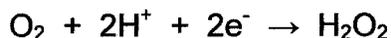


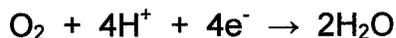
## “REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”.

A eletrólise tem um extenso histórico de participação na fabricação de peróxido de hidrogênio. Por muitos anos, todo peróxido de hidrogênio foi fabricado por eletrólise usando a rota onde persulfato era formado no anodo e então hidrolisado. Esta tecnologia tornou-se conhecida pelo seu alto consumo de energia numa produção em larga escala e tem sido substituída pela redução do oxigênio, usando a antraquinona como catalisador (KIRK-OTHMER, 1981). Por outro lado, este processo exige uma alta disponibilidade de hidrogênio e o uso em larga escala de solvente não aquoso para permitir a reciclagem do catalisador. Processos eletroquímicos podem competir com este processo em operações de pequena escala. Nesse cenário, o processo de eletrogeração “in situ” desperta um grande interesse devido à minimização dos riscos associados ao transporte e armazenamento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado.

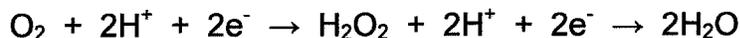
A redução do oxigênio, em meios aquosos, para peróxido de hidrogênio ocorre através da troca de dois elétrons:



Contudo, se o oxigênio é reduzido em um processo de quatro elétrons, forma-se água como produto final:



ou, mostrando as duas etapas consecutivas:



O eletrodo para redução de oxigênio é um sistema complexo, onde a reação global envolve a transferência de quatro elétrons e o produto final é a água. Porém, pelo menos quatorze rotas diferentes podem ser encontradas na literatura (BOCKRIS e SRINIVASAN, 1969) e, considerando as várias possibilidades de etapas determinantes da velocidade da reação, 53 mecanismos diferentes podem ser considerados.

No entanto, para que o processo de eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tornasse economicamente viável, foi necessário transpor alguns problemas resultantes da baixa solubilidade do oxigênio em soluções aquosas. O emprego de catodos tridimensionais tipo esponja, metálicos ou carbonosos, permitiu um aumento de 100 a 1000 vezes na velocidade de produção de peróxido de hidrogênio.

Estudos de otimização do ponto de vista hidrodinâmico (RAGNINI, 2001), considerando o uso de promotores de turbulência, a velocidade do fluido, a distância anodo-catodo e o tipo de fluxo da solução: paralelo ou perpendicular às linhas de corrente do campo elétrico, permitiram também aumentar a eficiência de geração desta substância com forte poder oxidante.

Características da utilização de reatores eletroquímicos para eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Os reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio caracterizam-se por operar a partir da imposição de uma diferença de potencial e/ou de uma corrente elétrica a um sistema composto de catodo, anodo e eletrólito saturado com oxigênio, promovendo reações redox nas superfícies dos eletrodos. A reação de maior interesse é a de redução do oxigênio dissolvido em solução no interior de catodos tridimensionais tipo esponja, metálicas ou carbonosas, característicos pela alta área específica disponível. O potencial eletroquímico entre eletrodos ou corrente elétrica aplicada através de fontes externas deve ser de tal forma que a reação de redução do oxigênio seja um processo envolvendo a troca de dois elétrons e o produto final o peróxido de hidrogênio.

Na Figura 1 e 2 são apresentados dois esquemas de células eletroquímicas e/ou eletrolíticas, alimentadas por uma fonte externa de corrente/tensão elétrica, com anodos (A) dispostos paralelamente à um catodo tridimensional (C). Esses eletrodos são separados por membranas poliméricas íon seletivas (M). Nestes reatores, os fluxos do anólito e do católito não se misturam, circulando por circuitos hidráulicos diferentes. O fluxo do católito pode ser paralelo (figura 1) ou transversal (figura 2) ao fluxo de corrente. O católito (solução saturada com  $O_2$  dissolvido) entra no reator, preenchendo o compartimento catódico, percola o catodo tridimensional, tipo esponja, e retorna ao circuito hidráulico. O anólito entra no reator, preenchendo os compartimentos anódicos (CA), e retorna ao circuito hidráulico.

