



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0717096-3 B1

(22) Data do Depósito: 21/09/2007

(45) Data de Concessão: 18/09/2018



(54) Título: CÉLULA DE ELETRÓLISE PARA A PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

(51) Int.Cl.: C25B 1/30; C25B 9/08

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2006 IT MI2006 A 001799

(73) Titular(es): INDUSTRIE DE NORA S.P.A

(72) Inventor(es): GIUSEPPE FAITA

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/03/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CÉLULA DE ELETRÓLISE PARA A PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO".

[001] O peróxido de hidrogênio é um oxidante utilizado em várias aplicações tais como processos químicos de epoxidação, purificação de águas residuais, esterilização de circuitos industriais de resfriamento, tratamento de circuitos eletrônicos integrados, branqueamento nas indústrias têxtil e do papel. Nessas aplicações o peróxido de hidrogênio é particularmente apreciado porque não gera resíduos nocivos, visto que o único produto final é constituído em água.

[002] O processo de fabricação atualmente utilizado é conhecido como processo da antraquinona, onde etilantraquinona (ou derivados dos mesmos) dissolvidos em um adequado solvente orgânico é sequencialmente reduzida e oxidada com formação final de uma solução primária de peróxido de hidrogênio a 20%, sucessivamente concentrada por meio de destilação. Este processo é adequado para plantas de grande capacidade, tipicamente 50000 t/yr ou mais, o produto final sendo distribuído aos vários usuários em tanques ou *containers* de aço como solução de peróxido de hidrogênio a 35 - 50%.

[003] Os usuários, portanto, devem aceitar todos os inconvenientes ligados à decaída da concentração de peróxido de hidrogênio armazenado e com a movimentação dos tanques: para avaliar a importância deste último item, é suficiente lembrar que o tratamento de esterilização de um circuito industrial de resfriamento caracterizado por uma taxa de fluxo de 50000 m³/h e por uma injeção de somente 2 partes por milhão de peróxido de hidrogênio exigiria aproximadamente 2500 m³/yr de solução a 35%.

[004] Algumas aplicações, além disso, necessitam de peróxido

de hidrogênio livre de impurezas orgânicas nocivas (no caso de purificação de águas residuais) ou adsorvíveis (no caso de tratamento de circuitos integrados). Sob este último ponto de vista, o uso de peróxido de hidrogênio obtido por meio do processo da antraquinona é problemático, visto que o produto comercial pode conter substâncias orgânicas com até 100 ppm e vestígios não desprezíveis de metais, em que as substâncias orgânicas e os metais são liberados respectivamente pelo solvente do processo e pelo maquinário da planta que são sujeitos à alguma corrosão: os métodos conhecidos para o tratamento das soluções concentradas de peróxido de hidrogênio não parecem capazes de reduzir as impurezas à níveis necessários para as aplicações mais críticas.

[005] Do que foi dito resulta claro que um processo adaptado à produção local de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio de elevada pureza seria certamente aceito com prazer por ao menos uma parte dos usuários. Processos deste tipo são descritos na literatura técnica: foram propostos de fato, seja processos puramente químicos baseados na combinação direta de oxigênio e hidrogênio em adequados catalisadores em presença de oportunos aditivos em condições controladas de temperatura e pressão (ver DE 198 17 794 e WO 99/41190) seja processos eletroquímicos. Por exemplo, são conhecidos a muito tempo processos eletroquímicos capazes de produzir peróxido de hidrogênio dissolvido a uma concentração de 1-3% em eletrólitos alcalinos, tipicamente hidróxido de sódio 5-10%, como relatado em *Chemie Ingenieur Technik* 49, 1977 (11), pag. 911 e em *Fifth International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry*, Electrosynthesis Inc., Fort Lauderdale, Florida (USA), 1991.

[006] Este processo apresenta uma interessante eficiência farádica (expressa como percentual da corrente elétrica utilizada efetivamente para a formação de peróxido de hidrogênio), mas é também

afetado por dois inconvenientes importantes, o primeiro destes inconvenientes é representado pela presença do eletrólito alcalino que reduz de fato o número de aplicações do peróxido de hidrogênio produzido: por exemplo, nas plantas industriais de resfriamento é largamente preferida a adição de esterilizantes que não alterem o pH da água circulante, enquanto no tratamento de limpeza de circuitos integrados os agentes utilizados, que devem ser facilmente decomponíveis e sem formação de produtos secundários, não precisam conter componentes adicionais exceto à níveis mínimos, na ordem de magnitude de partes por milhão ao máximo.

[007] O segundo inconveniente é dado pela criticidade de funcionamento dos elétrodos a difusão gasosa utilizados para a conversão de oxigênio a peróxido de hidrogênio, quando estes elétrodos necessariamente porosos estão em contato com uma fase líquida, neste caso com a solução alcalina. Uma vez que as células industriais sejam altas, a cabeça hidráulica determina um alagamento do eletrodo a difusão gasosa nas partes inferiores, que em prática interrompe o funcionamento adequadamente. Por este motivo o desenho das células de eletrólise equipadas com elétrodos a difusão gasosa prevê uma limitação na altura e conseqüentemente na superfície ativa, diminuindo a capacidade produtiva a tal ponto que não permite uma viável aplicação industrial.

[008] Algumas tentativas direcionadas a resolver este segundo inconveniente são descritas na literatura técnica, mas pelo momento não são desenvolvidas o bastante para consentir um uso comercial.

[009] Um modo para resolver radicalmente o problema do alagamento interno dos elétrodos a difusão de oxigênio foi proposto em EP 0 095 997 e US 5,972,196 no qual é descrita uma célula dividida por uma membrana ionomérica em dois compartimentos, catódico e anódico, alimentados respectivamente com oxigênio e com água. A

membrana ionomérica é dotada de dois eletrodos, cátodo e ânodo, sob forma de filmes porosos catalíticos respectivamente para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio no lado catódico e para evolução de oxigênio da água no lado anódico. A reação de evolução do oxigênio libera prótons que migram em forma hidratada através da membrana ionomérica e reagem com o oxigênio no filme poroso catódico formando peróxido de hidrogênio. A membrana isola o filme poroso catódico da cabeça hidráulica estabelecido pela água presente no compartimento anódico: o alagamento do cátodo poroso não é mais possível e então a célula de eletrólise pode ser desenhada com altura adequada às aplicações industriais. O problema deste tipo de processo é dado pela eficiência farádica de produção de peróxido de hidrogênio que, de acordo com o já citado US 5,972,196, é em torno de 3 - 3.5%, com concentrações finais compreendidas entre 1 e 1.5%. Este modesto resultado deriva provavelmente da falta de substancial diluição do peróxido de hidrogênio formado que é contrariamente uma característica peculiar do processo de tipo alcalino. De fato, no processo de EP 0 095 997 e US 5,972,196 o peróxido de hidrogênio é diluído pela única água de hidratação dos prótons, visto que a difusão de água através das membranas ionoméricas de uso corrente não é significativa: em um cálculo simplificado, assumindo uma eficiência farádica de 50% e que quatro moléculas de água constituam a concha de hidratação dos prótons, se obtém para o peróxido de hidrogênio uma concentração teórica em torno a 10%. Com este nível de concentração o peróxido de hidrogênio é caracterizado provavelmente por uma substancial velocidade de decomposição ao interno do filme catódico, acelerada certamente por vestígios mesmo mínimos de certos elementos, em particular elementos dos grupos de transição e compostos dos mesmos.

