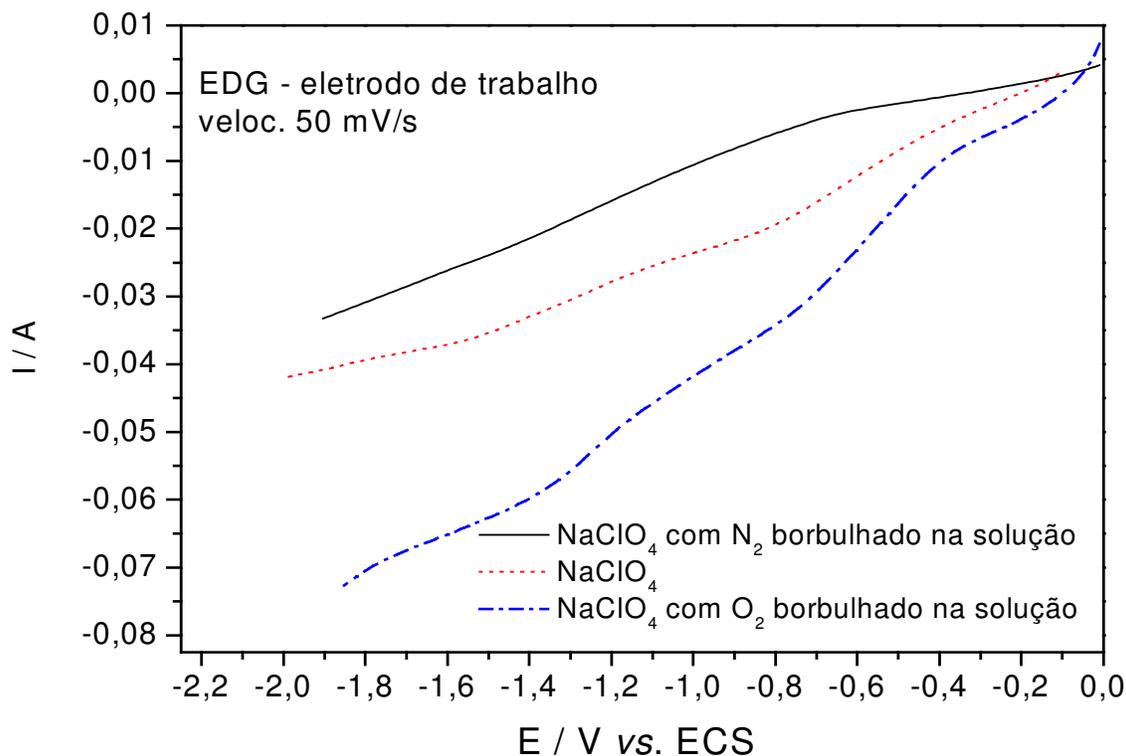
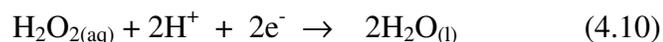


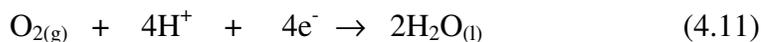
Figura 4.13 Voltametria linear comparando a reação catódica para a solução de  $\text{NaClO}_4$  0,05 mol/L nas condições descritas na figura. Velocidade de varredura de 50 mV/s, temperatura da solução de 25°C, pH 3 e condutividade da solução 4,6 mS.s.

A Figura 4.14 apresenta a comparação das voltametrias lineares com diferentes concentrações de  $\text{O}_2$  dissolvido na solução de  $\text{NaClO}_4$  0,05 mol/L, pH 3. Na primeira voltametria

foi utilizado N<sub>2</sub> para retirar o O<sub>2</sub> da solução, para analisar a corrente sem a presença de O<sub>2</sub>. Na segunda voltametria o O<sub>2</sub> reduzido foi o da própria solução e na terceira foi borbulhado O<sub>2</sub> até atingir o ponto de saturação da solução. A diferença das correntes nas voltametrias se dá pela reação de redução do O<sub>2</sub> para água, passando pela formação do peróxido de hidrogênio conforme as equações 4.9 e 4.10:



Na Figura 4.13, na presença de oxigênio são observados dois patamares de redução do O<sub>2</sub>. O primeiro patamar envolve a troca de 2e<sup>-</sup>, gerando o peróxido de hidrogênio. No segundo patamar, observa-se a troca de mais 2e<sup>-</sup> que representa a redução do peróxido de hidrogênio em água. Contudo, o O<sub>2</sub> pode reduzir-se diretamente para água trocando 4 elétrons de acordo com a reação 4.11 [5,7,8].



Em seguida, foram analisadas voltametrias lineares de redução do oxigênio utilizando soluções com diferentes concentrações de NaOH, e diferentes modos de oxigenação da solução. Os experimentos de voltametria de varredura linear são apresentados na Figura 4.13.

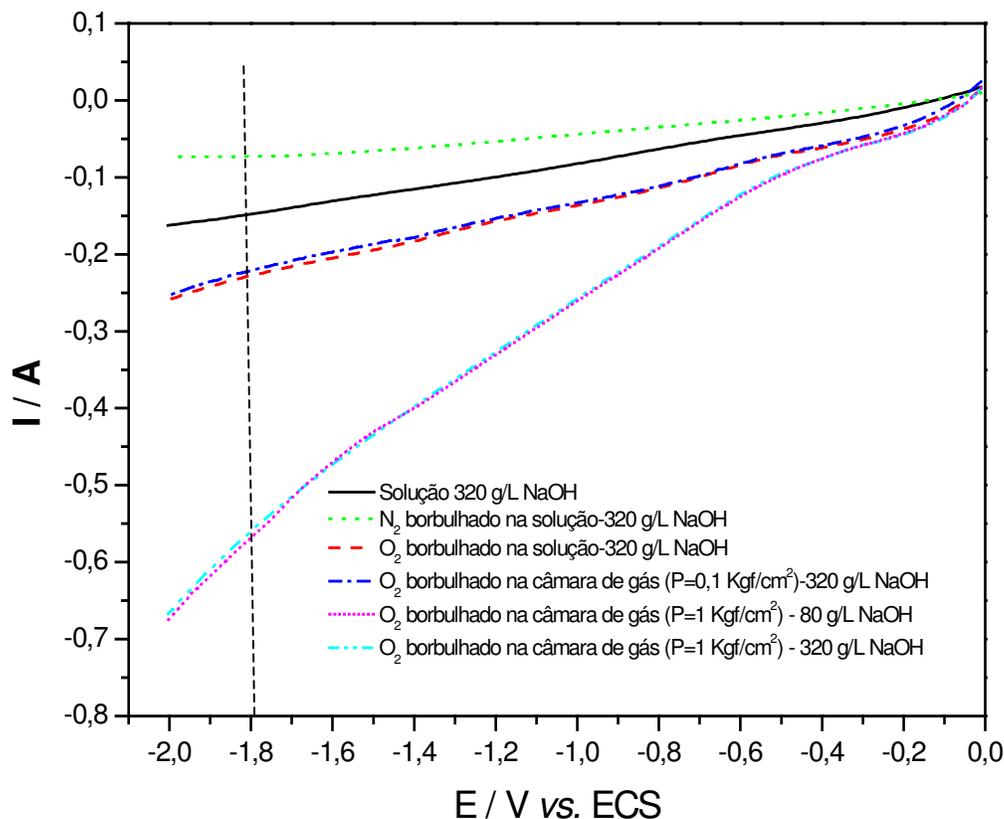


Figura 4.14. Voltametria linear catódica para a solução de NaOH nas condições descritas na figura. Velocidade de varredura: 50 mV/s, temperatura: 25°C e pH 12,68.

Analisando o potencial em -1,8 V vs. ECS da Figura 4.13 verificou-se que a concentração do NaOH não tem influência diretamente na corrente, mas sim o método de oxigenação da solução.

Foram analisadas voltametrias de varredura linear em diferentes pressões de percolação do oxigênio, via câmara de gás no EDG. O objetivo foi chegar a pressão ótima de trabalho e para isso foram analisadas as correntes em diferentes pressões. Quando os ciclos começaram a sobrepor-se, a pressão limite introduzida no eletrodo foi encontrada, como mostra a Figura 4.15.

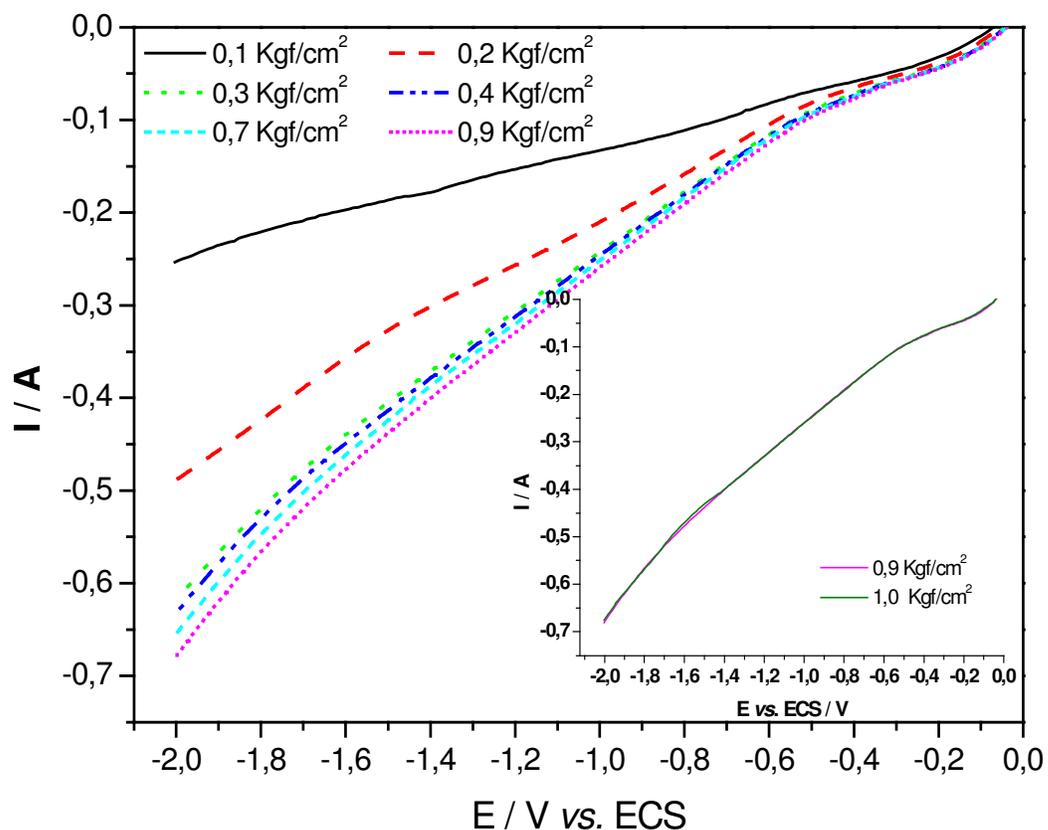


Figura 4.15. Voltametria de varredura linear da reação catódica com solução de NaOH 320 g/L em pH 12,68 para diferentes valores de pressão de O<sub>2</sub> na câmara de gás, como descrito na figura. Velocidade de varredura: 50 mV/s. Temperatura: 25°C.

O eletrodo de difusão gasosa foi analisado utilizando-se diferentes pressões via câmara de gás. Os valores de pressão variaram de 0,1 kgf/cm<sup>2</sup> a 1 kgf/cm<sup>2</sup>. Notou-se, que com o aumento das pressões a corrente também aumentava até que em 0,9 kgf/cm<sup>2</sup> e 1 kgf/cm<sup>2</sup> começou a sobrepor o ciclo voltamétrico.

Com esses resultados percebe-se que a pressão no qual foi obtido a maior corrente para a RDO foi a pressão de 0,9 kgf/cm<sup>2</sup>, mas a pressão ótima de trabalho foi a de 0,4 kgf/cm<sup>2</sup>, devido a proximidade das correntes nas pressões de 0,3 kgf/cm<sup>2</sup>, 0,4 kgf/cm<sup>2</sup>, 0,7 kgf/cm<sup>2</sup> e 0,9 kgf/cm<sup>2</sup>.

Logo, a pressão de  $0,4 \text{ kgf/cm}^2$  mostrou ser uma corrente eficiente, a uma vazão de gás de  $2,6 \times 10^{-5} \text{ L/s}$ , evitando o desperdício de oxigênio.

Após os estudos de pressão, foi investigado, qual a melhor porcentagem de catalisador a ser introduzida no EDG. Para isso, utilizou-se uma célula de compartimento único, empregando como eletrodo de trabalho o EDG com as porcentagens de 0, 10%, 15%, 25% e 30% de cobre. Como contra eletrodo foi utilizado o eletrodo do tipo DSA<sup>®</sup> e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado.

A solução utilizada nos experimentos foi NaOH, 320 g/L. Os estudos voltamétricos utilizando-se diferentes porcentagens de catalisador são mostrados na Figura 4.15. Este estudo foi realizado com o intuito de identificar qual a melhor concentração de Cu em pó, introduzido no eletrodo.

Os eletrodos de EDG com catalisador para este ensaio, foram preparados utilizando o método 1 e os ensaios voltamétricos, foram realizados na pressão de  $0,4 \text{ kgf/cm}^2$  (vazão  $= 2,6 \times 10^{-5} \text{ L/s}$ ), sendo esta a melhor pressão de trabalho. A Figura 4.16 compara os ensaios utilizando os eletrodos de difusão gasosa com as diferentes concentrações de catalisador.

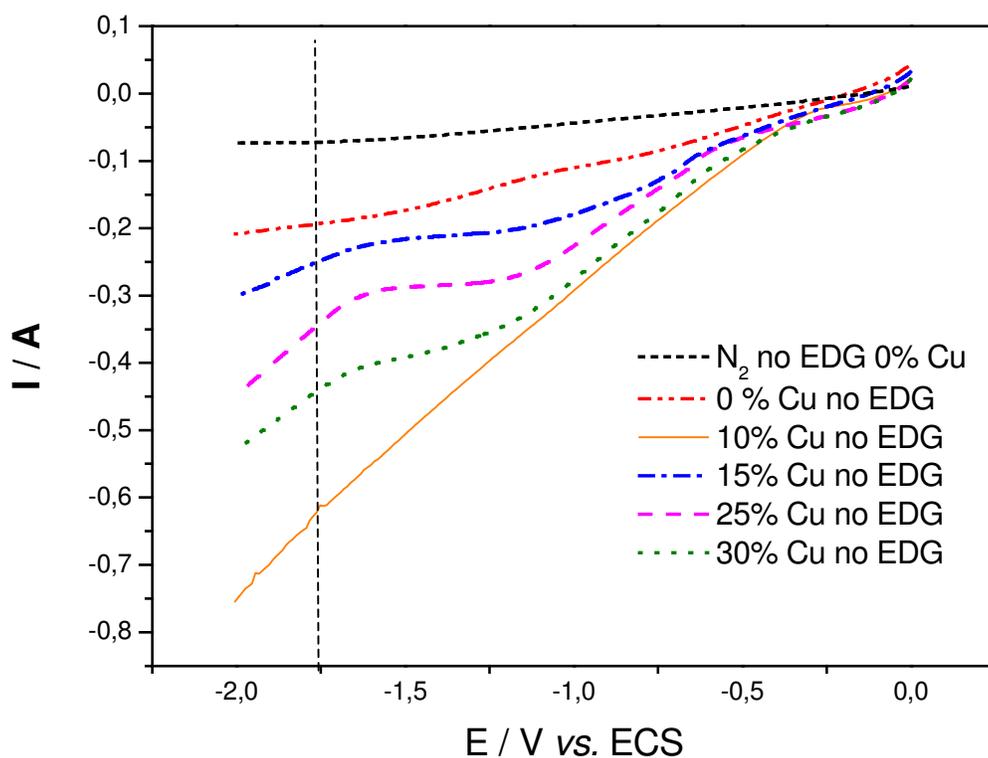


Figura 4.16. Voltametrias de varredura linear da redução de  $O_2$ , para diferentes concentrações de Cu, em solução de NaOH 320g/L, pH 13,6. Temperatura 25°C. Velocidade de varredura: 50 mV/s. Os eletrodos de EDG com catalisador foram preparados segundo o método 1.

Observa-se na Figura 4.16 que houve um aumento da corrente em todas as concentrações de catalisador, mas a concentração de catalisador introduzida no EDG, que mostrou um melhor desempenho para a RDO e um aumento da corrente na ordem de 4 vezes em relação ao EDG sem catalisador, foi o EDG com 10% Cu. Identificada qual a melhor concentração de catalisador a ser adicionada no EDG, diferentes métodos de preparo dos EDG foram investigados.

O método 2 consiste no tratamento térmico do pigmento gráfico junto com o catalisador nas temperaturas de 300°C, 500°C e 800°C. A quantidade de catalisador seguiu o propósito do método 1 no qual a concentração de catalisador introduzida foi de 10%. Após o tratamento térmico, as massas condutoras foram preparadas e os eletrodos produzidos e, em seguida,

submetidos a testes voltamétricos na célula eletroquímica. Os resultados voltamétricos são apresentados na Figura 4.17.

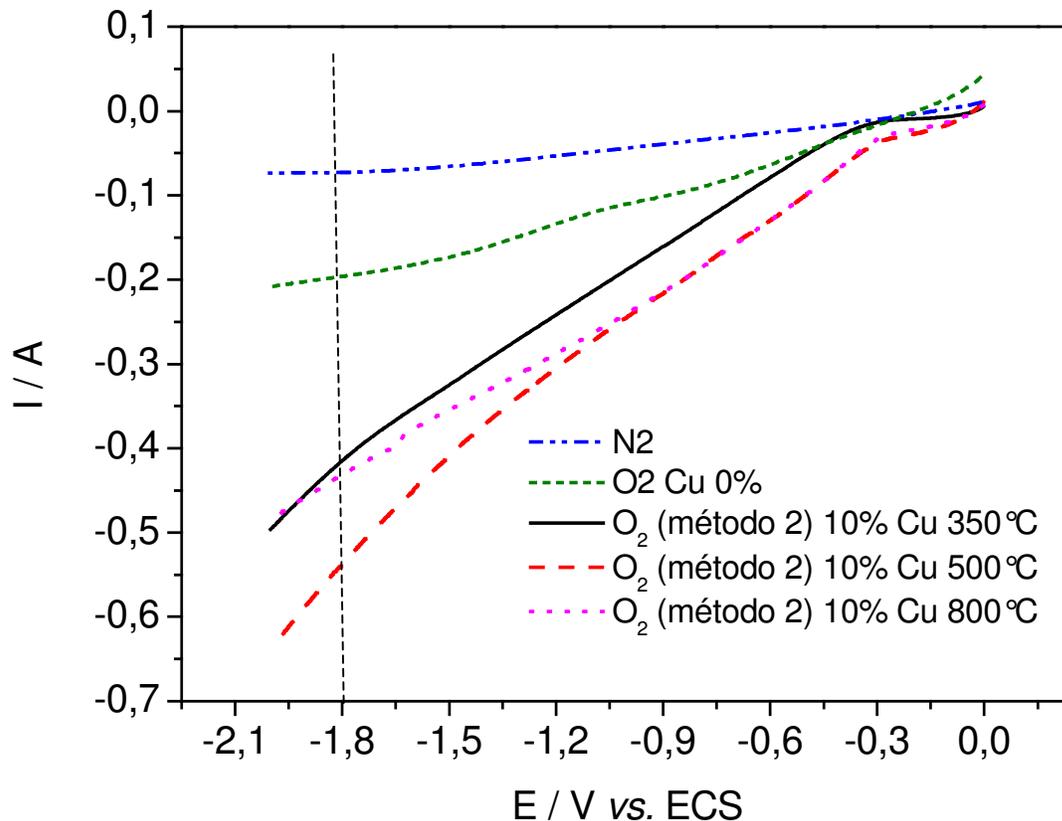


Figura 4.17. Voltametrias de varredura linear utilizando-se o método 2, a solução de NaOH 320g/L, pH 13,6. Temperatura 25°C, velocidade de varredura: 50 mV/s. Pressão de O<sub>2</sub>: 0,4 kgf/cm<sup>2</sup>.

Conforme a figura 4.17 a temperatura no qual foi obtido o melhor desempenho voltamétrico para a redução do O<sub>2</sub> foi a de 500°C, cuja corrente foi de -0,65 A no potencial de 2,0V vs. ECS, como destacado na Figura 4.16. De acordo os resultados obtidos, a temperatura utilizada para o preparo da massa não alterou a eficiência dos eletrodos, porém deve ser ressaltado que a permeabilidade dos eletrodos foi alterada e isso pode interferir nos resultados voltamétricos.

Para outro método de introdução do Cu na massa, denominado método 3, também foi utilizado a melhor concentração de catalisador do método 1. Neste método, a introdução do catalisador na massa condutora foi realizado durante o preparo da massa.

O catalisador foi introduzido junto com o álcool isopropílico, para melhor homogeneização. A Figura 4.18 apresenta uma comparação dos três métodos a fim de analisar qual o melhor método de introdução do catalisador.

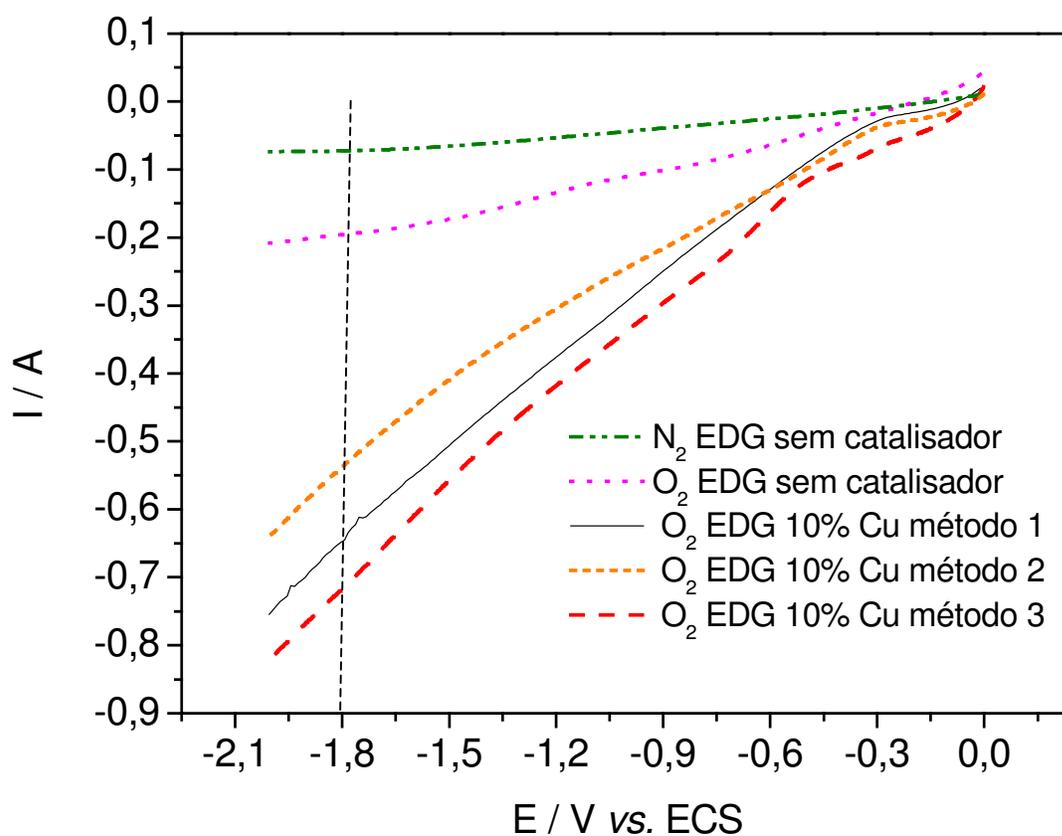


Figura 4.18. Voltametria linear comparando os métodos 1, 2 e 3, de introdução de catalisador, de acordo com a legenda do gráfico. Pressão de oxigênio: 0,4 kgf/cm<sup>2</sup>, solução de NaOH 320g/L, pH 13,6. Temperatura 25°C. Velocidade de varredura 50mV/s.