A redução eletroquímica do oxigênio dissolvido ocorre diretamente na superfície do catodo tridimensional. Essa reação de redução é decorrente da troca de elétrons que ocorre entre a superfície do catodo e o oxigênio dissolvido no católito.

Esses reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos de eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizam a energia elétrica como principal reagente, fornecendo elétrons para a redução do oxigênio dissolvido, e produção de peróxido de hidrogênio “in situ”. Evitando assim, o manuseio e a estocagem deste produto. Esta característica permite que a eletrogeração ocorra simultaneamente ao tratamento de efluentes aquosos e/ou oxidação de compostos orgânicos, evitando assim, o manuseio e a estocagem deste produto de alto poder oxidante.

Outra vantagem do peróxido de hidrogênio eletrogerado “in situ”, é o fato de não possuir estabilizantes, o que possibilita a decomposição do peróxido de hidrogênio remanescente em água e oxigênio. Essas características tornam o uso deste equipamento tão atrativo tecnológica e comercialmente.

#### Aplicabilidade dos reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos.

Os reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos para eletrogeração de peróxido de hidrogênio apresentam um amplo espectro de aplicação principalmente no tratamento de efluentes aquosos industriais através da destruição de fenol, formaldeído, anilinas, cloroanilinas, ácidos orgânicos, corantes e reduzindo altos valores de DQO (ALVAREZ-GALLEGOS e PLETCHER, 1999).

As principais características destes reatores eletroquímicos são: (a) *versatilidade* – Os eletrodos podem ser adaptados a diferentes projetos de reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos, visando a otimização do espaço físico disponível para a instalação do equipamento. É de fácil construção, montagem e desmontagem, sendo composto por dois compartimentos separados por membranas poliméricas íon seletivas, em série. Possui uma grande variedade de catodos tridimensionais, metálicos ou carbonosos, e anodos de diferentes materiais. As distâncias internas anodo/catodo, as densidades de corrente e/ou diferença de potencial aplicadas, a composição do eletrólito podem sofrer variação de cada célula ou sistema de células eletrolíticas. As taxas de transporte de massa podem ser aumentadas com o emprego de promotores de turbulência próximo à superfície do catodo; (b) *eficiência energética* – Os reatores eletroquímicos e/ou eletrolíticos geralmente operam a baixas temperaturas e podem ser projetados para obter-se uma máxima eficiência na

distribuição de potencial e densidade de corrente sobre a superfície dos eletrodos e nas condições hidrodinâmicas. Além disso, os materiais dos eletrodos podem ser otimizados visando um aumento da eficiência das reações de interesse; (c) *custo-benefício* – Os equipamentos e/ou processos são de fácil operação e manutenção. Apresenta um baixo consumo energético e como reagentes utiliza o oxigênio e a energia elétrica. A eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> “in situ” dispensa o uso de estabilizantes e diminui os custos de armazenamento e transporte de peróxido de hidrogênio concentrado.

Tendo em vista as vantagens e aplicações do peróxido de hidrogênio eletrogerado “in situ”, e os problemas do ponto de vista hidrodinâmico deste processo a eficiência do reator eletroquímico e/ou eletrolítico desenvolvido foi verificada com relação à distância anodo/catodo, o emprego de promotor de turbulência, velocidade do fluido e sentido do fluxo do eletrólito em relação ao fluxo de corrente em um reator eletroquímico em escala piloto, com as seguintes características:

O reator piloto foi construído com placas de acrílico acopladas na forma de um filtro prensa, conforme mostrado na Figura 3. Nesta figura o catodo de carbono vítreo reticulado (C), com dimensões de 15 cm de comprimento por 5 cm de largura, e 1,2 cm de espessura, fica intercalado por anodos (A) e separado destes por membranas poliméricas (M). Promotores de turbulência (PM) de malhas diferentes foram também testados próximos ao catodo de carbono vítreo reticulado.

Na Figura 4 é apresentado um desenho esquemático do reator eletroquímico (1) acoplado a um sistema de recirculação, composto por reservatórios (2), bombas hidráulicas (3), medidores de vazão (4) e válvulas controladoras de fluxo.