[010] É um objetivo da presente invenção fornecer uma célula

eletrolítica para a produção de peróxido de hidrogênio de elevada pureza que supere as limitações da técnica prévia.

[011] Em particular, é um objetivo da presente invenção fornecer uma célula eletrolítica para a produção de peróxido de hidrogênio a elevada eficiência farádica.

[012] É um objetivo adicional da presente invenção fornecer um método para a produção de peróxido de hidrogênio de elevada pureza a elevada eficiência farádica.

[013] Estes e outros objetivos resultaram-se evidentes pela seguinte descrição, que não pretende constituir uma limitação da presente invenção cujo âmbito é univocamente definido pelas reivindicações anexas.

[014] Sob um primeiro aspecto a invenção é relativa a uma célula eletrolítica para a produção de peróxido de hidrogênio por um separador caracterizado por uma elevada permeabilidade hidráulica dividido em dois compartimentos, catódico e anódico, o compartimento anódico dotado de meios para a alimentação de um anólito constituído em água deionizada ou de uma solução eletrolítica aquosa, o compartimento catódico que compreende meios para a alimentação de oxigênio e um cátodo poroso que compreende um material catalítico para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio aplicado à uma superfície do separador. Por alimentação de oxigênio se entende, aqui e à seguir, uma alimentação de oxigênio puro ou de uma mistura gasosa contendo oxigênio, opcionalmente constituída por ar.

[015] A permeabilidade hidráulica do separador é preferivelmente tal a consentir a passagem de um fluxo de anólitos, ou seja, de água ou solução eletrolítica aquosa alimentada ao compartimento anódico, a uma taxa de fluxo de 10 a 100 l/h.m².

[016] Em uma modalidade preferida, o separador é uma membrana microporosa a intercâmbio iônico, ou seja, um diafragma micro-

poroso hidrofílico livre de condutividade iônica.

[017] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o anólito é uma solução aquosa que contém ao menos um ácido selecionado do grupo dos ácidos sulfúricos, fosfóricos, perclóricos e acéticos; de acordo com uma forma de modalidade alternativa, o anólito é uma solução aquosa que contém ao menos um composto básico selecionado do grupo constituído pelos hidróxidos de sódio, de potássio e de lítio e carbonato de potássio.

[018] Em uma forma de modalidade particularmente preferida, o cátodo a difusão gasosa compreende um filme poroso catalítico que contém microrregiões hidrofóbicas estavelmente disponíveis para a difusão de oxigênio e microrregiões hidrofílicas estavelmente disponíveis para a evacuação de água misturada ao peróxido de hidrogênio formado.

[019] Na superfície oposta àquela em que foi aplicado o cátodo a difusão gasosa, o separador é dotado de um ânodo opcionalmente sob forma de ânodo a difusão gasosa que compreende um filme poroso hidrofílico dotado de material catalítico para a evolução de oxigênio; em uma forma de modalidade alternativa, o compartimento anódico da célula contém um ânodo constituído por um suporte sob forma de lâmina perfurada ou expandida, dotada de revestimento que compreende um material catalítico para a evolução de oxigênio.

[020] O catalisador catódico para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio é preferivelmente selecionado do grupo constituído em ouro, paládio e suas ligas, grafite e metalcomplexos macrocíclicos, por exemplo metalporfirinas, opcionalmente dispersas no suporte condutivo; estes materiais, com particular referência à grafite, e para o eventual suporte condutivo, devem ser livres de componentes capazes de decompor o peróxido de hidrogênio, como conhecido na técnica.

[021] O catalisador anódico para a evolução de oxigênio é preferivelmente selecionado entre os metais do grupo da platina, suas ligas e os seus óxidos.

[022] Em uma forma de modalidade preferida da invenção, o anólito compreende um ou mais agentes estabilizantes do peróxido de hidrogênio.

[023] Com relação às condições de processo, a temperatura da célula é preferivelmente mantida abaixo de 50°C, e ainda mais preferivelmente abaixo de 30°, através do controle da temperatura do anólito; o oxigênio formado no compartimento anódico pode ser vantajosamente reaproveitado para o compartimento catódico junto com uma quantidade ao menos igual de oxigênio proveniente de uma fonte externa, opcionalmente ar ambiente. Do compartimento catódico da célula da invenção pode ser assim vantajosamente obtida uma solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 a 5% em peso, com eficiência farádica não inferior a 50%.

[024] A invenção será descrita à seguir fazendo referência às seguintes figuras, previsto como objetivo ilustrativo:

[025] A figura 1 é um esquema de uma primeira modalidade da célula de eletrólise da invenção, dotada de cátodo e ânodo a difusão gasosa aplicados nas duas superfícies de uma membrana a intercâmbio iônico com elevada permeabilidade hidráulica.

[026] A figura 2 é um aumento de um detalhe da figura 1.

[027] A figura 3 é um detalhe correspondente àquele da figura 2 relacionada a uma segunda modalidade da célula da invenção, em que o compartimento anódico é equipado com um ânodo constituído por uma lâmina expandida dotada de revestimento catalítico para a evolução de oxigênio e o anólito é uma solução eletrolítica.

[028] A figura 4 é um detalhe correspondente àquele da figura 2 relacionada a uma terceira forma de modalidade de célula da inven-

ção, em que a célula é dotada de uma membrana microporosa e de cátodo com difusão gasosa, onde o anólito é água deionizada.

[029] A figura 5 é um detalhe correspondente àquele da figura 2 relacionada a uma quarta forma de modalidade da célula da invenção, em que a célula é dotada de uma membrana microporosa e cátodo a difusão gasosa, onde o anólito é uma solução eletrolítica.

[030] A figura 1 representa a seção lateral de uma célula 1 dividida por um separador 2 em dois compartimentos, catódico 3 e anódico 4, alimentados respectivamente com oxigênio 5 e com um anólito 6, constituído em água deionizada ou de uma solução aquosa contendo um ou mais eletrólitos. O separador 2 é caracterizado por uma elevada permeabilidade à água contida no anólito presente no compartimento anódico 4. Na modalidade da figura 1 o separador 2 é uma membrana constituída por um polímero dotado de condutividade iônica, equipada nas duas superfícies que revestem o compartimento catódico 3 e o compartimento anódico 4 respectivamente com um cátodo a difusão gasosa 7 compreendendo um material catalítico para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio e de um ânodo 8 compreendendo um material catalítico para a evolução de oxigênio da água. Dois distribuidores de corrente elétrica 9 e 10, por exemplo sob forma de lâminas perfuradas, lâminas expandidas ou redes condutivas, são conectadas à polaridade negativa e positiva de um reparador, (não mostrado) e são mantidos em íntimo contato com o cátodo 7 e o ânodo 8. A a membrana a condução iônica é preferivelmente feita em material polimérico do tipo perfluorinado, capaz de resistir bem à ação corrosiva do peróxido de hidrogênio e dos radicais gerados como produtos intermediários nas reações de formação e decomposição da mesma: membranas deste tipo são por exemplo comercializadas pela Sociedade DuPont, USA sob a marca registrada Nafion®.

