(11) Número de Publicação: **PT 2861784 T**

(51) Classificação Internacional:
C25B 1/26 (2016.01) ***C25B 9/06*** (2016.01)
C02F 1/467 (2016.01) ***C02F 1/461*** (2016.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2013.05.16**

(30) Prioridade(s): **2012.06.18 IT MI20121048**

(43) Data de publicação do pedido: **2015.04.22**

(45) Data e BPI da concessão: **2016.06.29**
177/2016

(73) Titular(es):
INDUSTRIE DE NORA S.P.A.
VIA BISTOLFI 35 MILANO 20134 **IT**

(72) Inventor(es):
MARIACHIARA BENEDETTO **IT**

(74) Mandatário:
VASCO STILLWELL DE ANDRADE
RUA CASTILHO, 165 1070-050 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **CÉLULA ELETROLÍTICA EQUIPADA COM PARES DE ELÉTRODOS CONCÊNTRICOS**

(57) Resumo:
A INVENÇÃO REFERE-SE A UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PARTICULARMENTE ÚTIL EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS LEVADOS A CABO COM INVERSÃO PERIÓDICA DA POLARIDADE. A CÉLULA ESTÁ EQUIPADA COM PARES DE ELÉTRODOS CONCÊNTRICOS DISPOSTOS DE TAL MANEIRA QUE, EM CADA ETAPA DO PROCESSO, A ÁREA CATÓDICA É IGUAL À ÁREA ANÓDICA.

RESUMO

CÉLULA ELETROLÍTICA EQUIPADA COM PARES DE ELÉTRODOS CONCÊNTRICOS

A invenção refere-se a uma célula eletroquímica, particularmente útil em processos eletroquímicos levados a cabo com inversão periódica da polaridade. A célula está equipada com pares de elétrodos concêntricos dispostos de tal maneira que, em cada etapa do processo, a área catódica é igual à área anódica.

DESCRIÇÃO

CÉLULA ELETROLÍTICA EQUIPADA COM PARES DE ELÉTRODOS CONCÊNTRICOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a uma célula eletroquímica do tipo monopolar e a um método de realização de processos eletrolíticos na mesma.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a uma célula eletrolítica monopolar adequada para processos eletroquímicos levados a cabo com inversão periódica da polaridade. A inversão periódica da polaridade de células eletroquímicas, em que cada um dos elétrodos funciona alternativamente como ânodo e como cátodo durante intervalos de tempo previamente definidos, é uma medida conhecida na tecnologia, especialmente para a prevenção da formação de incrustação de vários tipos na superfície de um dos elétrodos, geralmente o cátodo. A descrição anterior, por exemplo, é o caso típico de células utilizadas para a eletrólise de soluções salinas alcalinas diluídas para produzir cloro ativo (isto é, uma mistura de hipoclorito e ácido hipocloroso com possíveis vestígios de cloro livre dissolvido e outras espécies no equilíbrio) no ânodo: especialmente no caso da solução salina ser obtida a partir de água da torneira, contendo carbonatos e outros aniões de comportamento semelhante, o cátodo torna-se um local de deposição preferencial de carbonatos e outros sais insolúveis, o que é favorecido por alcalinização induzida pelo processo nas proximidades. Tais depósitos afetam negativamente a transmissão de corrente pelo elétrodo, cuja eficiência elétrica pode degradar-se irreversivelmente no tempo. A inversão periódica do sentido da corrente e, portanto, da polaridade do elétrodo, faz com que a superfície que trabalha catodicamente durante meio ciclo comece a funcionar como ânodo após a reversão, sendo sujeita