Em todos os experimentos foi utilizada uma solução de sulfato de sódio 0,5M, saturada com oxigênio dissolvido, a uma temperatura constante de 23°C (± 2°C) e a porosidade do carbono vítreo reticulado foi de 80 ppi (poros por polegadas linear). O volume do católito e anólito foi de 10 litros cada. Sob uma diferença de potencial constante de 2,55 V verificou-se a influência da vazão na eletrogeração de peróxido de hidrogênio nos dois tipos de fluxo, paralelo e transversal. Pode-se observar que as reações de redução do oxigênio foram

favorecidas pelo aumento da vazão, em ambos os fluxos, como mostra a Figura 5. Este efeito também pode ser visualizado através da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio ( $k_v$ ) que sofre uma variação de 0,017 para 0,031  $\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$ , para o reator de fluxo paralelo, e de 0,013 para 0,028  $\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$ , para o reator de fluxo transversal, com o aumento da velocidade linear do fluido.

Para avaliar o efeito da presença de promotores de turbulência na eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , escolheu-se as vazões de 750  $\text{L h}^{-1}$  para o reator de fluxo paralelo e a de 410  $\text{L h}^{-1}$  para o reator de fluxo transversal. De modo geral, os promotores contribuíram para um aumento de 10 a 70% na densidade de corrente e conseqüentemente na produção de peróxido de hidrogênio. A Figura 6 apresenta este comportamento através dos valores de coeficiente de transporte de massa obtidos sem e com a presença do promotor de turbulência de melhor desempenho, nos dois tipos de fluxos. Observa-se que no reator de fluxo transversal a influência é maior, aumentando significativamente a eficiência deste reator em relação ao de fluxo paralelo.

Com a redução de 70% da distância anodo/catodo no reator de fluxo transversal, houve um acréscimo de até 20% na produção de peróxido de hidrogênio, sob condições de idênticas de operação, como mostra o resultado apresentado na Figura 7. Esses ensaios foram realizados a uma vazão de 410  $\text{L h}^{-1}$  e na presença de promotor de turbulência. Nesta condição, o coeficiente de transporte de massa é superior a  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , a constante de velocidade de eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é em torno de  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o consumo energético é de  $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  e a eficiência de corrente obtida de 82%.

#### Bibliografias:

Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D. *Electrochim. Acta*, 44, 2483 (1999)

Bockris, J. O'M., Srinivasan, S. *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, 1969, 437 p.

Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technologies*, 3<sup>rd</sup> Edition, 1981, v.13.

Ragnini, C.A.R. *Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$* . Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 130 p.