[031] O cátodo a difusão gasosa 7 compreende um filme poroso

caracterizado por uma relação controlada de hidrofiliicidade a hidrofo-
bicidade, mais particularmente por uma estrutura bimodal resultante de
uma multiplicidade de microrregiões substancialmente hidrofílicas e
microrregiões substancialmente hidrofóbicas homogeneamente distri-
buídas, cuja relação volumétrica total é preferivelmente de 0.5 a 2, por
exemplo próximo a 1. Com o termo microrregião pretende-se aqui defi-
nir volumes elementares que constituem o filme poroso, tendo dimen-
sões que alcançam indicativamente de 1 a 100 μm . As microrregiões
compreendem poros com um diâmetro médio preferivelmente variável
alcançando de 0.01 a 1 μm .

[032] A estrutura bimodal do filme poroso catódico pode ser obti-
da de acordo com a técnica prévia ajustando adequadamente as res-
pectivas quantidades de componentes, em particular de material cata-
lítico, material hidrofílico e material hidrofóbico, os últimos dois agindo
também como ligantes para a montagem total. Procedimentos deste
tipo são descritos por exemplo em US 2003/0068544, US 5,998,058 e
EP 0 110 491.

[033] Materiais hidrofílicos e hidrofóbicos privilegiados, embora
não exclusivos, consistem respectivamente de ionômeros preferivel-
mente perfluorinados iguais ou similares àqueles utilizados para a pro-
dução das membranas ionoméricas e polímeros fluorados, em particu-
lar politetrafluoretileno.

[034] O material catalítico para a redução de oxigênio à peróxido
de hidrogênio pode ser selecionado do grupo constituído de ouro, pa-
ládio e suas ligas, grafite e metalcomplexos macrocíclicos, por exem-
plo metalporfirinas, opcionalmente dispersas em um suporte condutivo,
por exemplo carvão ativo com vários graus de grafitação. Os supor-
tes condutivos são usados em forma de micropós e são caracterizados
pela ausência de componentes, em particular elementos de transição
e compostos dos mesmos, capazes de decompor o peróxido de hidro-

gênio. Com o termo micropós entende-se definir os pós que apresentem dimensões médias de aproximadamente 0.01 a 1 micron.

[035] O ânodo 8 consiste neste caso em um ânodo a difusão gasosa que compreende um filme poroso tendo uma estrutura inteiramente e substancialmente hidrofílica, aplicado à superfície do separador 2 oposto ao cátodo de acordo com procedimentos conhecidos na técnica e baseados no uso de misturas de materiais catalíticos e materiais hidrofílicos em uma razão adequada. Como no caso do filme catódico, também neste caso o material hidrofílico é constituído preferivelmente por ionômeros perfluorados similares àqueles para a produção das membranas iônicas. O uso deste tipo de ionômero é duplamente vantajoso em quanto consente de realizar simultaneamente um elevado nível de hidrofilicidade no filme anódico e uma adesão ótima na membrana iônica.

[036] O material catalítico do filme anódico pode ser selecionado entre os metais do grupo da platina, em particular rutênio, platina, irídio, suas ligas e relativos óxidos. O material catalítico é empregado sob forma de micropós, como tal ou depositado nos adequados suportes condutivos, quimicamente inertes nas condições fortemente oxidantes típicas da evolução de oxigênio. Enquanto os carvões ativos, mesmo à alto grau de grafitação, seriam severamente corroídos nas condições de processo indicadas e portanto não podem ser tomadas em consideração, resultam apropriados óxidos condutivos, como os óxidos não-estequiométricos de titânio, e os óxidos mistos de titânio, nióbio e tantálio.

[037] Durante o funcionamento da célula da figura 1, o compartimento anódico 4 é alimentado com água deionizada 6, cuja temperatura é opcionalmente regulada pelo trocador de calor 33, que em parte reage nos sítios catalíticos do filme poroso anódico 8, dando lugar à evolução de oxigênio 11 e liberação de prótons que migram através da

membrana com a água da sua concha de hidratação. A mistura **12** constituída do oxigênio produzido **11** e da água resídua é enviada ao separador **13**: a água desgasificada **14** é reciclada à célula **1** adicionada com prévia adição de água **6** de alimentação, enquanto o oxigênio separado, **15** é alimentado ao compartimento catódico **3** juntamente com uma quantidade igual de oxigênio proveniente de uma fonte externa **16**, por exemplo ar conduzido por um ventilador ou por um compressor de gás a alto fluxo de oxigênio produzido por meio de um dispositivo de enriquecimento do ar (não mostrados na figura 1). O oxigênio, que flui no compartimento catódico **3**, difunde através da porosidade das microrregiões hidrofóbicas do filme catódico **7** e em combinação com os prótons que migram através da membrana, é reduzido à peróxido de hidrogênio nos sítios ativos dos micropós catalíticos. O peróxido de hidrogênio assim obtido, diluído pela água transportada pelos prótons como concha de hidratação e sobretudo pela água que difunde através da membrana, é retirada da parte inferior **17** do compartimento catódico da célula. A diluição do peróxido de hidrogênio com a água de difusão representa uma característica fundamental da presente invenção. De fato, se o peróxido de hidrogênio fosse diluído unicamente pela água transportada pelos prótons, como ocorre nos processos conhecidos na técnica, a sua concentração seria indicativamente 10 - 15%, nível ao qual a velocidade de destruição ao interno do filme catódico, catalisada pelos inevitáveis vestígios de certas impurezas, seria seguramente elevada com uma consequente brusca queda da eficiência farádica real, como conhecido na técnica. Na presença do efeito de diluição induzido pela difusão de água através da membrana, a concentração inicial do peróxido de hidrogênio pode resultar notavelmente inferior ao valor acima indicado. Em particular foi observado que tal concentração pode ser reduzida abaixo de 5%, preferivelmente na ordem de 1 - 3% com uma eficiência farádica igual ou

superior a 50%.

[038] A fim de realizar as concentrações acima indicadas, com a célula alimentada à uma densidade de corrente preferivelmente de 1 - 2 kA/m², os testes conduzidos demonstraram que a membrana ionomérica de acordo com a invenção deve haver permeabilidade à água compreendida entre 5 e 100 l/h.m², preferivelmente entre 10 e 50 l/h.m². Estes valores de permeabilidade são por exemplo realizáveis com membranas ionoméricas perfluoradas caracterizadas por peso equivalente inferior a 900 mais preferivelmente abaixo de 700, e preferivelmente um adequado grau de reticulação direcionado a garantir a sua estabilidade na presença de água ou soluções aquosas. Métodos para a produção deste tipo de membranas são conhecidos na técnica, por exemplo de acordo com o descrito em EP 1 238 999. Uma membrana similar, com espessura preferivelmente entre 30 e 200 µm, pode ser vantajosamente dotada de reforço interno direcionado à aumentar a resistência mecânica - particularmente na presença de diferenciais de pressão através das suas duas faces - e a melhorar o seu tratamento e em geral todas as operações associadas com sua instalação na célula. O reforço é selecionado do grupo das fibras dispersas na massa polimérica, dos microtecidos (por exemplo microtecidos expandidos), e tecidos inseridos na espessura da membrana.