Comparando-se os três métodos de introdução de catalisador, o melhor método foi o 3, atingindo um maior valor de corrente no potencial de  $-1,8\text{V vs. ECS}$ . Uma vez determinado qual o melhor método para introduzir Cu na massa empregou-se o método 3 para o preparo dos eletrodos a serem utilizados nas eletrólises em escala de bancada.

### **4.3 Eletrólise em escala de bancada**

Iniciaram-se as eletrólises em escala de bancada utilizando-se uma célula de dois compartimentos nas temperaturas de  $25^{\circ}\text{C}$  e de  $70^{\circ}\text{C}$ . Nas eletrólises, avaliaram-se os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono pirolítico, o EDG sem catalisador e o EDG com 10% de catalisador de Cu, preparado a partir do método 3. Como anodo o eletrodo utilizado foi do tipo DSA<sup>®</sup>. As soluções utilizadas para as eletrólises foram: anólito - solução de 250 g/L de NaCl, pH 3 ajustado com HCl, e católito - solução de 320 g/L NaOH, pH 13,7.

#### **4.3.1 Eletrólise em escala de bancada na temperatura $25^{\circ}\text{C}$**

Nos ensaios de eletrólise investigou-se o desempenho de cada eletrodo em relação aos seguintes parâmetros: potencial de célula, concentração de cloro combinado e concentração de cloro livre. A medida da diferença de potencial (ddp) da célula foi monitorada utilizando um multímetro da marca Minipa que possui um programa capaz de monitorar a ddp ao longo do tempo de eletrólise.

Comparando os resultados da ddp entre os eletrodos, o eletrodo de EDG com 10 % de catalisador de Cu foi o que obteve o melhor desempenho nas eletrólises.

O EDG com catalisador reduziu em 1,95 V a voltagem da célula, em comparação com o carbono pirolítico. Este valor em porcentagem representa uma redução de 24% no potencial da célula, como apresentado na Figura 4.19.

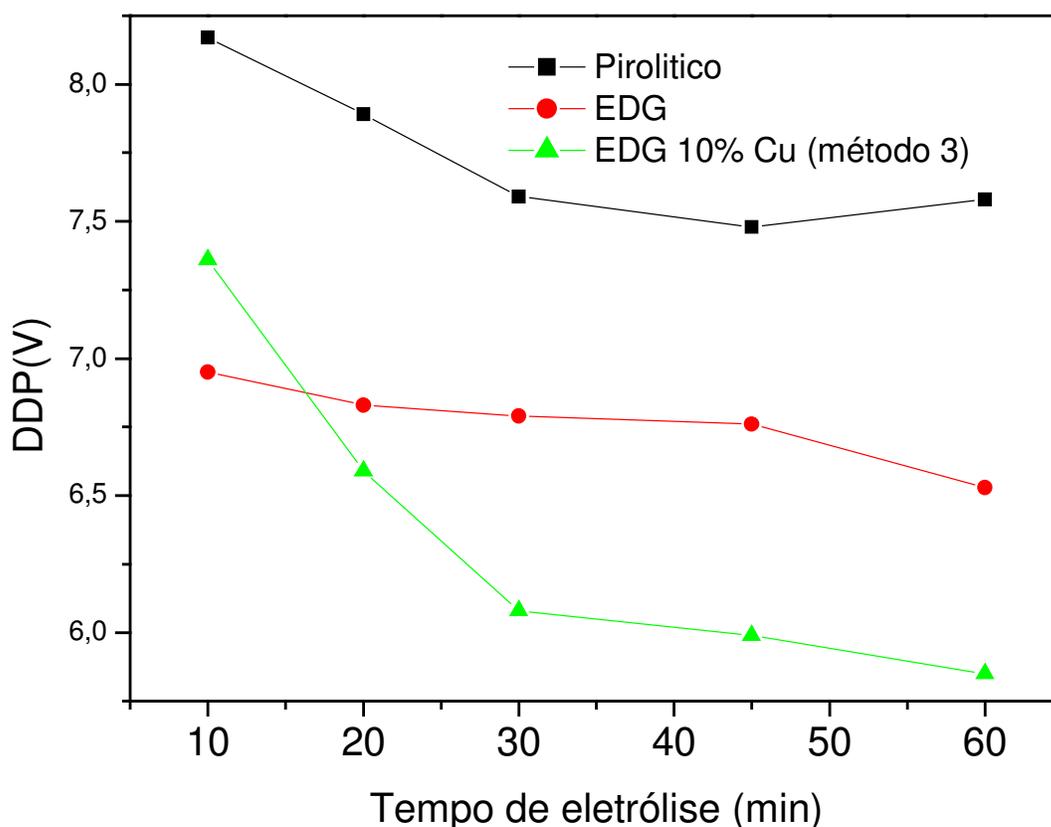


Figura 4.19. Gráfico comparando a diferença de potencial entre os eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% de Cu (método 3), na temperatura de 25°C. Anólito: solução de 250g/L com pH 3 (ajustado com HCL) e católito: solução de 320g/L com pH 13,7. Pressão de O<sub>2</sub> = 0,4 kgf/cm<sup>2</sup>.

Comparando-se a diferença de potencial dos eletrodos no tempo de 60 minutos, o eletrodo de difusão gasosa mostrou no decorrer do tempo de eletrólise uma tendência a melhorar a eficiência. Isso é possível devido ao EDG passar por um processo de ativação no qual este possui sítios ativos e não ativos, onde a solução e o gás se encontram e no decorrer da eletrólise esses sítios que não são ativos tornam-se ativos.

A concentração de cloro combinada foi obtida a partir do método iodométrico descrita no Capítulo 3, e a sua quantificação calculada pela equação (24), cujo método é muito utilizado

pelas indústrias de cloro-soda. O gráfico da Figura 4.20 apresenta as concentrações de cloro nos tempos de: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de eletrólise, para os diferentes tipos de eletrodos utilizados.

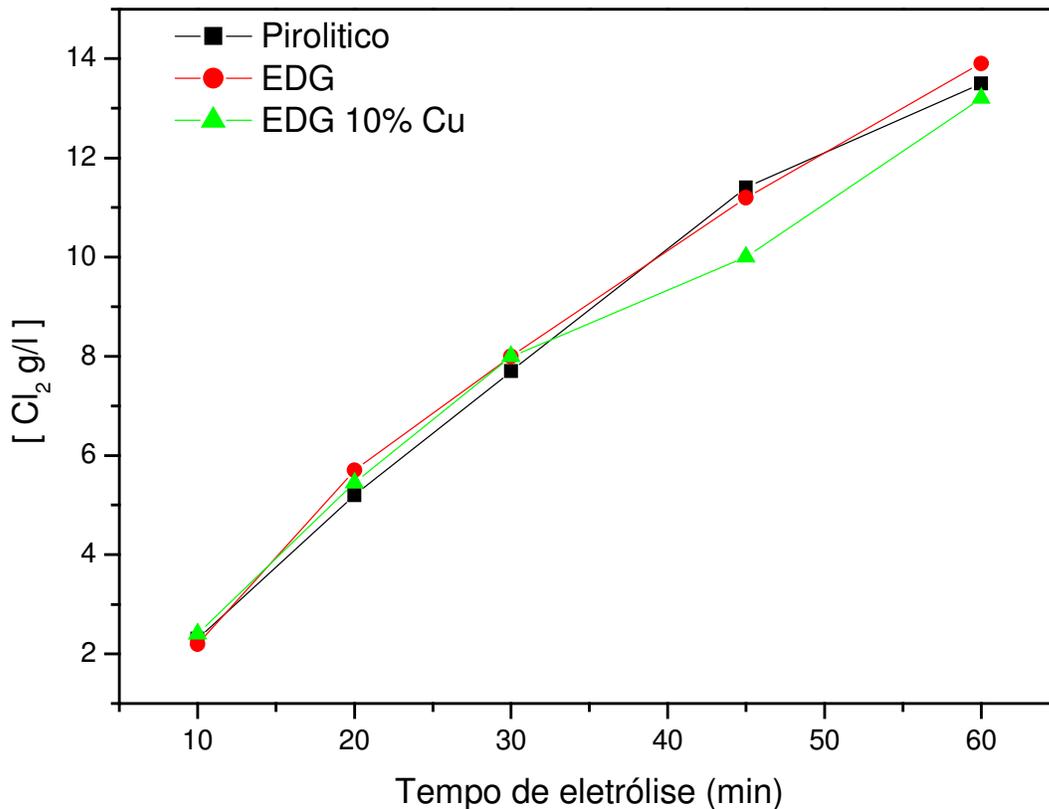


Figura 4.20. Gráfico de concentração de cloro em função do tempo de eletrólise, comparando-se os eletrodos : carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% catalisador Cu. Como ânólito a solução de 250 g/L de NaCl, pH 3 e como católito a solução de 320 g/L NaOH. Temperatura de 25°C. Densidade de corrente de 247 mA/cm<sup>2</sup>, comumente usada pela indústria de cloro soda [54].

De acordo com a Figura 4.20, a concentração de cloro em todos os eletrodos manteve-se bem próxima. Esse comportamento era esperado, pois a corrente utilizada em todas as eletrólises foi de 247 mA/cm<sup>2</sup>. Uma vez saturada a solução com o cloro combinado/ativo, deu-se início a liberação do gás cloro. A quantificação do gás cloro liberado, foi possível, pelo borbulhamento

deste numa solução de iodeto de potássio contendo 360 g/L, armazenada num lavador de gás conectado ao compartimento anódico da célula eletroquímica.

Na presença do cloro, o iodo é deslocado de seu sal possibilitando quantificar o cloro a partir do iodo deslocado. A reação que ocorre no lavador de gás é a reação 4.12:



Este procedimento foi necessário para que o gás cloro fosse quantificado pela titulação iodométrica, sendo a reação da titulação igual a reação (3.1). A partir de 30 minutos de eletrólise, apenas o EDG com 10 % de catalisador, em temperatura 25°C, o gás cloro foi possível ser analisado no lavador de gás como mostra a figura 4.21.

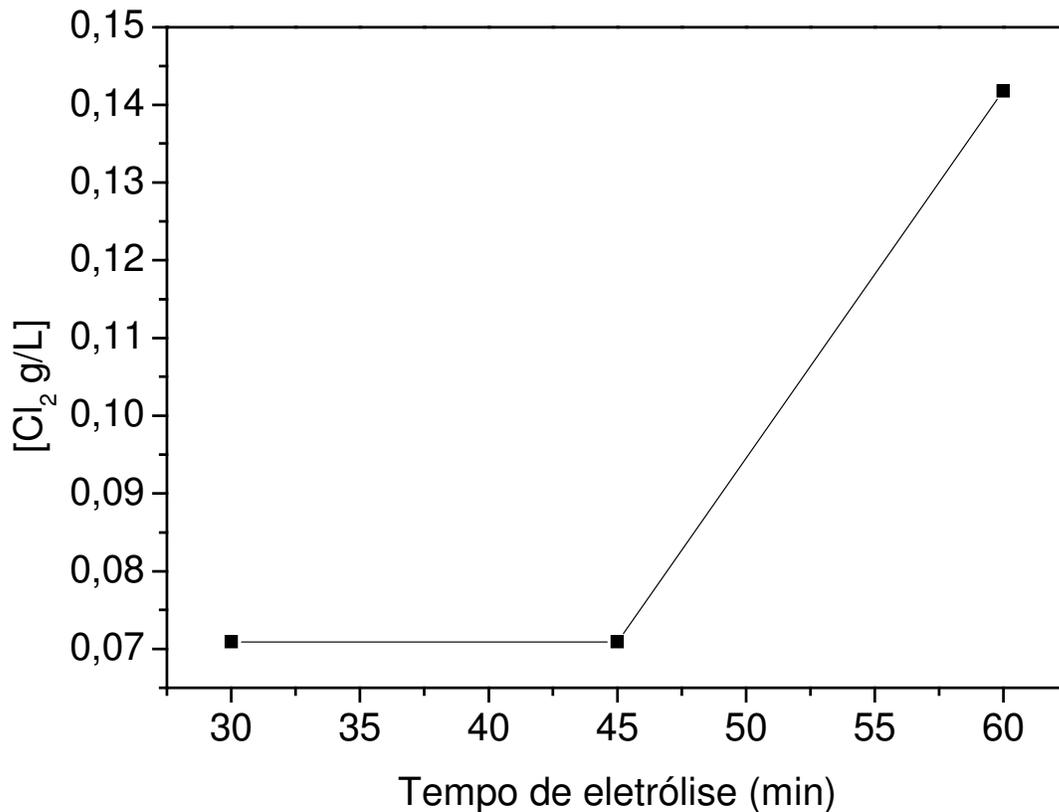


Figura 4.21. Gráfico do tempo de eletrólise em relação a concentração de cloro no lavador de gás, em temperatura 25°C, com EDG 10% catalisador. Como ânólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e como cátólito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm<sup>2</sup>.

Nota-se que a concentração de cloro no lavador de gás começa a ser quantificada a partir do tempo de 30 minutos de eletrólise na temperatura de 25°C. Isto pode ser explicado pelo fato de que a temperatura mais baixa, 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 Eletrólise em escala de bancada na temperatura 70° C**

Finalizados os estudos com os eletrodos em temperatura ambiente os eletrodos foram testados na temperatura de 70°C, pois, a indústria utiliza o processo de produção do gás cloro em temperaturas próximas a essa.

A Figura 6.8 compara os eletrodos: carbono pirolítico, EDG sem catalisador, EDG 10% catalisador Cu na temperatura de 70° C. Para que fosse possível atingir a temperatura de 70° C foi necessário utilizar um equipamento de banho termostaticado da marca Nova Ética, no qual a temperatura foi programada e manteve-se constante por todo tempo de eletrólise.

Ao longo de uma hora de eletrólise observa-se na Figura 4.22 que a diferença de potencial entre o carbono pirolítico e o EDG 10 % de catalisador Cu é em torno de 1,2 V.

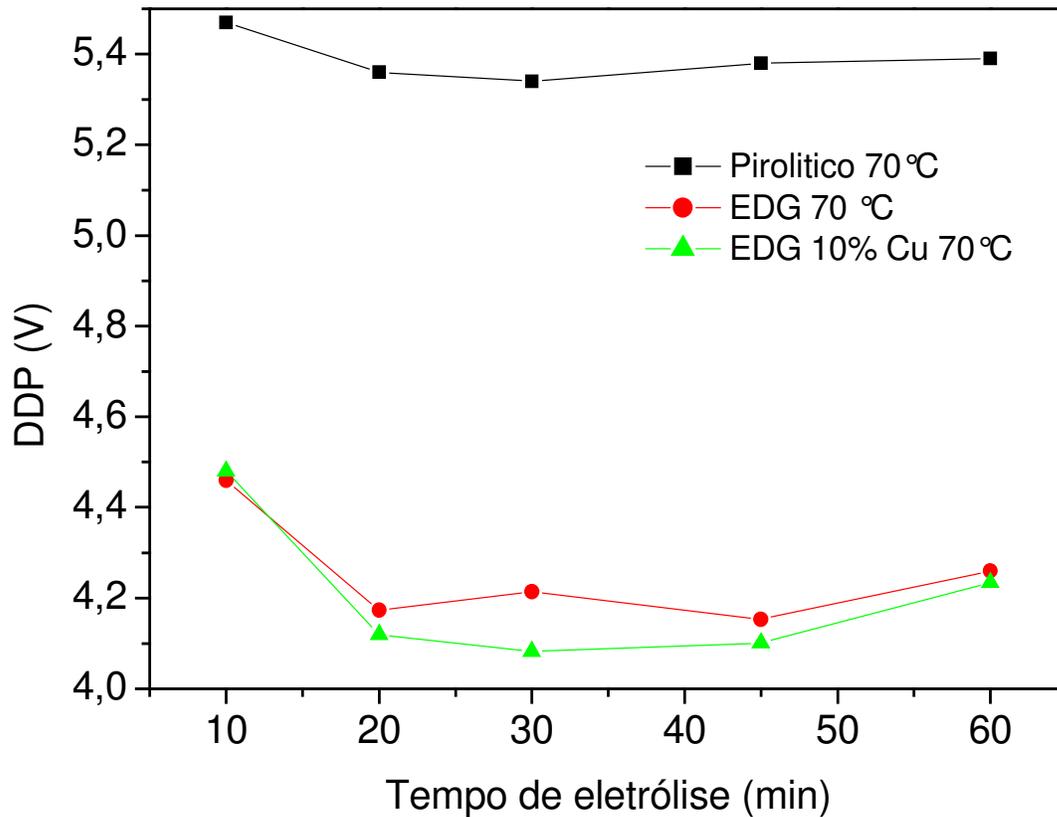


Figura 4.22. Comparação entre a diferença de potencial dos eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador, EDG com 10 % catalisador (método 3) na temperatura de 70° C. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e como católito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm<sup>2</sup>.

Comparando-se a ddp nas eletrólises na temperatura de 25°C e 70°C nota-se que à 25°C há uma eficiência menor na diferença de potencial, porém a ddp da célula sob 70°C começa em um potencial menor do que o potencial da célula a 25°C. Sendo assim, ao utilizar o processo sob temperatura mais alta há uma diminuição na ddp da célula. A Figura 4.23 compara a ddp da célula nas temperaturas de 25°C e 70°C

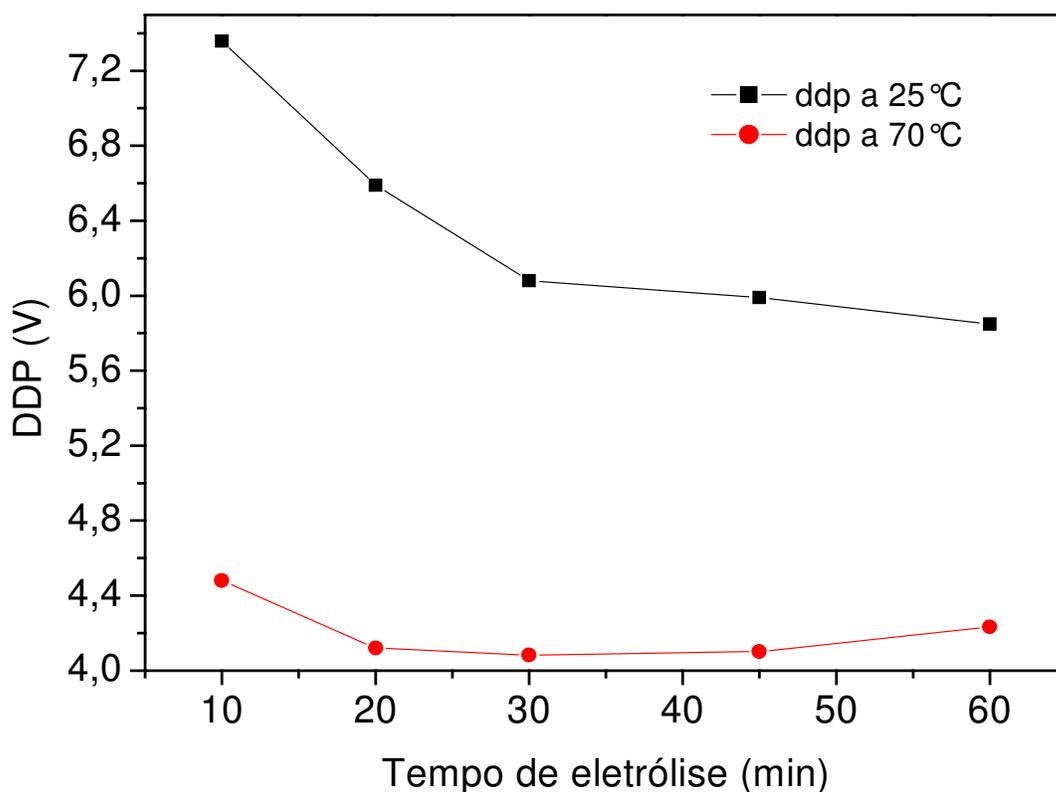


Figura 4.23. Comparação entre a diferença de potencial dos eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador, EDG com 10 % catalisador (método 3) nas temperaturas de 25°C e 70° C. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e como católito a solução de 320 g/L NaOH. A corrente utilizada foi de 247 mA/cm<sup>2</sup>.

Na figura 4.23 é possível observar que com o aumento da temperatura, o processo na célula torna-se mais eficiente. A melhora da eficiência pode ser explicada devido o aumento da velocidade das reações com o aumento da temperatura. De acordo com a Figura 4.23 no tempo de 60 minutos a diferença de potencial entre as duas temperaturas é em torno de 1,6V.

A Figura 4.24 apresenta as concentrações de cloro produzidas nos tempos de: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de eletrólise, para os três tipos de eletrodos na temperatura de 70°C.

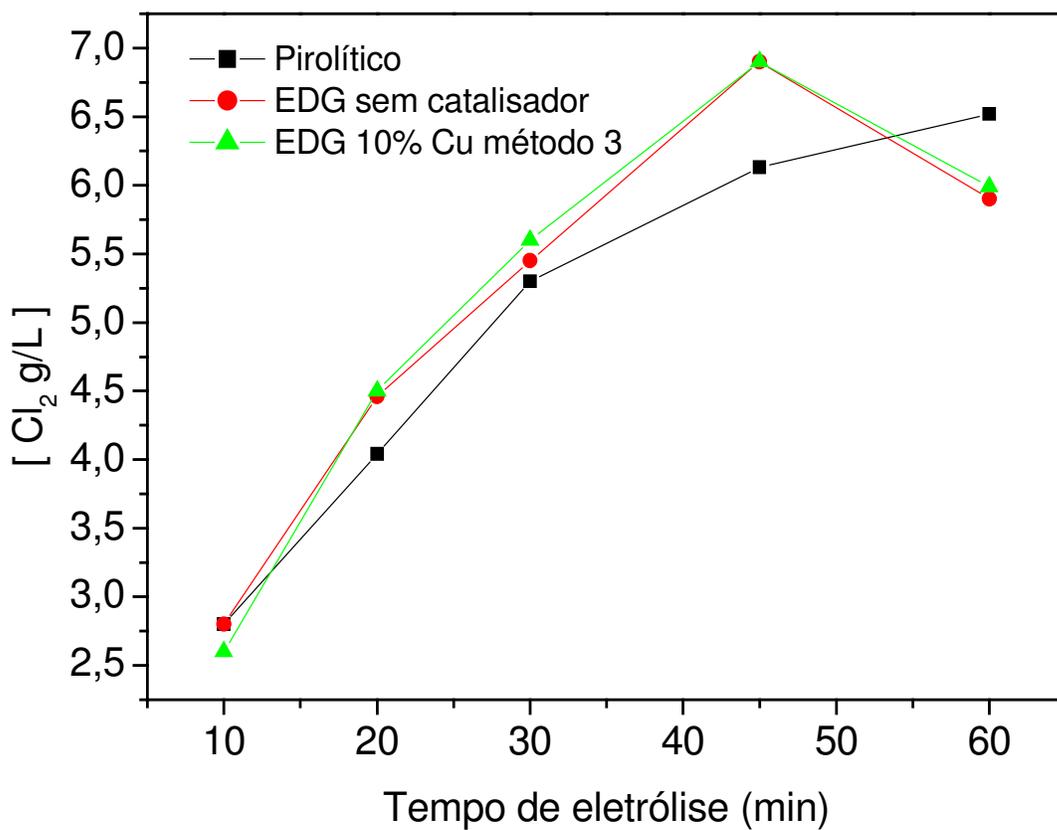


Figura 4.24. Concentração de cloro no anólito em função do tempo de eletrólise, para os eletrodos de carbono pirolítico, EDG sem catalisador e EDG com 10% catalisador Cu. Como anólito a solução de 250 g/L de NaCl, pH 3, e como católito a solução de 320 g/L NaOH na temperatura de 70°C. A corrente foi de 247 mA/cm<sup>2</sup>.

O gás cloro também foi analisado no lavador de gás para a temperatura de 70°C e os dados apresentados na Figura 4.25.

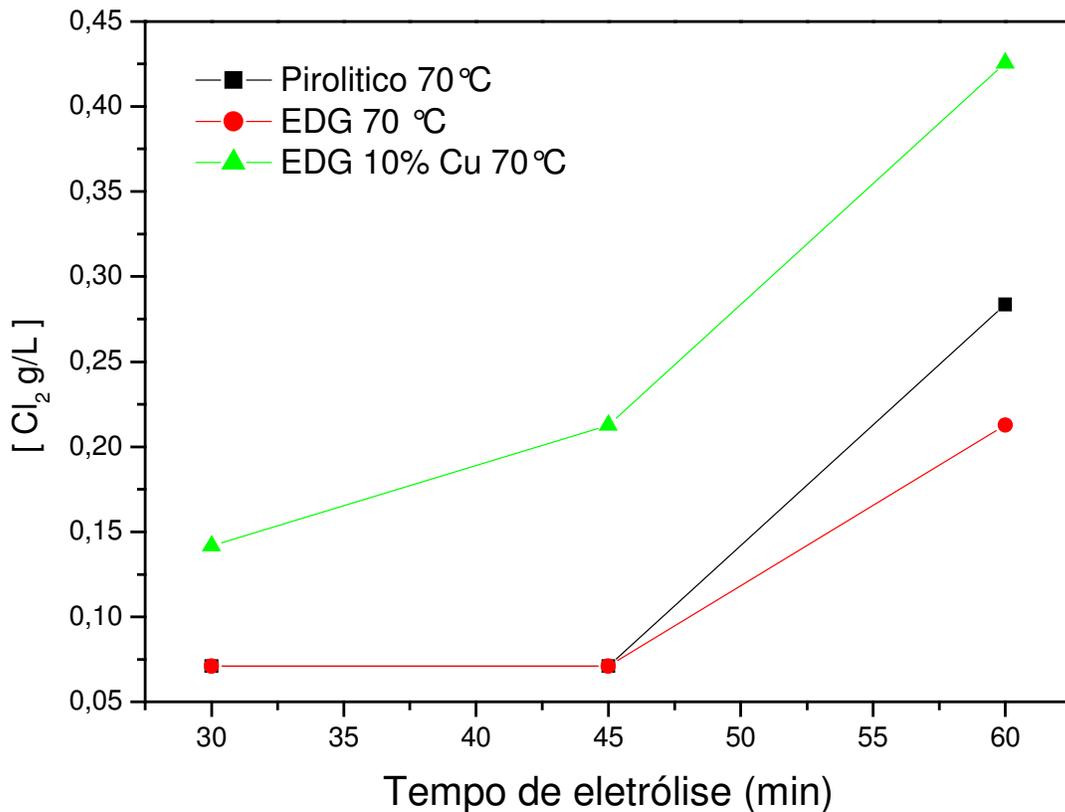


Figura 4.25. Concentração de cloro no lavador de gás em função do tempo de eletrólise, na temperatura de 70° C para os três tipos de eletrodos mencionados na figura. Como ânólito a solução de 250 g/L de NaCl pH 3 e como católito a solução de 320 g/L NaOH.

Nota-se que utilizando a temperatura de 70° C todos os eletrodos geram gás cloro a partir do tempo de 30 minutos de eletrólise. Provavelmente, devido ao aumento da velocidade da reação 4.2, ocasionado pelo aumento da temperatura. Os ensaios de eletrólise nas temperaturas analisadas mostraram que o eletrodo com 10 % cobre foi a melhor opção, melhorando a eficiência da célula e diminuindo a diferença de potencial. Com o emprego de temperatura ao redor de 70° C, a eficiência do catalisador aumentou em torno de 31% a concentração de gás cloro gerado.

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES

O emprego do EDG como catodo no processo de produção de cloro demonstrou que a reação de redução de  $O_2$  é uma alternativa viável para esse processo, possibilitando uma economia significativa no consumo de energia, uma vez que o potencial necessário para que esta reação ocorra é menor que o potencial utilizado na reação de desprendimento de hidrogênio, reação esta atualmente empregada nas indústrias.

Eletrodos do tipo EDG foram confeccionados, com diferentes concentrações do catalisador cobre em pó sob diferentes modos de introdução do catalisador no EDG. De acordo com os ensaios voltamétricos a melhor concentração de cobre introduzida foi a de 10 % (m/m) e o melhor método de confecção dos eletrodos foi o método 3, apresentando valores de corrente superiores aos demais métodos para um valor de potencial em torno de  $-1,8V$  vs. ECS. Estudos variando a pressão na câmara de gás mostraram que a melhor pressão a ser introduzida é a de  $0,4 \text{ kgf/cm}^2$ .

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de eletrólise a corrente constante, a melhor condição de geração de cloro é a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , com o eletrodo confeccionado a partir do método 3 contendo uma concentração de 10 % (m/m) cobre e pressão de oxigênio igual a  $0,4 \text{ kgf/cm}^2$ . Trabalhando sob essa condição um aumento de 31% na geração de cloro foi observada em relação ao realizado na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Sob temperatura de 25°C, foi obtida uma redução de aproximadamente 1,95 V na diferença de potencial eletroquímico da célula. Isso representa uma redução de 24 % da energia consumida no processo cloro soda. Tendo em vista que o custo do MWh tem aumentado de forma significativa nos últimos anos, comprometendo, em alguns casos, a produção anual da indústrias da área [53], essa economia tem um valor significativo e de grande importância.

Em números comparativos de eletrodo para eletrodo, para cada 1 tonelada de cloro gerado há uma redução de 120 kWh por tonelada de cloro. O carbono pirolítico consome 506 kWh enquanto que o EDG contendo 10% (m/m) de catalisador cobre, para a mesma tonelada, consumiria 386 kWh. Com essa redução há uma economia de energia de 120 kWh por tonelada de cloro, ou 24%. Esta porcentagem para a indústria é importante, pois o consumo mundial de energia para a produção de cloro soda está em torno de  $1,5 \times 10^{11}$  kWh/ano [53].

## **SUGESTÕES**

Para trabalhos futuros descrevo as seguintes sugestões:

- Realizar ensaios em reator piloto utilizando os eletrodos de grafite pirolítico, EDG contendo 10% (m/m) de catalisador de Cu, preparado segundo o método 3 e EDG sem catalisador.
- Preparar a massa precursora utilizando outros tipos de catalisadores como: Fe, Pt, Ag e AgHg.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grjotheim, K e Welsh, B. J. Aluminium Smelter Technology, Aluminium Verlag, Dusseldorf, (1980).
2. Prasad, S, Studies on Hall-Heroult Aluminium Electrowinning Process, J. Braz. Chem. Soc., 11(3), 245-251, (2000).
3. Pletcher, D e Walsh, F. C. Industrial Electrochemistry, Blackie A & P, 2<sup>nd</sup> ed., (1993).
4. Kiros, Y; Schwartz, Pyrolyzed, S macro cycles on high surface area carbons for the redction of oxygen in alkaline fuel cells. Electrochemical Society, Suecia v. 36, p547-555, (1991).
5. Antolini, E. Passos, Ticianelli, R. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica acta. Italy. V, 48. p263-270, 2002.
6. Gawdzik, A; S. Gaida; N. M. Yurchuk; N. Sofronkov..High-performance Gas Diffusion Electrode. Journal of applied chemistry.Ucrania, v. 74, p1064-1065, (2001).

7. Sugiyama, M; A. Sakata; H. Aikawa; N. Furuya. Journal of applied electrochemistry. Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process, (2003).
8. Nabae, Y. Yamanaka, I. Otsuka, K. Electro-catalysis of the Cu/carbon cathode for the reduction of O<sub>2</sub> during fuel-cell reactions. Applied Catalysis. Japan, v 280. p.149-155. (2005).
9. 1.Proceedings of the DE NORA S.p.A. – In the 75<sup>th</sup> Anniversary of its Foundation; Venice 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> of May/ 1998.
10. Vielstich, W.; Fuel Cells – Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy; Verlag Chem., GmbH (1970); 501 p.
11. Berger, C.; Handbook of Fuel Cell Technology; Prentice-Hall Inc. (1968); 607 p.
12. Bagotskii, V. S. e Vasil'ev, Yu. B.; Fuel Cells – Their Electrochemical Kinetics; Consultants Bureau (1966); 120 p.
13. Harrington, T. e Pletcher, D. J. Electrochem. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes Soc. v; 146 (8) 2983 – 2989, 1999.
14. Kornienko, G. V.; Kornienko, V. L.; Pustavalova, T. L.; Kenova, T. A.; Vasil'eva, I. S. e Kolyagin, G. A. Russian J. Appl. Chem., The influence of surfactants present in Ftoroplast-4D fluoroplastic suspension used for hydrophobization of carbon black electrodes on the characteristics of hydrogen peroxide electrosynthesis was investigated. v; 69 (2) 229 – 231 (1996).

15. Alvarez-Gallegos, A.; Pletcher, D. *Electrochim. Acta*, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. v; 44; 2483 – 2492 (1999).
16. Chaenko, N. V.; Kornienko, V. L. e Selyutin, G. E. *Russian J. Appl. Chem.*, On the effect of oxidized surface of carbon black on the characteristics of electrosynthesis of hydrogen peroxide from oxygen on carbon black gas-diffusion electrodes in alkaline medium. v; 69 (12) 1804 – 1808 (1996).
17. Kenova, T. A.; Kornienko, G. V.; Vasileva, I. S.; Chaenko, N. V. e Kornienko, V. L. *Russian J. Appl. Chem.*, Electrolytic reduction of oxygen to peroxide ion in alkaline medium on gas-diffusion electrodes was studied. The electrodes were made from acetylene and furnace soots with water repellent. v; 70 (1) 73 – 75 (1997).
18. Kornienko, G. V.; Kenova, T. A.; Saltyko, Yu. V.; Chaenko, N. V. e Kornienko, V. L. *Russian J. Electrochem.*, Stability of carbon-graphite gas-diffusion electrodes in the synthesis of the hydrogen peroxide ion from oxygen. v; 34 (6) 561 – 564 (1998).
19. Alvarez-Gallegos, A.; Pletcher, D. *Electrochim. Acta*, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions v; 44; 853 – 861 (1998).
20. Alvarez-Gallegos, A.; Pletcher, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in aqueous acidic solutions *Electrochim. Acta*, 44; 2483 – 2492 (1999).
21. J-S. Do, C-P. Chen, In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide, *J. Electrochem. Soc.*, 140(6) (1993) 1632.
22. J-S. Do, C-P. Chen, In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl. Electrochem.*, 24(9) (1994) 936.

23. C. P. De Leon, D. Pletcher, Removal of Formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cell, *J. Appl. Electrochem.*, 25(4) (1995) 307.
24. A. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, The removal of low levels of organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions, *Electrochim. Acta*, 44(5) (1998) 853.
25. A. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, The removal of low levels of organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 2. The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents, *Electrochim. Acta*, 44(14) (1999) 2483.
26. E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, J. Casado, Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-ptfe O<sub>2</sub>-fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 142(6) (1995) 1733.
27. E. Brillas, E. Mur, J. Casado, Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 143(3), (1996) L49.
28. E. Brillas, R. Salueda, J. Casado, Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2374.
29. E. Brillas, E. Mur, R. Salueda, L. Sanches, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B-Environmental*, 16(1) (1998) 31.

30. T. Harrington, D. Pletcher, The removal of low levels of organics from aqueous solution using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 146(8) (1999) 2983.
31. E. Brillas, M. A. Banos, S. Camps, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, Catalytic effect of Fe(II), Cu(II) and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode, *New J. of Chemistry*, 28(2) (2004) 314.
32. E. Brillas, P. L. Cabot, R. A. Rodríguez, C. Arias, J. A. Garrido, R. Oliver, *Applied Catalysis B- Environmental*, 51(2) (2004) 117.
33. Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A13 (1989) 443-467.
34. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 13, (1981) 12-38.
35. K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R.J. Potter, D. J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 515 (2001) 101.
36. A. Sarapu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.*, 541 (2003) 23.
37. K. Vaik, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions. *Electrochem. Communic.*, 6 (2004) 1.
38. A. Huissoud, P. Tissot, Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide. *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 653.

39. A. Huissoud, P. Tissot, Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part I: Electrochemical behavior of EAQ on a vitreous carbon rotating disc electrode (RDE) in the two-phase medium, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 11.
40. A. Huissoud, P. Tissot, Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part II: Production of alkaline hydrogen peroxide by the intermediate electroreduction of EAQ in a flow-by porous electrode in two-phase liquid-liquid flow, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 17.
41. L. Rabinovich, V. Glezer, Z. Wu, O. Lev, Naphthoquinone-silicate based gas electrodes: chemical-electrochemical mode of operation. *J. Electroanal. Chem.*, 504 (2001) 146.
42. R. Gopal, Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. U.S. PATENT 6, 712, 949 (2004).
43. Kiros. Y; Pirjamali. M; Bursell. M. Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells, *Electrochimica acta*, Japan, v. 51. p3346-3350, (2006).
44. L. R. Czarnetzki; L. J. J. Janssen. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> anode. *Journal of applied electrochemistry*, Holanda, v. 22, p315-324, (1991).
45. Cornell, A. Hakansson, B. Lindberg, G. Ruthenium based DSA in chlorate electrolysis-critical anode potential and reaction Kinetics. *Electrochimica acta*. v, 48. p473-481. (2003).
46. Evdokimov, S. kinetics of the Sodium Chlorate formation in electrolysis of chloride solutions with use of dimensionally stable anodes. *Russia*. v, 37. p. 786-791, (2001).

47. Furuya, N. Aikawa, H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells. *Electrochimica acta, Japan* v. 45. p4251-4256, (2000).
48. T. Morimoto; K. Suzuki; T. Matsubara; N. Yoshida. Oxygen reduction electrode in brine electrolysis. *Electrochimica acta, Japão*, v. 45, p4257-4262, (2000).
49. O. Ichinose, M. Kavaguchi, N, Furuya. Effect of silver catalyst on the activity and mechanism of a gas diffusion type oxygen cathode for chlor-alkali electrolysis. *Japan*, v.34, p55-59, (2004).
50. Lipp, L. Gottesfeld, S. Chlistunoff, J. Peroxide formation in zero-gap chlor-alkali with an oxygen-depolarized cathode. USA. *Journal of applied electrochemistry*. v, 35. p1015-1024, (2005).
51. Okajima. K ; Nabekura. K; Kondoh. T; S. Masao. Degradation Evaluation of Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen- Depolarization in chlor-alkali Membrane Cell. *Journal of the electrochemical Society, Shizuoka* V. 152, p117-120, (2005).
52. Walsh, F. A First Course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical Consultancy Ed, Chichester, 1993, 381 p- GOODRIDGE, F., SCOTT, K, Electrochemical Process Engineering, Plenum Press, NY, 1995, 311p.- Chlorine On Line Information Resource, <http://www.eurochlor.org/>, acesso em 22/01/2009]:
53. [www.portalpch.com.br](http://www.portalpch.com.br). Site acessado no dia 15/07/2008
54. Tokio Morita, Rosely M. V. Assumpção. “Manual de soluções, reagentes & solventes”.
55. Método de análises de laboratório “ Carbocloro ([www.carbochloro.com.br](http://www.carbochloro.com.br))