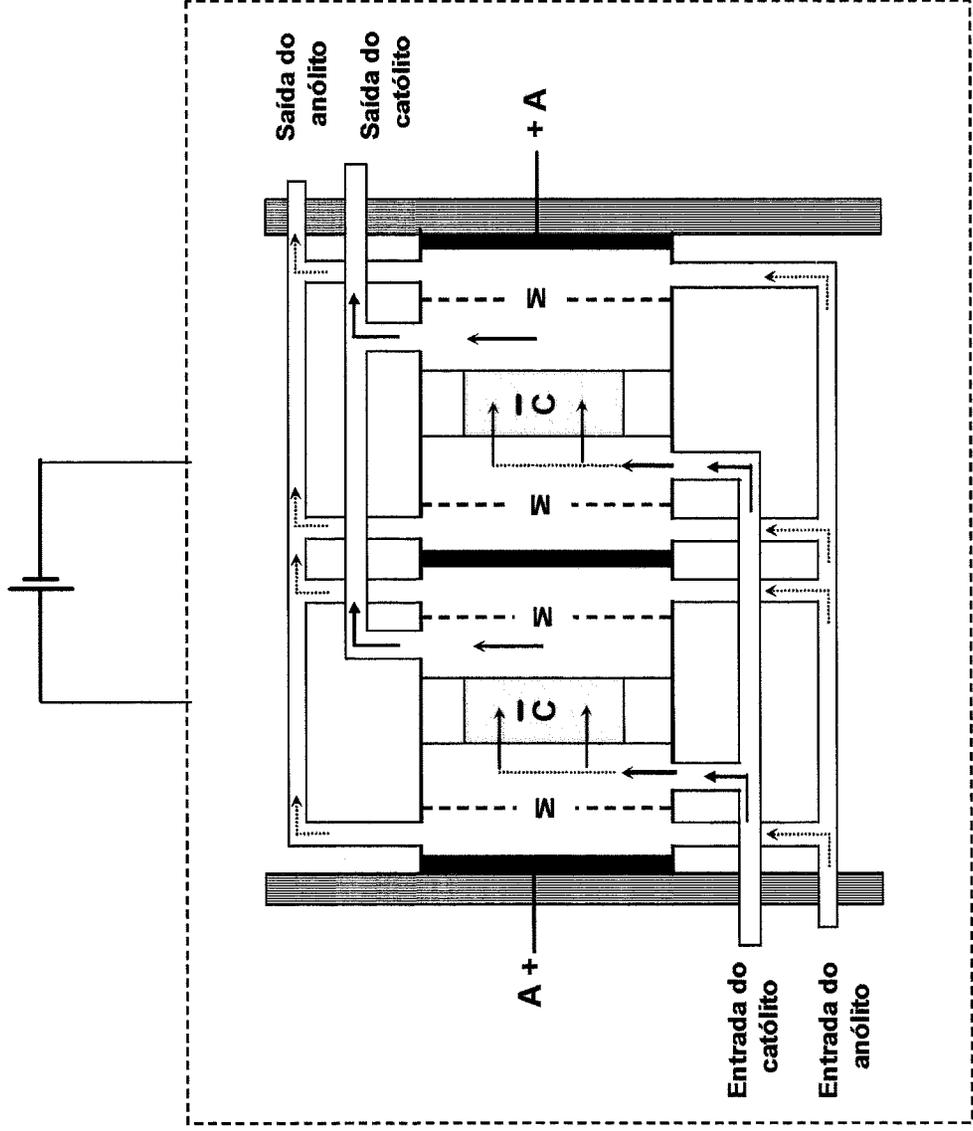


Figura 1

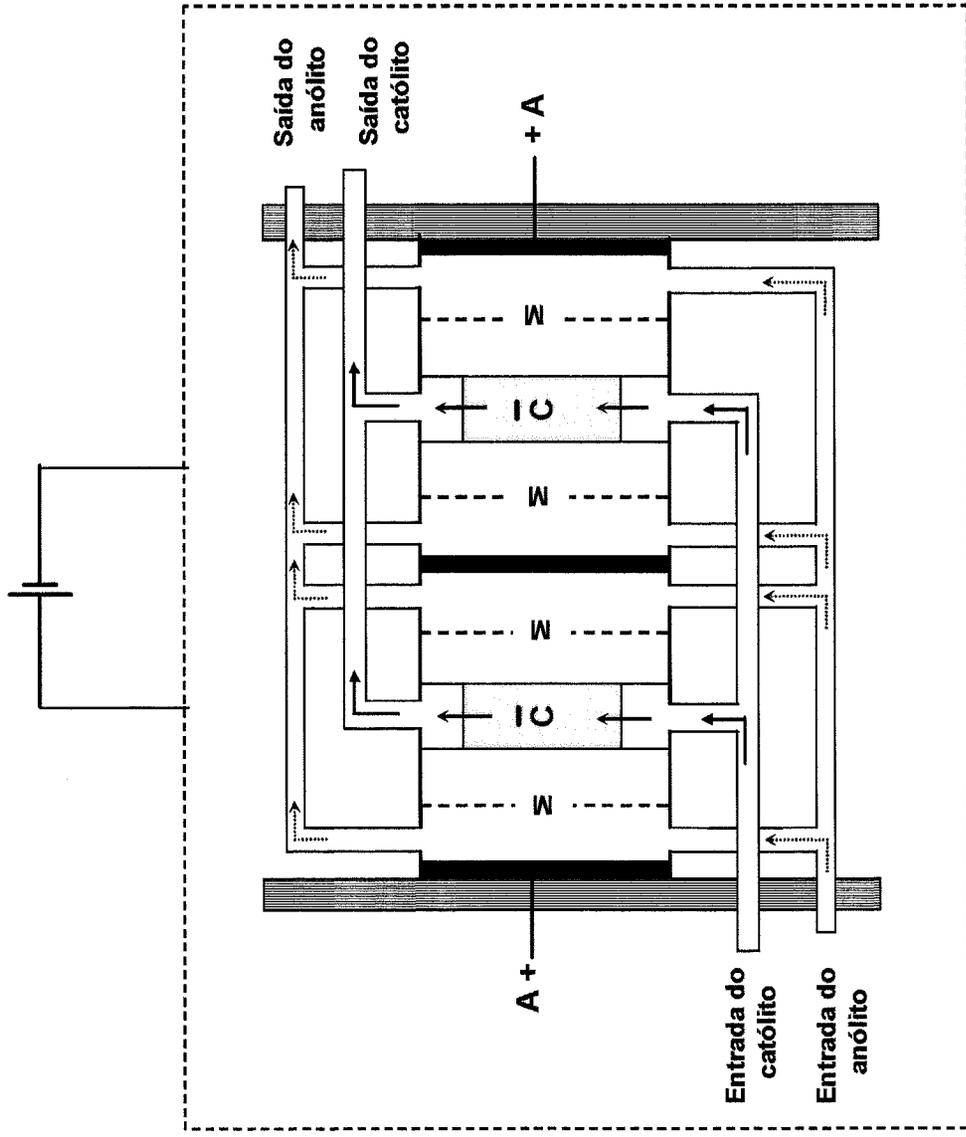


Figura 2

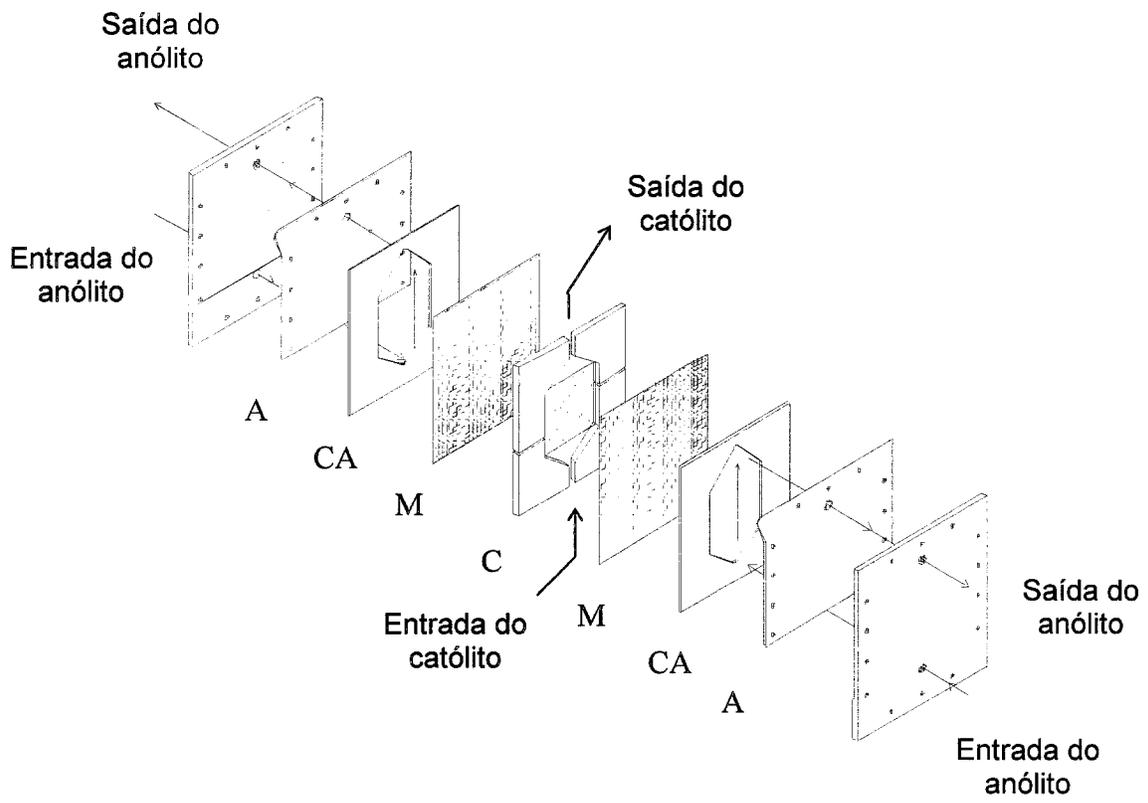


Figura 3

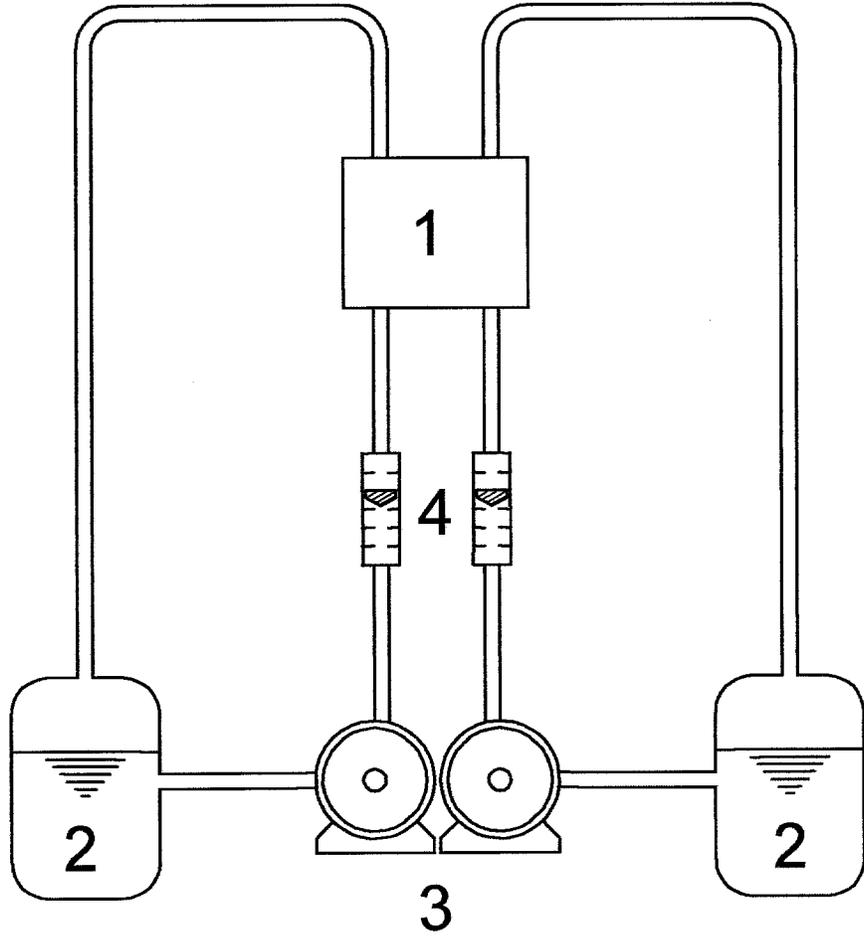


Figura 4

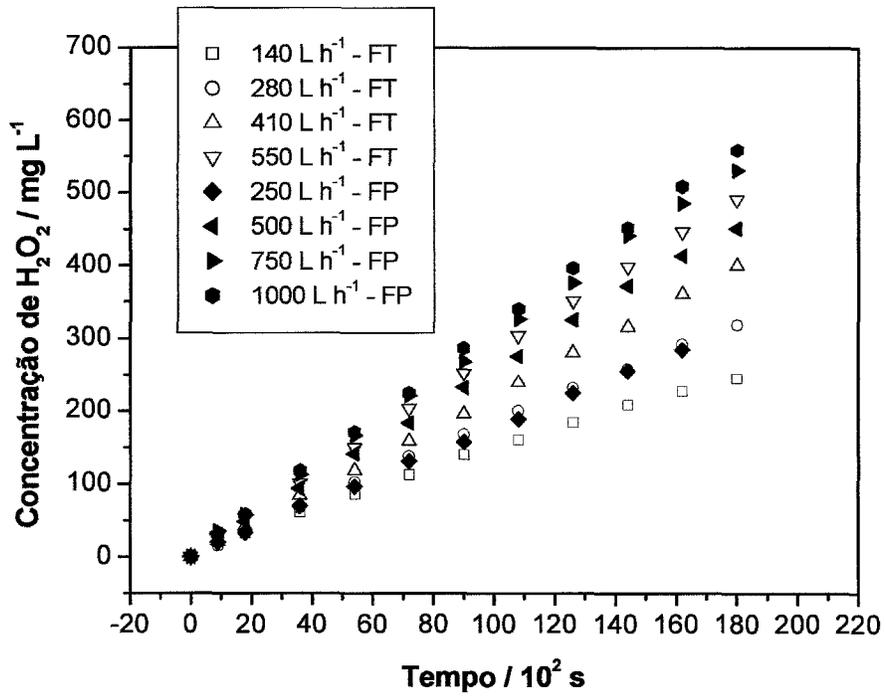


Figura 5

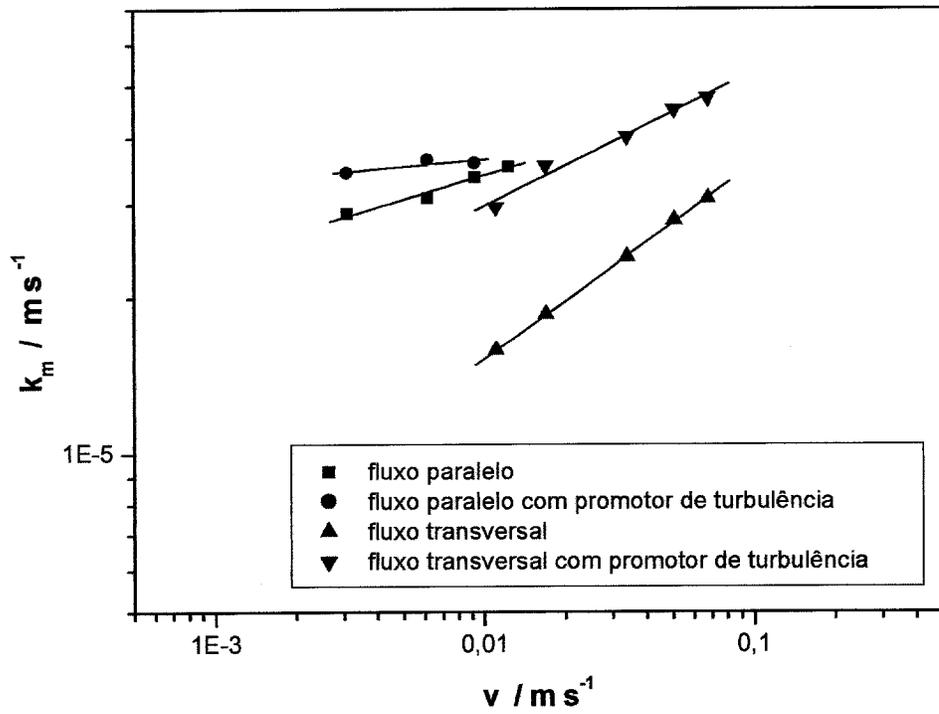


Figura 6

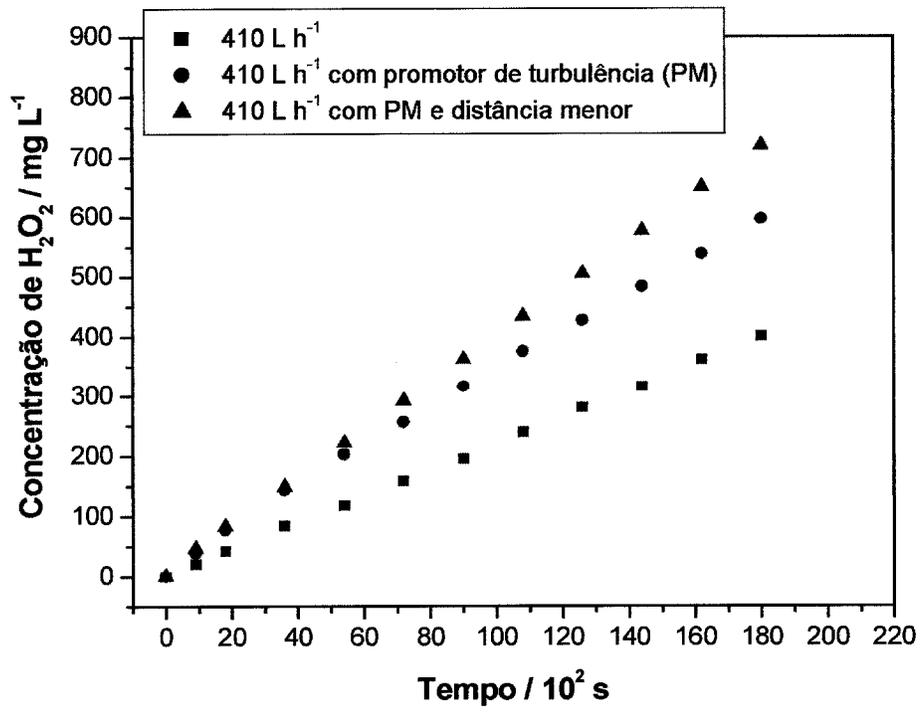


Figura 7

## REIVINDICAÇÕES

1. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por operar como uma célula eletroquímica e/ou eletrolítica, com um ou mais  
5 compartimentos, utilizando catodos tridimensionais de carbono vítreo e solução saturada de oxigênio dissolvido.

2. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por utilizar um ou mais conjuntos de cátodo e ânodo, separados por membranas  