[039] Foi também observado que os valores de permeabilidade desejados são também obtidos com a co-operação opcional de um diferencial de pressão através da primeira e segunda superfície da membrana, em que tal diferencial é ao menos 0,01 MPa (0.1 bar), e preferivelmente compreendido 0,03 MPa (0.3) e 0,1 MPa (1 bar) (pressão no compartimento anódico 4 maior que a pressão no compartimento catódico 3).

[040] A difusão de água do compartimento anódico 4 ao compartimento catódico 3 é afetada, além da permeabilidade própria da

membrana ionomérica, também pelas características de hidrofiliicidade e hidrofobicidade dos filmes porosos catódico **7** e anódico **8**. Em particular foi observado que são realizadas as mais elevadas taxas de difusão de água quando o filme poroso anódico **8** é substancialmente hidrófilo em toda sua estrutura. Ao contrário foi verificado que esta estrutura é inadequada para o filme poroso catódico **7** já que, conduziria a um total alagamento interno, impedindo a difusão de oxigênio aos sítios ativos catalíticos, que atrasariam a operação da célula. Por outro lado foi também observado que uma estrutura completamente hidrofóbica bloqueia substancialmente a difusão de água da membrana a uma extensão substancial. Para evitar estes inconvenientes a estrutura do filme poroso catódico **7** deve compreender simultaneamente, como indicado anteriormente, microrregiões hidrofóbicas distribuídas homogeneamente lado-a-lado às microrregiões hidrofílicas correspondentes. Esta estrutura bimodal do filme poroso catódico é essencial para garantir uma condição estável de funcionamento cujas regiões porosas hidrofílicas permitam à mistura **18**, formada pela água proveniente do separador **2** e do peróxido de hidrogênio produzido nos sítios ativos catalíticos, de ser facilmente descarregada da superfície do filme catódico oposta à superfície em contato com o separador **2**, enquanto as regiões hidrofóbicas livres de água líquida permitem a rápida difusão do oxigênio para os sítios ativos do material catalítico. Em particular obervou-se que as condições ótimas de funcionamento se realizam quando a relação entre os volumes das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas é próximo de 1.

[041] Esta microestrutura é esquematizada na figura 2 que representa o aumento do detalhe **19** da figura 1, em que **20** identifica o micropó catalítico para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio, representado com hexágonos para facilitar o entendimento, **21** os micropós de natureza hidrofóbica (quadrados), preferivelmente politetra-

fluoretileno, distribuídos de modo a criar microrregiões **22** hidrofóbicas, **23** os micropós de natureza hidrofílica (círculos), preferivelmente ionômero idêntico ou similar àquele utilizado para a fabricação da membrana, preferivelmente um ionômero perfluorado, substancialmente localizada nas regiões **24** hidrofílicas, **25** o micropó catalítico para a evolução de oxigênio da água (hexágonos), **26** o micropó hidrofílico (círculos), em particular um ionômero igual ou similar àquele utilizado para a fabricação da membrana, preferivelmente um ionômero perfluorado, distribuído homogeneamente para tornar hidrofílico o inteiro filme poroso anódico, **21** as bolhas de oxigênio desenvolvidas do filme poroso anódico. A porosidade, seja das microrregiões hidrofílicas e hidrofóbicas do filme catódico, seja do inteiro filme anódico é constituída pelo reticulado tridimensional dos inter-espacos presentes entre os vários micropós. Os componentes da figura 2 comuns àqueles da figura 1 são identificados com os mesmos numerais de referência, enquanto as migrações dos prótons hidratados e o fluxo de água através da membrana e a difusão de oxigênio através do filme poroso catódico são indicados respectivamente pelas setas **27**, **28**, e **29**.

[042] O processo acima ilustrado pode ser modificado substituindo a alimentação de água deionizada com uma alimentação de solução aquosa contendo um ou mais eletrólitos, em particular selecionados do grupo dos ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico, e acético, opcionalmente adicionados de eletrólitos adicionais, como por exemplo os sais de sódio ou de potássio dos mesmos ácidos.

[043] As soluções aquosas que contém ácidos e eventualmente os relativos sais são caracterizadas por uma substancial condutividade elétrica, então este tipo de alimentação permite o recurso a um desenho alternativo de ânodo constituído por lâminas perfuradas, lâminas expandidas ou redes posicionadas em contato com a segunda superfície da membrana ou a uma certa distância da mesma, preferivelmente

não superior a 3 milímetros. O teste demonstrou que uma similar solução construtiva apresenta tensões de funcionamento mais elevadas, mas também que é caracterizada por uma maior simplicidade e por custos de produção reduzidos. O material de construção das lâminas e das redes, tendo que ser eletricamente condutivo e resistente à agressividade das soluções aquosas alimentadas ao compartimento anódico, é preferivelmente um metal selecionado do grupo constituído de titânio, zircônio, nióbio, tantálio, suas ligas, e e ligas de níquel de elevado conteúdo de cromo. As lâminas e redes são além disso dotadas de um revestimento catalítico para a evolução de oxigênio da água em ambiente ácido como conhecido na técnica, consistindo de metais do grupo da platina, suas ligas e seus óxidos, preferivelmente óxido e irídio ou óxido misto de irídio e rutênio opcionalmente adicionados com óxidos de titânio, tantálio ou nióbio.

[044] Esta segunda forma de modalidade da célula é mostrada na figura 3 que representa a alteração do detalhe ilustrado na figura 2: os componentes comuns com aqueles da figura 2 mantêm os mesmos números de identificação e **30** indica um esquema da seção lateral de uma lâmina expandida em uma posição paralela à membrana a uma distância **31**.

[045] Foi verificado que a presença opcional de microporosidade na membrana ionomérica da célula das figuras 1, 2 e 3 não causa particulares problemas de funcionamento, visto que o único gás presente nos dois compartimentos catódico e anódico é o oxigênio e que além disso a hidrofiliabilidade típica do material ionomérico favorece a penetração nos microporos da água ou da solução contida no compartimento anódico, com um substancial efeito sigilante: esta característica facilita notavelmente a produção das necessárias membranas ionoméricas para células a combustível, em que o gás dos compartimentos catódico e anódico e a água líquida é presente somente em

certas condições operativas.

[046] Reciprocamente foi encontrado que com o processo da invenção a microporosidade pode se tornar, para a membrana ionomérica, uma propriedade relevante que consente de obter mais facilmente fluxos de difusão da água tipicamente até 100 l/h.m², com modestos diferenciais de pressão, mesmo inferiores a 0,01 MPa (0.1 bar), como necessário para obter soluções diluídas e estáveis de peróxido de hidrogênio. Membranas microporosas deste tipo são descritas em EP 1 238 999. A microporosidade pode também ser obtida englobando nas membranas ionoméricas oportunas cargas, sob forma de partículas microporosas de materiais hidrofílicos, como por exemplo numerosos tipos de óxidos, por exemplo sílica, alumina, dióxido de titânio e similares, como amplamente conhecido pela leitura técnica que descreve também vários métodos de produção.

[047] A figura 4 representa o detalhe, análogo àquele ilustrado na figura 2, relativo a uma terceira modalidade de célula alimentada com água deionizada com a modificação da natureza microporosa da membrana ionomérica, em que **32** identifica os microporos, os elementos comuns com a figura 2 sendo indicados pelos mesmos números. No presente contexto, os microporos indicam os poros que atravessam a inteira espessura da membrana e que são caracterizados em particular por diâmetros médios de 0.01 e 1 µm. Este tipo de microporosidade resulta necessária para evitar que o efeito da pressão existente no compartimento anódico determine formas de alagamento do filme poroso catódico, prejudicial para o funcionamento regular.

[048] Na figura 4 é evidenciada a localização em áreas distintas da difusão da água e da migração de prótons: em particular o fluxo **28** de água é localizado essencialmente na microporosidade, enquanto reciprocamente, a causa da mínima condutividade elétrica da água deionizada, a migração **27** dos prótons hidratados é necessariamente

limitada à massa da membrana ionomérica.

[049] Quando o compartimento anódico é alimentado com soluções aquosas contendo eletrólitos, por exemplo selecionados no grupo dos ácidos sulfúricos, fosfóricos, perclórico e acético, contendo opcionalmente os sais sódicos e potássicos correspondentes, com uma concentração indicativamente igual ou superior a 0.1 molar, e então caracterizadas por uma substancial condutividade elétrica, também a migração **27** dos prótons resulta localizada nos microporos, como esquematizado na figura 5. Nesta situação foi verificado que o separador pode ser constituído vantajosamente por um diafragma microporoso, fabricado com um material quimicamente estável nas condições de funcionamento mas desprovido de qualquer condutividade iônica, selecionado do grupo dos polisulfonas, das polietercetonas, das polieteretercetonas, dos polibenzoimidazóis e outros polímeros quimicamente estáveis, contanto que hidrofiliizados, por exemplo, com adequados aditivos.

[050] A alimentação do compartimento anódico com uma solução aquosa consente de utilizar também com células equipadas com um separador microporoso (membrana ionomérica ou diafragma) o já visto desenho de ânodo representado por lâminas perfuradas, lâminas expandidas ou redes posicionadas em contato com a segunda superfície da membrana ou a uma certa distância da mesma, preferivelmente não superior a 3 mm.

[051] É evidente que o fluxo de solução aquosa através da microporosidade do separador (membrana ou diafragma) implica que a solução diluída de peróxido de hidrogênio contenha o mesmo eletrólito presente na solução aquosa. Esta presença resulta aceitável para aplicações no campo da esterilização de circuitos de resfriamento ou do tratamento de águas residuais, enquanto é seguramente incompatível com tratamentos de limpeza superficial de circuitos integrados ele-

trônicos: neste último caso o compartimento anódico da célula deve ser obrigatoriamente alimentado com água completamente deionizada, e torna-se então necessário fazer uso de diferentes formas de modalidade da presente invenção.

[052] Foi observado que resultados satisfatórios em termos de concentração final do peróxido de hidrogênio e de eficiência farádica são obtidos quando a solução aquosa alimentada ao compartimento anódico da célula é de tipo básico e em particular contém hidróxido de sódio, potássio ou lítio ou carbonato de potássio.

[053] A água ou a solução aquosa alimentadas ao compartimento anódico da célula podem ser adicionadas com agentes estabilizantes do peróxido de hidrogênio, sempre que estes últimos sejam compatíveis com a aplicação sucessiva, a fim de minimizar a já baixa velocidade de decomposição das soluções diluídas produzidas: alguns agentes estabilizantes, como indicado em *Encyclopaedia of Chemical Technology*, Kirk - Othmer, Vol. 11, consistem por exemplo em pirofosfato de sódio, óxido de estanho coloidal, silicatos alcalinos e compostos quelantes tais como hidroxiquinolina e sais de ácido etildiaminotetra-acético.

[054] Foi finalmente encontrado que uma adicional estabilização das soluções de peróxido de hidrogênio produzido com o método da presente invenção é viável através do controle da temperatura de exercício tipicamente abaixo de 50°C, preferivelmente abaixo de 30°C, por exemplo através do trocador de calor 33 (figura 1) inserido no fluxo de alimentação da célula 1.

[055] A presente descrição não pretende limitar a invenção, que pode ser utilizada de acordo com diversas formas de modalidade sem fugir dos escopos e cuja extensão é univocamente definida pelas reivindicações anexas.

[056] Na descrição e nas reivindicações da presente aplicação, o

termo "compreende" e as suas variações tais como "compreendendo" e "compreendido" não excluem a presença de outros elementos ou aditivos adicionais.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula de eletrólise para a produção de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 a 5% em peso à uma densidade de corrente de 1 - 2 kA/m² com uma eficiência farádica igual ou superior a 50%, compreendendo uma membrana polimérica a condução iônica subdividindo a célula em um compartimento catódico compreendendo meios para alimentação de oxigênio e em um compartimento anódico compreendendo meios para alimentação de um anólito aquoso, dita membrana polimérica a condução iônica compreendendo poros com diâmetro médio de 0,01 a 1 µm e sendo dotado com uma primeira superfície revestindo o compartimento catódico equipado com um cátodo à difusão gasosa compreendendo um filme poroso catalítico para a redução de oxigênio à peróxido de hidrogênio e com uma segunda superfície revestindo o compartimento anódico, dito compartimento anódico equipado com um ânodo compreendendo um catalisador para a evolução de oxigênio, caracterizado pelo fato de que dita membrana possui uma permeabilidade à água compreendida entre 10 e 100 l/h.m² a 0,1 a 1,0 bar diferencial de pressão através da primeira e segunda superfície da membrana.

2. Célula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita membrana polimérica a condução iônica é uma membrana ionoméricas perfluoradas tendo um peso equivalente inferior a 900.

3. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que dito filme poroso catalítico do dito cátodo à difusão gasosa compreende ao menos um material hidrofóbico, ao menos um material hidrofílico e ao menos um material catalítico para a redução do oxigênio à peróxido de hidrogênio e apresenta uma estrutura interna bimodal compreendendo microrregiões hidrofóbicas e microrregiões hidrofílicas.

4. Célula de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que ditas microrregiões hidrofóbicas e hidrofílicas compreendem poros com um diâmetro médio de 0,01 a 1 μm , em que ditas microrregiões hidrofóbicas e hidrofílicas apresentam dimensões médias de 1 a 100 μm , em que a razão volumétrica das ditas microrregiões hidrofóbicas e microrregiões hidrofílicas é de 0,5 a 2.

5. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que dito material hidrofílico é um polímero perfluorado dotado de condutividade iônica.

6. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizada pelo fato de que dito material catalítico para reduzir oxigênio para peróxido de hidrogênio é selecionado do grupo constituído de ouro, paládio e suas ligas, grafite e metalcomplexos macrocíclicos, em que dito material catalítico é disperso em um suporte condutivo isento de componentes capazes de decompor o peróxido de hidrogênio.

7. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que dito ânodo é um ânodo a difusão gasosa compreendendo um filme poroso hidrofílico aplicado na segunda superfície da dita membrana polimérica a condução iônica equipada com um catalisador para evolução de oxigênio.

8. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que dito ânodo compreende um suporte em forma de uma lâmina condutiva perfurada, uma lâmina expandida ou uma rede equipada com um revestimento catalítico para evolução de oxigênio.

9. Célula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que dito catalisador anódico para evolução de oxigênio é selecionado do grupo de metais da platina, ligas e óxidos do mesmo.

10. Processo para a produção de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio com concentração de 1 a 5% em peso com uma eficiência farádica igual ou superior a 50% em uma célula de eletrólise de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de compreender as etapas sequenciais ou simultâneas de alimentação de oxigênio ao compartimento catódico, alimentação de água deionizada ou uma solução eletrolítica aquosa ao compartimento anódico, dita solução eletrolítica aquosa compreendendo pelo menos um eletrólito, estabelecimento de 0,1 a 1,0 bar diferencial de pressão através da primeira e segunda superfície da membrana e aplicação de uma corrente elétrica à uma densidade de corrente de 1 - 2 kA/m² para prover uma permeabilidade à água compreendida entre 10 e 100 l/h.m² do compartimento anódico para o catódico.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que dito eletrólito é selecionado do grupo consistindo em ácidos sulfúricos, fosfóricos, perclóricos e acéticos, seus sais sódicos e potássicos, em hidróxidos de sódio, potássio e lítio, e em carbonato de potássio.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 e 11, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o ajuste da temperatura da dita alimentação do anólito um valor menor que 50°C, em que dito ajuste de temperatura da dita alimentação do anólito ocorre preferencialmente por meio de um trocador de calor.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de que dita alimentação do oxigênio ao compartimento catódico compreende um reaproveitamento de oxigênio gerado no dito ânodo de dito compartimento anódico misturado com ao menos uma quantidade igual de oxigênio vinda de uma fonte externa, em que dita fonte externa preferencialmente é ar ambiente.

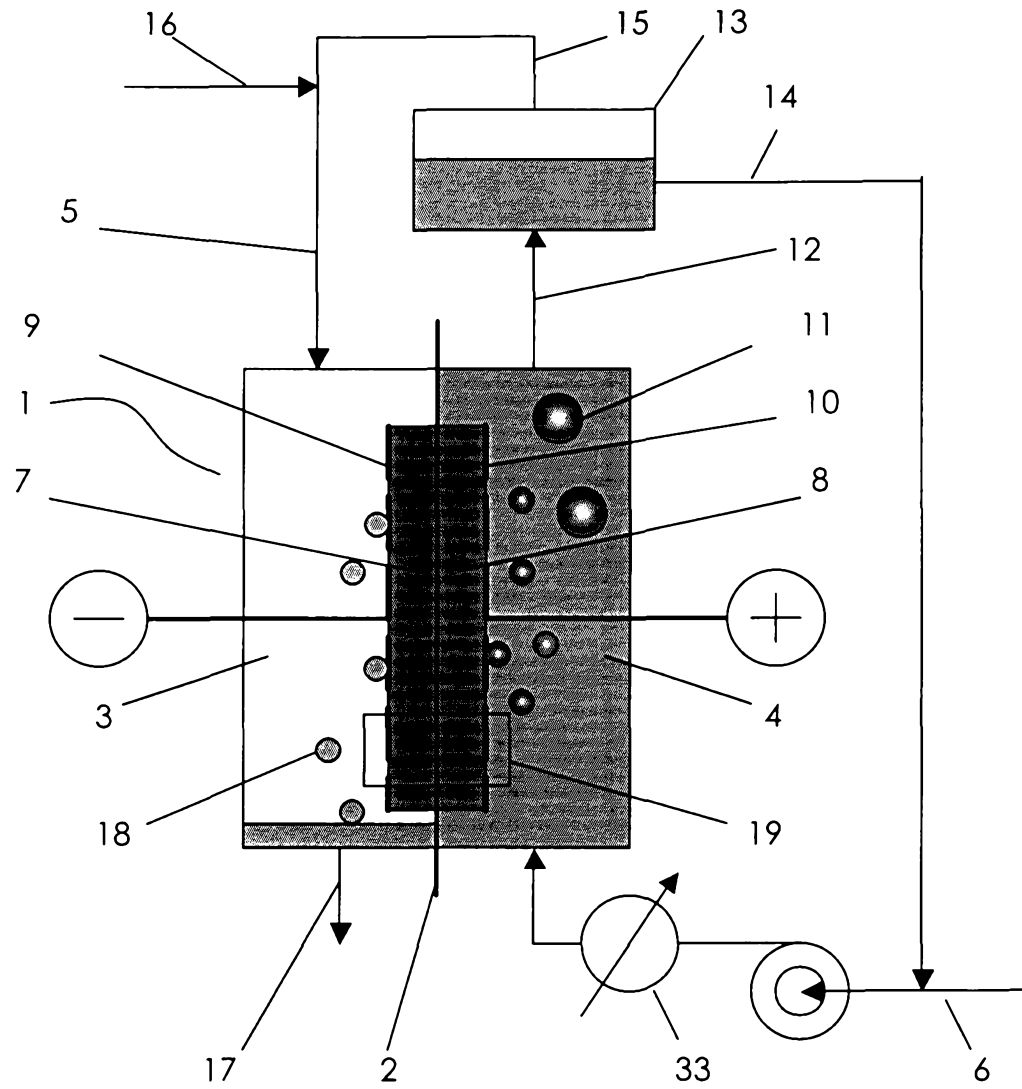


Fig. 1

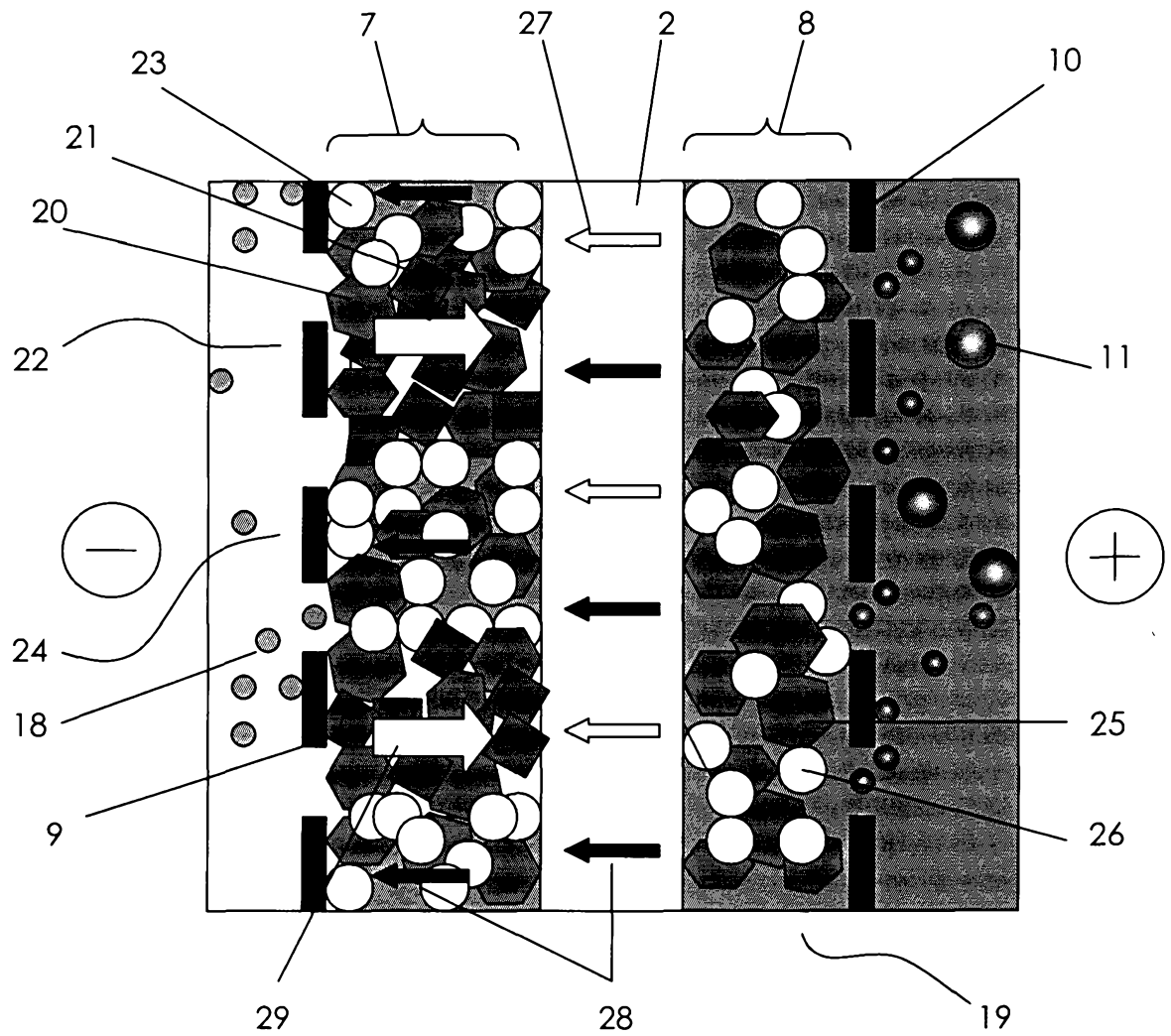


Fig. 2

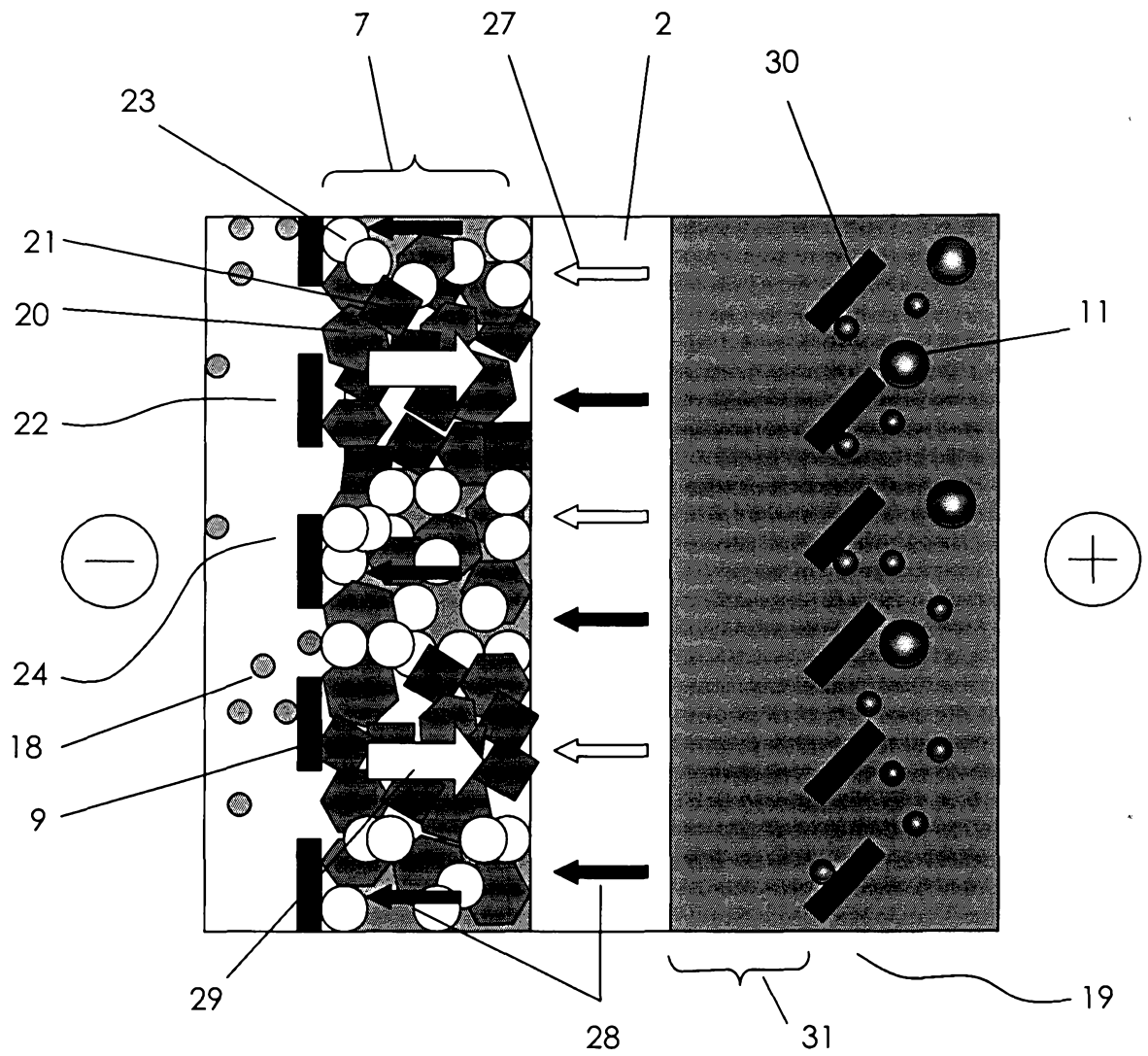


Fig. 3

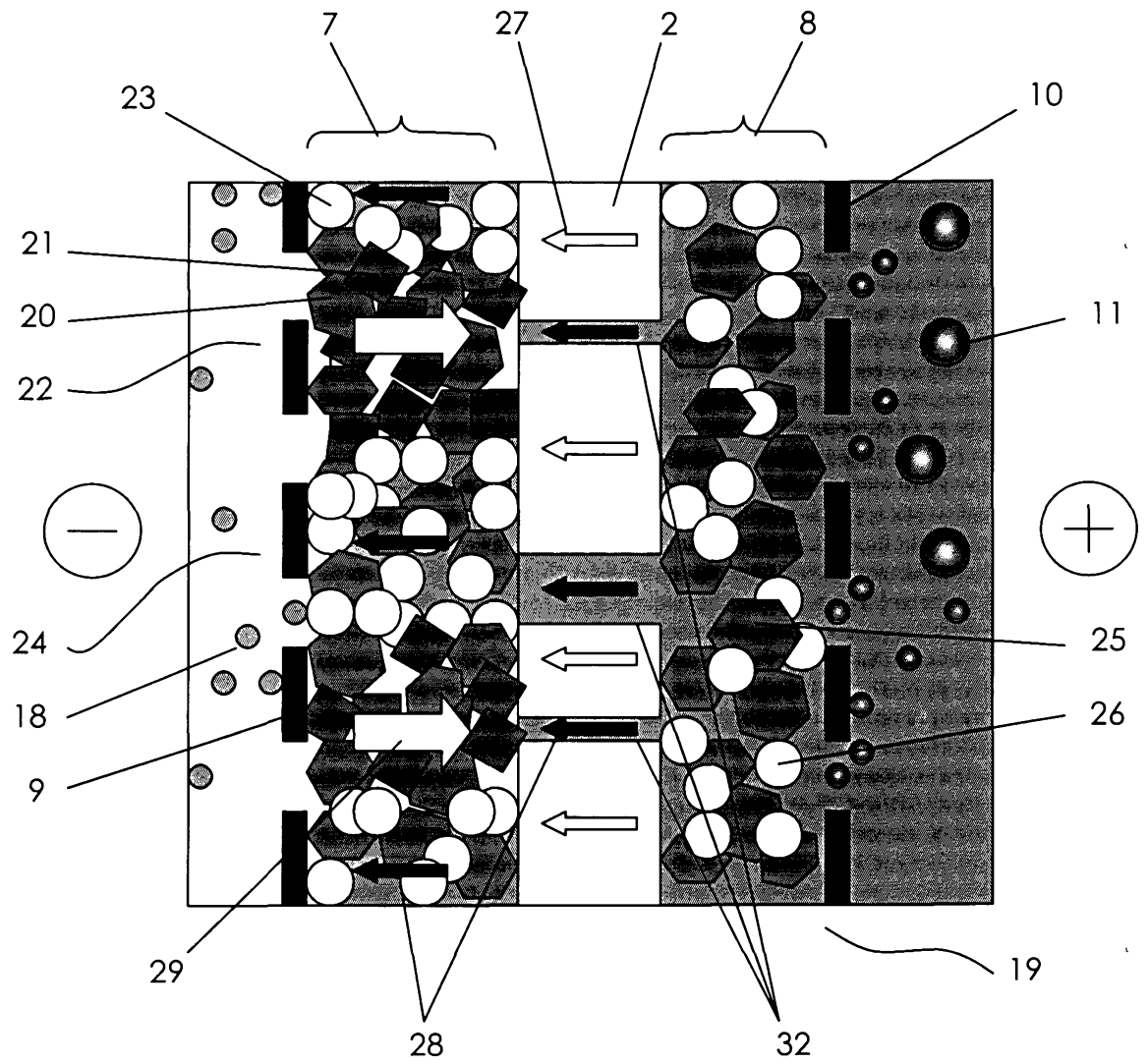


Fig. 4

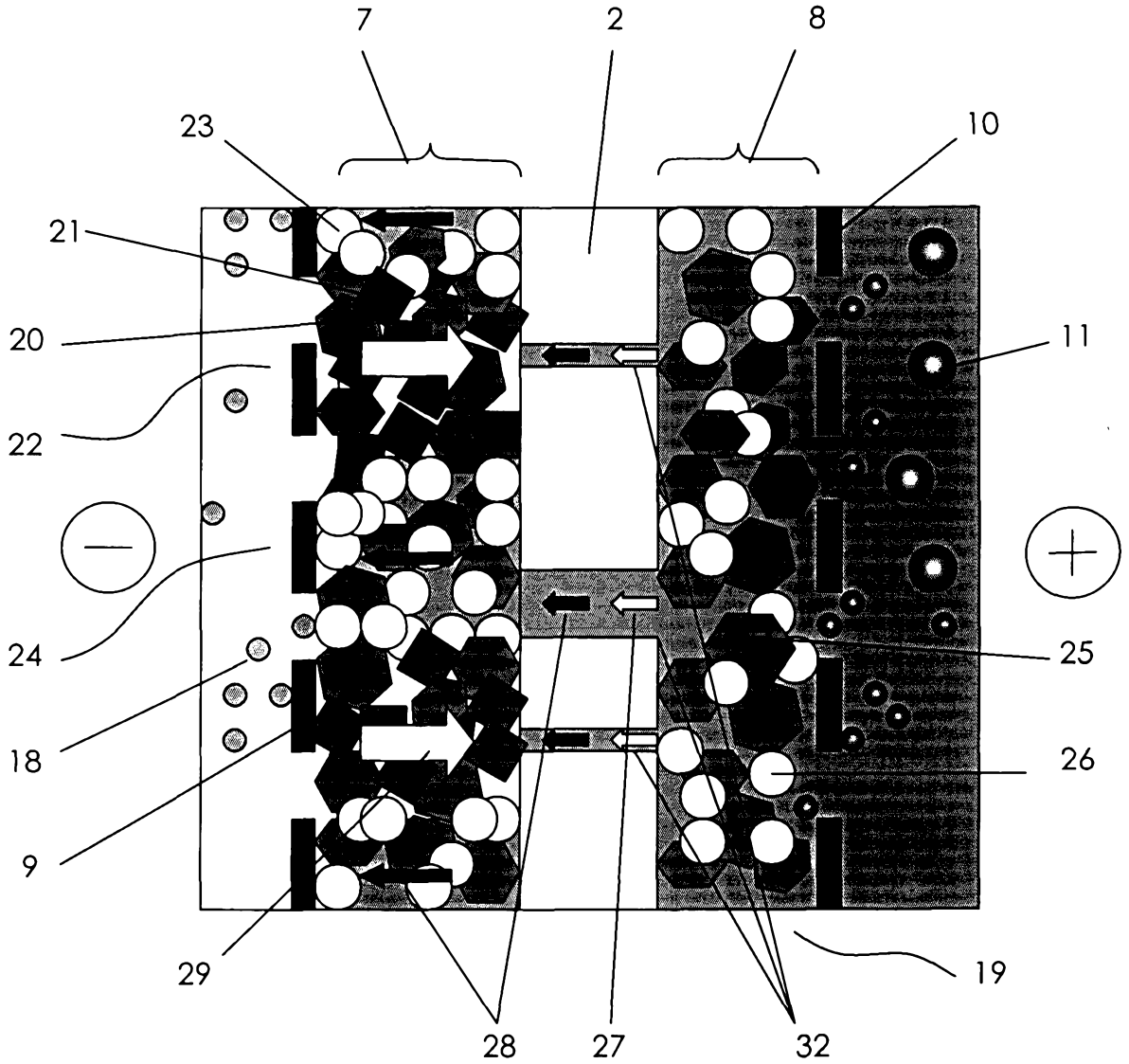


Fig. 5