a uma acidificação local que favorece a dissolução do precipitado formado anteriormente. Outros processos eletrolíticos por vezes sujeitos a inversão periódica da corrente são, por exemplo o tratamento de águas residuais que contêm substâncias orgânicas que são degradadas no ânodo, enquanto vários tipos de depósitos tendem a formar-se no cátodo, ou a deposição catódica de metais de banhos eletrolíticos com degradação anódica simultânea de substâncias orgânicas, usadas para o tratamento de águas em que ambos os tipos de espécies estão presentes como impurezas. Em tais casos, o ânodo também é frequentemente sujeito à deposição de películas poluentes, que consistem, neste caso, de resíduos orgânicos que tendem a oligomerizar sobre a superfície do elétrodo, e que, por vezes, podem ser removidos pela ação mecânica e química do hidrogénio nascente no ciclo catódico subsequente. Por uma questão de preservar constantes a regularidade de operação e a manutenção de parâmetros de funcionamento do processo desejado, os elétrodos instalados nas células, destinados a funcionar alternadamente como ânodos e como cátodos, além de serem espaçados a um intervalo constante, devem ser de preferência do mesmo tamanho, de modo que seja possível manter constantes tanto a corrente fornecida como a tensão de funcionamento (exceto para a troca de sinal). Isto implica que o desenho da célula para este tipo de processos está principalmente limitado a geometrias do tipo planas, por outras palavras, contempla o uso de pares de elétrodos planares de frente um para o outro. No entanto, em muitos casos, isso pode constituir uma limitação indesejável, envolvendo algumas consequências negativas. De facto, em muitos casos, este tipo de processos é levado a cabo em unidades de pequeno tamanho, como é o caso da produção de cloro ativo para a desinfeção de águas para uso em hospital, hotel ou no campo doméstico, ou na recuperação de metais preciosos em resíduos de joalharia. Para este tipo de aplicações pode ser importante, na medida do possível, limitar o volume selecionando desenhos de células de

tipo concêntrico coaxial, por exemplo, células cilíndricas com parede exterior de cátodo e ânodo central. Isto pode ter a vantagem de, além de um melhor aproveitamento do volume disponível, melhorar a transmissão da corrente minimizando os efeitos de borda, que são conhecidos por serem mais pesados em geometrias planas e muito relevantes no caso de áreas totais de elétrodos de pequeno tamanho. No entanto, as células de tipo concêntrico coaxial, tanto cilíndricas como prismáticas, são caraterizadas por terem um elétrodo externo de maior tamanho do que o interno, tornando mais difícil a operação com inversão periódica da corrente. De facto, mantendo constante a intensidade da corrente entre um ciclo e o próximo e assim a produção das espécies desejadas, a variação da área do elétrodo correspondente envolveria uma variação correspondente da densidade da corrente e, consequentemente, da tensão de funcionamento. Por outro lado, ao tomar a decisão de funcionar a uma voltagem constante, a intensidade da corrente e, consequentemente, a taxa de produção, poderia oscilar entre dois valores, correspondendo às duas zonas de elétrodos diferentes, pouco de acordo com as exigências normais de um processo industrial.

O documento US 2009/205971 A1 descreve um método e uma célula eletrolítica para a produção de hidrogénio e oxigénio através da eletrólise de uma solução aquosa, onde a célula eletrolítica inclui um elétrodo externo e um elétrodo interno separados por uma pluralidade de elétrodos intermédios.

Foi então identificada a necessidade de proporcionar células eletrolíticas com geometria de elétrodo concêntrico, com um intervalo entre elétrodos constante e com uma área de cátodo idêntica à área do ânodo.

SUMARIO DA INVENÇÃO

São estabelecidos nas reivindicações anexas vários aspetos da invenção.

De acordo com um aspeto, a invenção refere-se a uma célula de eletrólise monopolar delimitada por um revestimento de corpo

externo no seu interior:

- um par eletródico externo subdividido em dois elétrodos, separados nas extremidades por meio de elementos de isolamento, destinados a funcionar alternadamente, um como o cátodo e o outro como o ânodo e vice-versa;
- um par eletródico interno, concêntrico ao mesmo, de modo a delimitar um intervalo com o mesmo, de largura geralmente constante, também subdividido em dois elétrodos, separados nas extremidades por meio de elementos de isolamento, destinados a funcionar alternadamente, um como o cátodo e o outro como o ânodo e vice-versa, estando cada um dos dois elétrodos do par de frente para um dos dois elétrodos do par externo;
- meios de conexão elétrica de um dos elétrodos do par externo e do elétrodo que não está de frente correspondente do par interno com um dos pólos da célula;
- meios de conexão elétrica dos restantes elétrodos dos dois pares ao outro pólo da célula.

Numa forma de realização, o corpo externo da célula tem uma forma alongada e o par de elétrodos tem forma prismática ou cilíndrica.

Numa outra forma de realização, o corpo externo da célula e os pares de elétrodos têm uma forma esferoidal.

Numa célula construída de tal forma, tanto a área anódica como a área catódica correspondem à soma das áreas de metade do par de elétrodos externos e metade do par de elétrodos interno. Por inversão da polaridade do elétrodo, os valores da área anódica e catódica permanecem inalterados.

Numa forma de realização, tanto o corpo da célula como os pares de elétrodos têm uma forma prismática ou cilíndrica. Pode ser vantajoso, por exemplo, para acoplar um corpo da célula cilíndrica com pares de elétrodos também cilíndricos, de modo a minimizar o volume da célula que não está envolvido na reação de eletrólise. Numa forma de realização, os dois pares de elétrodos concêntricos estão coaxiais ao corpo da célula. Isto

também pode ter a vantagem de minimizar o volume da célula que não está envolvido na reação de eletrólise. Numa forma de realização, todos os elétrodos da célula são feitos de titânio ou de outro metal de válvula revestido com uma composição catalítica que contém um ou mais componentes selecionados a partir do grupo da platina, tais como platina metálica ou óxidos de platina, ruténio ou irídio. Numa forma de realização, a composição catalítica anterior também contém óxidos capazes de favorecer o crescimento de películas compactas e de proteção, por exemplo, óxidos de titânio, tântalo, nióbio ou estanho. No contexto da presente especificação, o termo elétrodo feito de titânio ou de outros metais de válvula é utilizado para designar um elétrodo obtido a partir de um substrato de titânio ou de outro metal de válvula (tal como, por exemplo, nióbio, tântalo ou zircónio), quer puro quer de ligas diferentes.

Numa forma de realização alternativa, todos os elétrodos da célula são feitos de diamante condutor, por exemplo, de diamante enriquecido com boro, quer na forma maciça quer suportado num substrato condutor adequado, por exemplo de nióbio ou de outro metal de válvula.

Os materiais especificados têm a vantagem de trabalhar de forma ótima na grande maioria das aplicações anódicas conhecidas, envolvendo a evolução dos produtos anódicos tais como o cloro, oxigénio, ozono ou peróxidos, garantindo ao mesmo tempo um funcionamento correto também como cátodos.

Numa forma de realização, o intervalo entre os dois pares de elétrodos tem uma largura geralmente constante, variando entre 1 e 20 mm, dependendo das necessidades de cada processo, tal como será evidente para um perito na tecnologia.

De acordo com outro aspeto, a invenção refere-se ao método de execução de um processo eletrolítico que compreende a alimentação de um eletrólito do processo dentro do intervalo de uma célula de eletrólise, tal como descrita aqui anteriormente e, o fornecimento direto de corrente elétrica aos pólos da célula, variando a direção da corrente aplicada em

intervalos de tempo previamente definidos, por exemplo a cada 1 - 120 minutos. Numa forma de realização, o processo eletrolítico de acordo com a invenção consiste na eletrólise de uma solução de sal com a produção de cloro ativo. Numa forma de realização alternativa, o processo eletrolítico de acordo com a invenção consiste num tratamento de águas residuais com degradação das substâncias orgânicas. Numa outra forma de realização, o processo eletrolítico de acordo com a invenção consiste numa recuperação do metal por eletrodeposição catódica, com degradação simultânea opcional das espécies orgânicas.

Serão agora descritas, com referência aos desenhos anexos, algumas implementações que exemplificam a invenção, que têm como único propósito ilustrar a disposição recíproca dos diferentes elementos relativamente às ditas implementações particulares da invenção. Em particular, os desenhos não estão necessariamente desenhados à escala.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra uma vista superior de uma secção de uma célula de acordo com uma forma de realização da invenção, que compreende um corpo cilíndrico e pares de elétrodos em forma de prisma.

A figura 2 mostra uma vista superior de uma secção de uma célula de acordo com uma forma de realização da invenção, que compreende um corpo cilíndrico e pares de elétrodos em forma de cilindro.

DESCRIÇÃO DETALHADA DOS DESENHOS

A figura 1 mostra uma vista superior de uma secção de uma forma de realização da invenção que consiste de uma célula delimitada por um corpo cilíndrico **100**, em cujo interior estão alojados dois pares de elétrodos em forma de paralelepípedos, nomeadamente, um par interno que consiste dos elétrodos **301** e **401**, separados nas extremidades por meio de elementos de isolamento **101** e um par externo coaxial ao par interno que consiste dos elétrodos **302** e **402**, também separados nas

extremidades por meio de elementos de isolamento equivalentes **101**. Os elementos de isolamento **101** mantêm os elétrodos em posição fixa, impedindo o curto circuito dos mesmos. Para além de desempenharem estas funções, os elementos **101** evitam que a corrente se concentre nas extremidades de frente uma para a outra de cada par de elétrodos. Por tal motivo, os elementos **101** devem ser dimensionados adequadamente. Os inventores descobriram que, para a maioria das aplicações testadas, pode ser vantajoso dimensionar os elementos **101** de modo a que a distância entre as extremidades de frente uma para a outra de cada par de elétrodos é, pelo menos, igual à largura do intervalo **102**. Os elétrodos **301** e **402** estão de frente um para o outro, tal como os elétrodos **302** e **401**, de modo a definirem o intervalo **102**, de largura geralmente constante, exceto para as regiões dos cantos. O elétrodo do par interno **301** e o elétrodo que não está de frente para o mesmo do par externo **302** estão ligados a um pólo **300** de uma fonte de alimentação direta **200**, proporcionada com meios **201** para inverter o sentido da corrente em intervalos de tempo previamente definidos. Do mesmo modo, o outro elétrodo do par interno **401** e o elétrodo que não está de frente para o mesmo do par externo **402** estão ligados ao outro pólo **400** da fonte de alimentação direta **200**. As regiões **103** e **104** do corpo da célula no exterior do intervalo **102** estão preenchidas com material isolante, de modo a confinar o eletrólito do processo dentro do intervalo **102**, que constitui a zona de reação. A célula pode ser alimentada a partir de uma parte terminal do corpo cilíndrico **100** com a saída no lado oposto e, opcionalmente, pode funcionar em modo contínuo, com uma única passagem de eletrólito, ou em modo de lote.

A figura 2 mostra uma vista superior de uma secção de uma forma de realização semelhante da invenção, que difere da anterior na forma cilíndrica dos pares de elétrodos. Isto tem a vantagem de manter a largura do intervalo **102** constante, eliminando as regiões dos cantos, além de maximizar a razão da superfície do elétrodo ativo para o volume total da célula.

Alguns dos resultados mais significativos obtidos pelos inventores são ilustrados no exemplo que se segue, o qual não se destina a limitar a extensão da invenção.

EXEMPLO

Uma solução salina preparada a partir de água da torneira que contém 9 g/l de NaCl foi alimentada para o intervalo **102** de uma célula correspondente à forma de realização da figura 1, equipada com um par de elétrodos externo de 15 cm^2 e um par de elétrodos interno com superfície total de 7 cm^2. A altura global de ambos os pares de elétrodos foi de 5 cm. Os elétrodos dos dois pares consistiam de uma folha de titânio ativada no lado de frente para o intervalo com uma mistura de óxidos de ruténio, paládio e titânio, tal como conhecidos na tecnologia. O volume total da reação, que corresponde ao volume do intervalo, foi de 55 ml. Através da aplicação de uma corrente total de 2 A, correspondendo a densidades de corrente de 1,5 kA/m^2 no par de elétrodos interno e de 0,7 kA/m^2 no externo, e invertendo o sentido da corrente a cada 180 segundos, foi possível produzir 3300 ppm de cloro ativo, com um rendimento constante de 48 % no decurso de uma série de ciclos de lotes de 15 minutos cada, observando-se um aumento de pH da neutralidade inicial até um valor de 11,3.

A descrição anterior não se destina a limitar a invenção, que pode ser usada de acordo com diferentes formas de realização sem se afastar do âmbito da mesma, e cuja extensão é definida exclusivamente pelas reivindicações anexas.

Ao longo da descrição e das reivindicações do presente pedido, o termo "compreende" e variações do mesmo, tais como "compreendendo", não se destina a excluir a presença de outros elementos, componentes ou etapas adicionais do processo.

A discussão de documentos, atos, materiais, dispositivos, artigos e semelhantes, está incluída nesta especificação apenas com a finalidade de proporcionar um contexto para a presente invenção. Não é sugerido ou representado que qualquer ou todas estas matérias faziam parte da base da tecnologia

anterior ou eram do conhecimento geral comum no campo relevante à presente invenção, antes da data de prioridade de cada reivindicação deste pedido.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- US 2009205971 A1 **[0003]**

REIVINDICAÇÕES

1. Célula de eletrólise monopolar delimitada por um corpo externo (100) de forma alongada ou esférica com um par eletródico externo (302, 402) e um par eletródico interno (301, 401) dispostos no seu interior, o referido par eletródico externo está subdividido num primeiro elétrodo externo (302) e um segundo elétrodo externo (402) de dimensões iguais, separados nas extremidades por meio de primeiros elementos de isolamento (101), o referido par eletródico interno está subdividido num primeiro elétrodo interno (401) e um segundo elétrodo interno (301) de dimensões iguais, separados nas extremidades por meio de segundos elementos de isolamento (101), os referidos pares eletródicos internos e externos estão dispostos de forma concêntrica com as superfícies do referido primeiro elétrodo externo (302) e do referido primeiro elétrodo interno (401) e as superfícies do referido segundo elétrodo externo (402) e do referido segundo elétrodo interno (301) de frente umas para as outras de modo a delimitar um intervalo (102), o referido primeiro elétrodo externo (302) e o referido segundo elétrodo interno (301) estão ligados a um pólo (300) da célula, o referido segundo elétrodo externo (402) e o referido primeiro elétrodo interno (401) estão ligados ao pólo oposto (400) da célula.

2. A célula de acordo com a reivindicação 1, em que os referidos pares eletródicos internos e externos são pares eletródicos de forma cilíndrica ou prismática, alojados no interior de um corpo de forma alongada ou pares eletródicos de forma esferoidal alojados no interior de um corpo esferoidal.

3. A célula de acordo com a reivindicação 2, em que o referido par eletródico externo e o referido par eletródico interno estão coaxiais ao corpo externo da célula.

4. A célula de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que os referidos primeiro e segundo elétrodos externos e os referidos primeiro e segundo elétrodos internos são feitos de diamante condutivo em forma maciça ou de suporte, ou de titânio revestido com uma composição catalítica que contém um ou mais elementos do grupo da platina.

5. A célula de acordo com a reivindicação 4, em que a referida composição catalítica contém pelo menos um componente selecionado de entre platina metálica, óxido de platina, óxido de ruténio e óxido de irídio e pelo menos um óxido de um elemento selecionado de entre titânio, tântalo, nióbio e estanho.

6. A célula de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o referido intervalo tem uma largura constante que varia de 1 a 20 mm.

7. A célula de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que os referidos primeiro e segundo elementos de isolamento são dimensionados de modo a que a distância entre as extremidades de frente uma para a outra do referido primeiro elétrodo externo e do referido segundo elétrodo externo, e a distância entre as extremidades de frente uma para a outra do referido primeiro elétrodo interno e do referido segundo elétrodo interno são pelo menos iguais à largura do referido intervalo.

8. Método de execução de um processo eletrolítico numa célula de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, que compreende a alimentação de um eletrólito do processo no interior do referido intervalo e o fornecimento de corrente elétrica direta aos pólos da célula, variando o sentido da referida corrente direta a intervalos de tempo previamente definidos.

9. O método de acordo com a reivindicação 8, em que o referido processo eletrolítico é selecionado a partir do grupo que consiste em eletrólise de soluções salinas com a produção de cloro ativo, degradação de substâncias orgânicas por eletrólise de águas residuais e recuperação de metais por eletrodeposição catódica, com degradação simultânea opcional das espécies orgânicas.

10. O método de acordo com a reivindicação 8 ou 9, em que os referidos intervalos de tempo previamente definidos têm uma duração de 1 a 120 minutos.

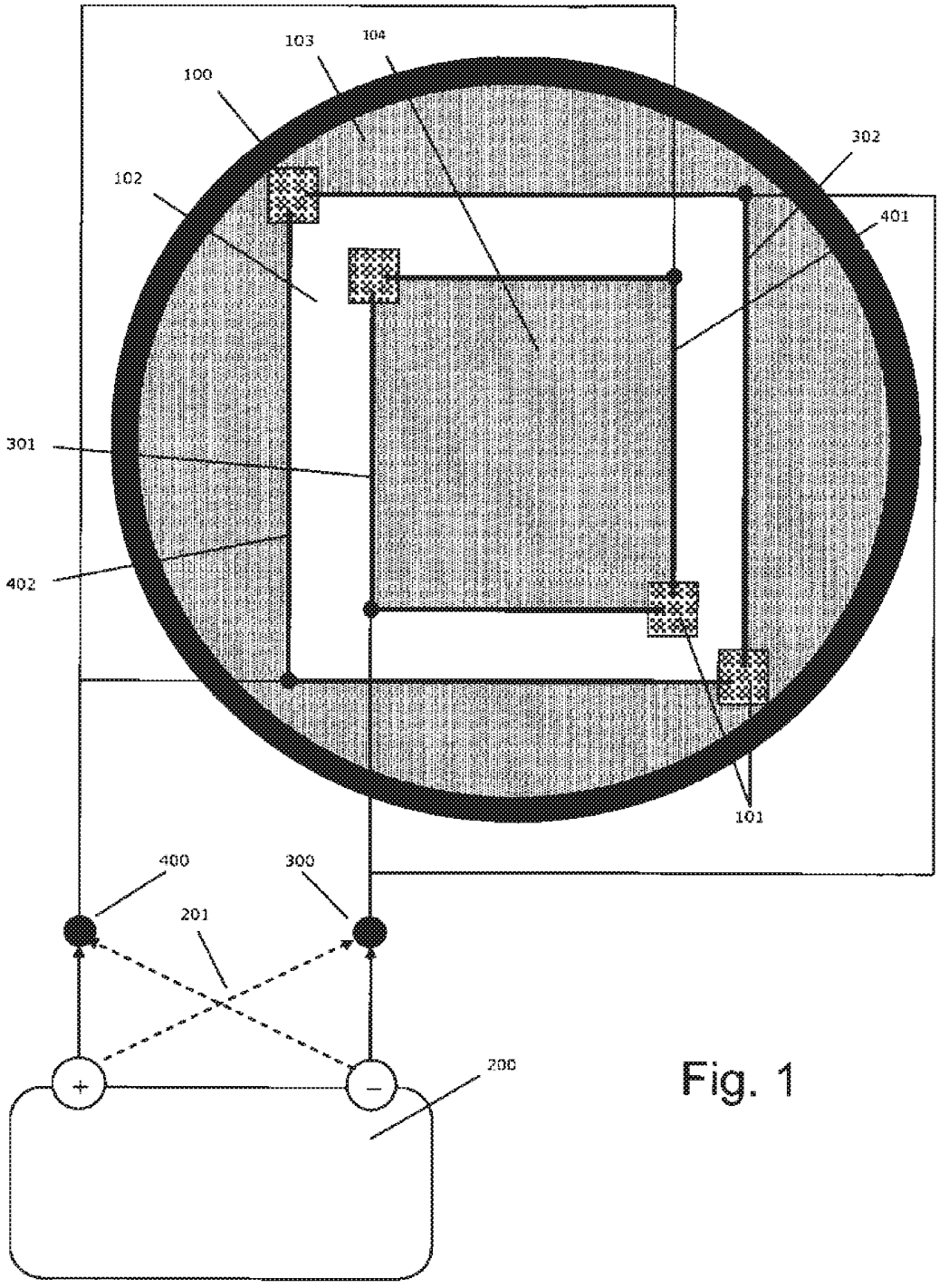


Fig. 1

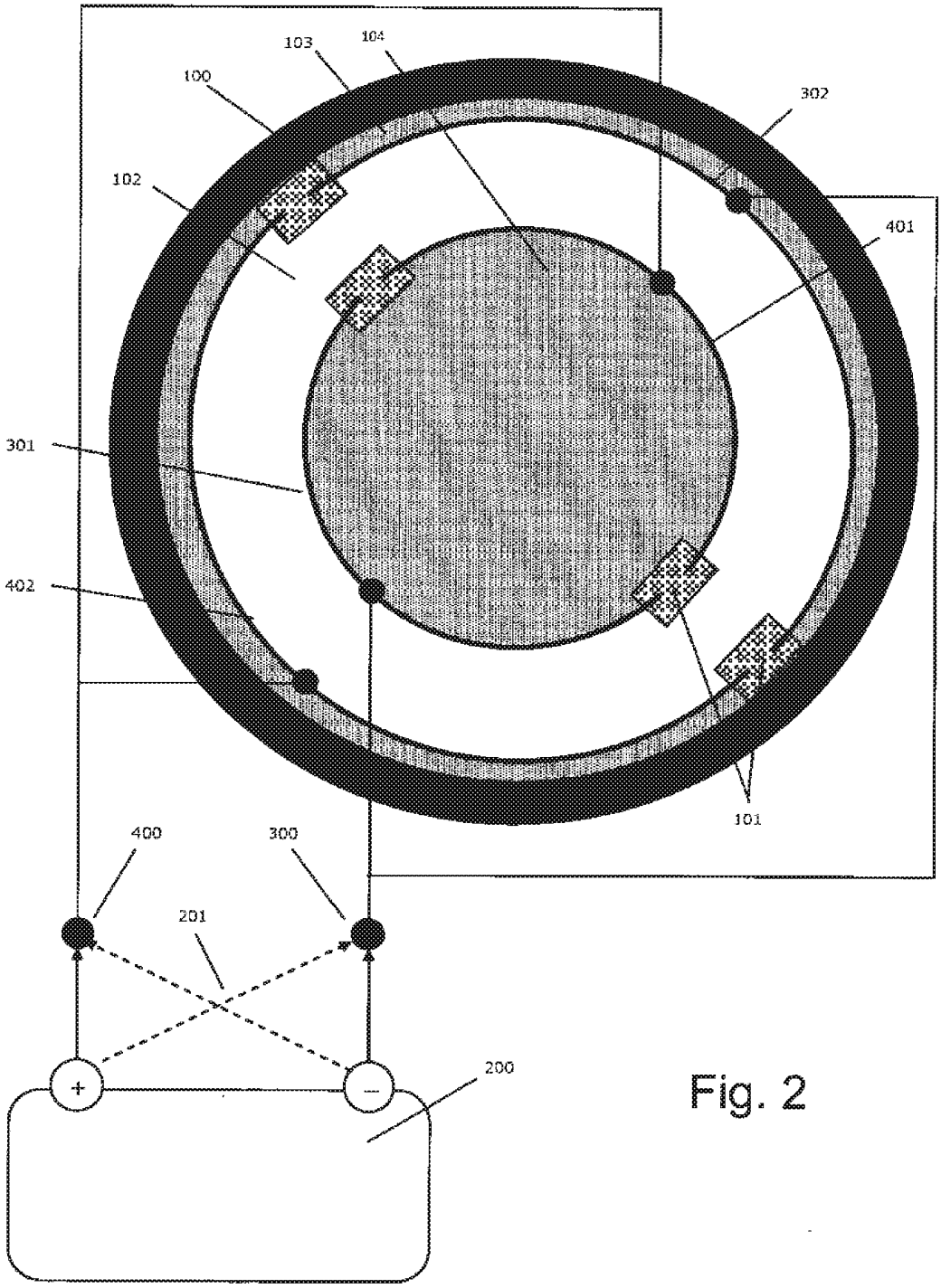


Fig. 2