10 poliméricas íon seletivas.

3. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por operar com fluxo de solução paralelo ou perpendicular as linhas de corrente do  
campo elétrico.

4. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por produzir peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio dissolvido pela  
15 imposição de diferenças de potenciais entre eletrodos ou correntes elétricas através de fontes externas.

5. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por utilizar a energia elétrica para promover a redução do oxigênio dissolvido em  
20 solução no interior de catodos tridimensionais tipo esponjas, metálicas ou carbonosos.

6. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizados por assegurar a produção de peróxido de hidrogênio em meio aquoso quando  
25 geradas diferenças de potencial em eletrodos e/ou estabelecidas correntes elétricas através de fontes externas.

7. **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**, caracterizado por  
30

assegurar a produção de peróxido de hidrogênio através de processos eletroquímicos.

5                   8. “REATOR           ELETROQUÍMICO           PARA  
ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO“, caracterizado por  
oferecer a possibilidade de adequação das áreas catódica e/ou anódica em  
função da quantidade de peróxido de hidrogênio a ser gerado.

                  9. “REATOR           ELETROQUÍMICO           PARA  
ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO“, caracterizado por  
produzir peróxido de hidrogênio *in situ* através de processos eletroquímicos.

10               10. “REATOR           ELETROQUÍMICO           PARA  
ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO“, caracterizado por  
gerar peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluentes aquosos,  
descoloração de corantes e oxidação de compostos orgânicos.

## RESUMO

### **“REATOR ELETROQUÍMICO PARA ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”.**

Este desenvolvimento refere-se a um equipamento (reator eletroquímico e/ou eletrolítico) destinado a produção de peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio dissolvido em solução. Este equipamento utiliza processos eletroquímicos e/ou eletrolíticos, através de células eletroquímicas e/ou eletrolíticas empregando catodos tridimensionais, metálicos ou carbonosos, tipo esponja. Duas configurações de reatores, denominadas de fluxo paralelo e fluxo transversal, foram avaliadas. A eficiência do reator eletroquímico e/ou eletrolítico desenvolvido foi verificada com relação à distância anodo/catodo, velocidade do fluido e a presença de promotores de turbulência, pelo monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerada.

Concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acima de  $700 \text{ mg L}^{-1}$  foram obtidas após cinco horas de experimento na configuração de fluxo transversal otimizada, com uma eficiência de corrente de 85% e consumo energético de  $4,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ .