



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1101892-5 A2



(22) Data do Depósito: 08/04/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 09/02/2021

(54) Título: GERADOR DE OZÔNIO ELETROQUÍMICO

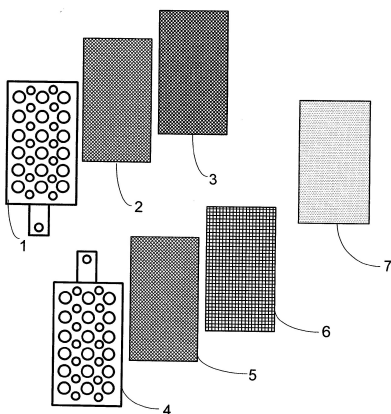
(51) Int. Cl.: C25B 1/08; C25B 1/13.

(52) CPC: C25B 1/08; C25B 1/13.

(71) Depositante(es): FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE MINAS GERAIS - FAPEMIG; UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM.

(72) Inventor(es): LEONARDO MORAIS DA SILVA; WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM.

(57) Resumo: GERADOR DE OZÔNIO ELETROQUÍMICO. Para a confecção de um gerador de ozônio eletroquímico, foi desenvolvido um novo conjunto de eletrodos permeáveis a fluidos, os quais são mantidos em contato mecânico e elétrico mediante compressão dos eletrodos contra um eletrólito polimérico sólido, onde mediante uso de materiais de baixo custo e do emprego de um novo sistema de compressão de eletrodos, é possível realizar a geração do ozônio juntamente com o oxigênio no compartimento anódico do reator a partir da realização da eletrólise da água pura, ou seja, na total ausência de eletrólitos líquidos.



“GERADOR DE OZÔNIO ELETROQUÍMICO”

A presente invenção diz respeito a um gerador de ozônio eletroquímico que permite a geração da mistura gasosa oxidante contendo oxigênio e ozônio a partir da eletrólise da água pura, destilada ou deionizada, onde o processo eletroquímico é realizado mediante uso de eletrodos porosos permeáveis a fluidos constituídos de materiais metálicos (cátodo) e semicondutores (ânodo), sendo o conjunto eletrodo-membrana obtido a partir da compressão adequada dos eletrodos porosos contra um eletrólito polimérico sólido condutor de prótons, sendo estes elementos alojados numa carcaça de reator especialmente projetada para esta finalidade.

As principais vantagens dos geradores de ozônio eletroquímicos em relação aos geradores do tipo corona (descarga elétrica silenciosa) são: melhor eficiência do reator, á qual é cerca de até 20 % no caso eletroquímico contra até 6 % no caso corona, ausência de sistema de refrigeração, pois a própria água circulante a ser tratada faz a refrigeração do sistema, eliminação do uso de sistemas difusores de gás visto que a água pode ser tratada em linha (dentro do próprio reator eletroquímico) mediante sua recirculação e, principalmente, possibilidade de efetuar o processo de ultrapurificação da água em condição de circuito fechado visando evitar sua contaminação com substâncias provenientes do ar.

É conhecido, da US 2010/0320082, US 2008/0060936, KR 10-2007-0072664, EP 1340841, que a geração eletroquímica de ozônio é uma tecnologia bastante eficiente para o processo do tratamento de água

para fins diversos, como é o caso da ultrapurificação em condição de circuito fechado da água de insumo utilizada nas indústrias farmacêuticas e de semicondutores. É conhecido, da *Clean 36* (2008) 34-44 e *Quim. Nova 36* (2006) 310-317, que diversos tipos de ozonizadores já foram
5 apresentados visando tornar o processo da geração eletroquímica de ozônio cada vez mais eficiente frente ao processo corona, ou seja, visando aumentar o percentual do ozônio produzido em fase gasosa juntamente com o oxigênio e reduzir os custos com a energia elétrica requerida no processo.

É conhecido, da EP 0041365, US 5607562, KR 10-2007-0072664,
10 que a geração eletroquímica de ozônio pode ser realizada empregando-se reatores que utilizam eletrólitos líquidos ou sólidos, sendo estes últimos denominados de eletrólitos poliméricos sólidos (EPS). Os reatores que fazem uso da tecnologia do EPS são os preferidos do ponto de vista tecnológico devido a estes propiciarem num maior tempo de vida útil do
15 electrocatalisador (ânodo).

Os reatores do tipo EPS fazem uso do conjunto denominado eletrodo-membrana (“membrane electrode assembly – MEA”), onde a partir da prensagem adequada dos eletrodos porosos, cátodo e ânodo, contra um EPS (e.g., membrana Nafion[®] da Dupont) é possível que o
20 processo da eletrólise da água, que resulta na geração da mistura oxigênio-ozônio (processo anódico) e do gás hidrogênio (processo catódico), seja realizado sem a necessidade da adição de ácidos e, ou de sais à água que circula dentro do reator (ozonizador). Isto torna possível que o tratamento da água seja realizado na condição de circuito fechado, ou seja, sem que a
25 água fique em contato com atmosferas ou demais ambientes que possam contaminá-la com traços de impurezas de origem orgânica e, ou inorgânica.

Os principais desafios no que tange a confecção de novos ozonizadores eletroquímicos do tipo EPS são: obtenção de eletrodos porosos (anodos difusores de fluido ou permeáveis) resistentes ao processo da corrosão/passivação e que sejam supressores da reação de desprendimento de oxigênio (reação paralela a ozonização), obtenção de um conjunto eletrodo-membrana que apresente grande área eletroquimicamente ativa para que a condição de “zero-gap” seja obtida, ou seja, para que seja possível a realização da eletrólise da água na total ausência de eletrólitos líquidos, obtenção de um sistema de compressão do conjunto eletrodo-membrana (ânodo/EPS/cátodo) que sustente uma pressão constante e uniforme durante longos tempos de operação do ozonizador.

É conhecido, da US 2010/0320082, US 2008/0053840, WO 98/42617, US 2006/0042937, EP 1340841, US 6368472, que a maioria dos ozonizadores eletroquímicos do tipo EPS são fundamentados no uso de ânodos (eletrodo positivo) constituídos de materiais a base de dióxido de chumbo (PbO_2), de metais nobres (Pt, Pd e Ir), e de filmes de diamantes dopados com boro (eletrodos do tipo BDD). Dentre estes materiais, o dióxido de chumbo (PbO_2) é o principal destaque do ponto de vista do custo/benefício devido ao seu baixo custo, a sua fácil preparação sobre substratos metálicos com diferentes geometrias, além de sua eficiência superior para o processo da ozonização, bem como sua grande resistência ao processo da corrosão.

Ao se preparar o ânodo do ozonizador, é conhecido, da EP 0041365, EP 0560740, US 5326444, US 5407550, US 5460705, que a fixação do filme eletrocatalítico de dióxido de chumbo (PbO_2) é precedida pela aplicação de uma intercâmara protetora constituída de metais nobres sobre

o suporte metálico poroso (discos ou placas porosas), comumente titânio ou tântalo, a qual visa proteger o metal do processo da corrosão/passivação durante a etapa de preparo do filme de PbO_2 que ocorre mediante a eletrodeposição de íons Pb(VI) em condições anódicas (polarização positiva) e em meio ácido à quente. Na tentativa de contornar o inconveniente do uso de metais nobres durante a confecção do ânodo de PbO_2 , já foram desenvolvidos ânodos a base de filmes de diamante dopados com boro (eletrodos BDD) suportados diretamente sobre substratos metálicos (Ta, Nb, W e Ti) perfurados.

É conhecido, da US 2010/0320082 e US 2008/0053840, que os ânodos do tipo BDD são instáveis mecanicamente (sujeito a descamações) e não podem ser preparados sobre substratos porosos (metais sinterizados ou malhas metálicas). Além disso, os ânodos do tipo BDD apresentam uma elevada resistência elétrica.

É também conhecido, da US 2010/0320082, que mesmo aplicando-se pressões muito elevadas ($10\text{-}50 \text{ kgf/cm}^2$) ao conjunto BDD-EPS, as quais não são apropriadas devido propiciarem a ruptura (rasgo) do EPS, o qual é muito pouco espesso ($200\text{-}240 \mu\text{m}$), que o potencial de operação do reator é muito elevado ($14\text{-}24 \text{ V}$), ou seja, é exigida uma energia elétrica cerca de 200 a 300 % superior àquelas requeridas pelos ozonizadores que empregam como ânodo o PbO_2 .

Isto se deve ao fato que o contato elétrico na interface BDD/EPS (zonas ativas da reação) é muito pouco efetivo devido o substrato metálico utilizado ao invés de ser, de fato, poroso é apenas perfurado. Todos estes fatores tornam os eletrodos do tipo BDD impróprios para o processo da ozonização para fins comerciais e, conseqüentemente, os ânodos PbO_2

ainda são a melhor opção do ponto de vista do custo-benefício para o desenvolvimento de novos geradores de ozônio.

Foi demonstrado que todos os processos da técnica anterior referentes à geração eletroquímica de ozônio envolvem custos elevados no que tange o preparo do ânodo, visto que a confecção dos electrocatalisadores mais eficientes à base de PbO_2 , suportados em substratos metálicos porosos, envolve o uso de metais nobres em pelo menos uma das etapas de sua preparação. Isto deve-se ao fato que um processo de síntese alternativo para o filme de PbO_2 que dispensa o uso de metais sinterizados (Ti ou Ta) e, ou da intercamada protetora de metal nobre (Pt, Pd e Ir) ainda não foi proposto.

É conhecido, da US 5407550, US 5460705, US 560756, US 6391183, que ânodos de PbO_2 só apresentam estabilidade química (resistência à corrosão) e mecânica (resistência à erosão) compatíveis com as drásticas condições de potencial e de corrente elétrica exigidas pelo processo da ozonização ($j > 0,3 \text{ A/cm}^2$ e $U > 3,0 \text{ V}$) quando estes filmes são adequadamente prensados contra o EPS na configuração denominada “zero-gap”, pois somente nestas condições é possível se obter a uniformidade da corrente elétrica sobre toda a extensão da interface PbO_2/EPS .

Foi demonstrado que todos os processos da técnica anterior referentes aos sistemas de compressão do conjunto eletrodo-membrana utilizados nos ozonizadores eletroquímicos são inadequados. Isto se deve ao fato que um pequeno desgaste nos eletrodos durante a operação do ozonizador resulta na ausência da aderência adequada (contato mecânico) com o EPS que, conseqüentemente, resulta na drástica redução das zonas

superficiais eletroquimicamente ativas que propiciam a realização do processo da eletrólise da água na ausência de eletrólitos líquidos.

É conhecido, da US 6860976 e US 5779865, que o conjunto eletrodo-membrana pode ser comprimido empregando-se mecanismos específicos fixados na carcaça do ozonizador. No entanto, fica constatado que o desenvolvimento de um sistema de compressão com desempenho satisfatório, ou seja, que permita o ajuste fino da pressão aplicada sobre o conjunto eletrodo-membrana ainda não foi inventado.

É objetivo da presente invenção melhorar o tipo de processo acima mencionado, no qual a geração eletroquímica de ozônio é conduzida mediante uso de um novo reator do tipo filtro-prensa que opera na condição de “zero-gap”, fundamentado-se no uso de um novo sistema de compressão do conjunto eletrodo-membrana, em que foi desenvolvido um novo processo de síntese do eletrocatalisador (ânodo), onde um ânodo poroso constituído de dióxido de chumbo (PbO_2) é sintetizado diretamente sobre uma intercamada semicondutora contendo cobalto e níquel, a qual cobre a malha metálica constituída de aço inoxidável.

Tal problema é solucionado de acordo com a presente invenção em um processo para a confecção de um novo ozonizador munido de sistema de compressão do conjunto eletrodo-membrana, mantido adequadamente disposto entre a parede externa e o sistema distribuidor de fluido do compartimento catódico, no qual parafusos sustentando molas helicoidais são precisamente ajustados de modo a permitir a transmissão uniforme e precisa da força aplicada ao conjunto eletrodo-membrana, sendo os eletrodos deste conjunto constituídos de um ânodo poroso de dióxido de chumbo (PbO_2) sintetizado sobre uma malha de aço inoxidável,

previamente recoberta com um filme semicondutor de proteção à corrosão/passivação preparado diretamente sobre a malha a partir da decomposição térmica dos sais de níquel e de cobalto em condições apropriadas, em que para completar o conjunto eletrodo-membrana desenvolveu-se um cátodo empregando-se um arranjo de malhas metálicas de aço inoxidável com porosidades distintas.

A invenção está baseada na descoberta que o processo da ozonização eletroquímica pode ser melhorado reduzindo-se custos com a confecção dos eletrodos (cátodo e ânodo) e aumentando-se o tempo de vida útil do conjunto eletrodo-membrana mediante seu confinamento numa carcaça mais funcional do tipo filtro-prensa. O gerador de ozônio aqui apresentado é fundamentado no uso de um novo ânodo permeável a fluido constituído de PbO_2 e de um cátodo permeável a fluido constituído de aço ASTM 316.

No presente invento a eletrosíntese do filme catalítico à base de PbO_2 é efetuada sobre o suporte metálico poroso (ASTM 316) previamente recoberto por uma fina camada de material semicondutor constituída de níquel e cobalto, sendo o coletor de corrente anódico de titânio protegido contra o fenômeno da passivação/corrosão mediante uso de uma fina camada de material semicondutor à base de cobalto e níquel. Os diferentes elementos que constituem o gerador de ozônio foram devidamente alojados numa carcaça de Acrílico munida de um novo tipo de sistema de compressão do conjunto eletrodo-membrana. Todo este agregado tecnológico leva a uma definitiva melhoria no processo da geração de ozônio realizada a partir da eletrólise da água pura (destilada ou deionizada).

O material preferido para ser utilizado como EPS é a membrana Nafion[®] 117 da Dupont, a qual é constituída de um esqueleto de carbono e flúor com terminações do tipo —SO_3^- , as quais conferem um caráter ácido a membrana. O Nafion[®] 117 quando adequadamente tratado em solução aquosa apresenta uma acidez equivalente a uma solução de H_2SO_4 1,0 M. Devido a baixa espessura nominal do Nafion[®] 117 (240 μm) tem-se na condição de “zero-gap” a obtenção de uma baixa resistência iônica que reduz consideravelmente o consumo de energia do ozonizador.

O processo de acordo com a presente invenção é adicionalmente explicado por meio dos desenhos anexos.

A Figura 1 destaca os elementos do MEA do presente invento que são apresentados a seguir: (1) coletor de corrente anódico (dimensões: 2,0x90x110 mm) perfurado e recoberto por uma fina camada (2-4 μm) de filme semiconductor - os materiais preferidos para este coletor são titânio e tântalo; (2) malha de aço ASTM 316 (espessura: 0,5-0,8 mm e porosidade: 25 -75 %); (3) ânodo constituído de uma camada (5-90 μm) de PbO_2 preparada por eletrodeposição sobre o substrato de aço ASTM 316 (espessura: 0,09-0,15 mm e porosidade: 45-75 %) previamente recoberto por uma intercamada (1-4 μm) de filme semiconductor; (4) coletor de corrente catódico perfurado e de mesma geometria que o coletor anódico - os possíveis materiais para este coletor são níquel, ligas de Ni-Cr, e os aços ASTM 314 e ASTM 316, sendo o material preferido o ASTM 316; (5) malha de aço ASTM 316 (espessura: 0,5-0,8 mm e porosidade: 20-75 %); (6) malha de aço ASTM 316 (espessura: 0,09-0,15 mm e porosidade: 30-45 %); (7) eletrólito polimérico sólido (EPS) sendo preferido a membrana

Nafion[®] 117 da Dupont. A área geométrica dos elementos (2), (3), (5), e (6) é de 90 cm², podendo ser ampliada conforme a necessidade.

Além do MEA, a constituição do ozonizador do tipo filtro-prensa exige o uso de sistemas de distribuição de fluido. A Figura 2 apresenta em perspectiva expandida um corte lateral destacando os principais elementos do ozonizador. Verifica-se nesta perspectiva que o EPS (1) faz a separação dos compartimentos anódico e catódico, onde: (2) ânodo permeável a fluido; (3) malha de aço; (4) coletor de corrente perfurado; (5) distribuidor de fluido anódico; (6) cátodo permeável a fluido; (7) malha de aço; (8) coletor de corrente perfurado, e (9) distribuidor de fluido catódico.

A Figura 3 apresenta o sistema distribuidor de fluido constituído de canais retangulares interconectados, cuja visão em perspectiva frontal destaca o percurso tortuoso que a água em circulação, com entrada e saída indicadas pelas setas, deve seguir sobre os coletores de corrente. A partir do uso de uma velocidade linear do fluido apropriada obtém-se uma penetração das linhas de convecção nas costas dos eletrodos que assegura a reposição adequada da água nas zonas ativas do ânodo, bem como a remoção eficiente dos gases produzidos no cátodo e no ânodo.

Visto que o potencial elétrico necessário para a oxidação dos íons Pb(II), visando obter o dióxido de chumbo na forma preferida beta (β -PbO₂), é capaz de levar à corrosão imediata de suportes metálicos constituídos de metais não nobres, ocorre que o processo de eletrodeposição do β -PbO₂ só pode ser conduzido de forma eficiente (filmes aderentes e uniformes) mediante a aplicação prévia de algum tipo de camada protetora ao suporte metálico.

No presente invento o substrato metálico (ASTM 316) do ânodo foi eficientemente protegido do fenômeno da corrosão/passivação aplicando-se um filme semiconductor constituído de óxidos mistos, sendo estes obtidos por decomposição térmica a partir de uma mistura precursora contendo sais de cobalto e de níquel. A calcinação dos sais responsável pela formação dos óxidos mistos foi efetuada numa mufla (300 - 450 °C) em período pré-estabelecido (1,0-1,5 h). A intercamada (filme) semicondutora foi preparada mantendo-se uma espessura nominal de 1-2 µm.

Após a aplicação da intercamada de proteção, procedeu-se com a etapa de eletrodeposição do filme de β -PbO₂ realizada numa cuba eletrolítica convencional. O preparo do filme de β -PbO₂ ocorreu mediante a oxidação eletroquímica (superficial) dos íons Pb(II) à Pb(IV) em meio ácido. Uma vez formados os íons Pb(IV), o filme de β -PbO₂ vai sendo formado na superfície do filme semiconductor na forma de um precipitado uniforme, fortemente aderente, e de cor grafite. A espessura do filme foi controlada mediante manipulação das condições da eletrodeposição.

Filmes de β -PbO₂ aderentes, compactos, bons condutores de eletricidade, e com distribuição uniforme sobre o substrato metálico (aço ASTM 316 - espessura: 0,09-0,15 mm e porosidade: 45-75 %) foram obtidos após o ajuste das condições da eletrodeposição. A eletrodeposição pode ser efetuada a corrente constante e sob intensa agitação (agitador magnético) nas seguintes condições: $i = 5-60 \text{ mA/cm}^2$; $t = 15-90 \text{ min}$; $T = 50-80 \text{ °C}$; $\text{pH} = 0-3$; $C_{\text{Pb(II)}} = 0,1-0,3 \text{ M}$. Estas condições fornecem filmes de β -PbO₂ uniformemente distribuídos sobre o substrato metálico e com espessura no intervalo de 20-110 µm. A Figura 4 mostra o corte transversal

de um fio da malha metálica (1) recoberto pela intercamada semicondutora (2) e coberto pelo filme de β -PbO₂ (3).

A Figura 5 apresenta os processos elementares que resultam na formação dos gases anódico (oxigênio e ozônio) e catódico (hidrogênio). Quando os eletrodos permeáveis a fluidos (2) e (4) são pressionados adequadamente contra o EPS (1) e polarizados de modo a propiciar a eletrólise da água (polarização superior ao potencial de decomposição), tem-se a geração de uma cadeia de transporte dos íons H(+) através do EPS. Para cada átomo de oxigênio gerado nas zonas ativas da tríplice fronteira estabelecida na interface β -PbO₂/EPS/água (3) ocorre a concomitante produção de dois íons H(+), sendo estes transportados pelo EPS até as zonas ativas do cátodo localizadas na interface ASTM-316/EPS/água (5) para que cada íon H(+) receba um elétron presente na superfície do cátodo metálico (4).

Foi verificado que o uso de uma velocidade linear do fluido superior a 1,30 cm/s é suficiente para que o processo da eletrólise ocorra de forma eficaz, ou seja, na ausência do aprisionamento de microbolhas no interior dos eletrodos porosos. Isto foi verificado efetuando-se um estudo onde o potencial de operação do reator num dado valor da corrente aplicada (500 mA/cm²) foi monitorado em função de diferentes valores da velocidade linear.

O funcionamento adequado do reator na condição de “zero-gap” exige que os eletrodos permeáveis a fluido sejam comprimidos adequadamente contra o EPS. Somente quando isto acontece é possível o estabelecimento de uma cadeia de transporte iônico através do EPS. Embora isto pareça simples de ser realizado, se a compressão do conjunto

eletrodo-membrana for muito elevada pode ocorrer a ruptura do EPS resultando em curto-circuito. Isto deve-se ao fato que a baixa espessura do EPS (240 μm) combinada com a morfologia ondulada (rugosa) dos eletrodos permeáveis a fluido propicia a formação de zonas pontiagudas onde a pressão real (efetiva) pode ser muito elevada. Contrariamente, se a compressão do conjunto eletrodo-membrana for abaixo da ideal o contato efetivo entre estes elementos não é estabelecido e, conseqüentemente, não é possível efetuar o processo da eletrólise devida a enorme resistividade interfacial obtida ($\sim 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

O aperfeiçoamento do processo de compressão do conjunto eletrodo-membrana (MEA) no presente invento é baseado no uso de um sistema de compressão com ajuste fino da pressão mediante uso de molas helicoidais. Conforme pode ser visto na Figura 6, foram confeccionados parafusos em Acrílico (1) munidos de suporte metálico (arruela) instalado logo após o fim da rosca (2), sendo a mola (3) apoiada na base deste suporte.

Determinando-se a constante elástica da mola de aço (método da força peso), a partir do deslocamento linear do parafuso (método do paquímetro) na carcaça do reator em função do ângulo torção (giro do parafuso) o ajuste fino da pressão sobre o MEA pôde ser efetuado com sucesso. A condição de ótimo da pressão aplicada sobre o MEA foi estabelecida no presente invento como sendo aquela correspondente a mínima pressão necessária para que o potencial de operação do reator seja reduzido a um valor estacionário num dado valor da corrente elétrica aplicada ao reator (500 mA/cm^2). Foi verificado que o uso deste método evita, de fato, que ocorra a ruptura do EPS (Nafion[®] 117), além de propiciar no funcionamento adequado do ozonizador (mais baixo potencial

possível para uma dada corrente aplicada). Para a área geométrica dos eletrodos de 90 cm^2 foi obtido o valor ótimo de 270 kgf para a força aplicada, que resultou numa pressão aparente sobre o EPS de $3,0 \text{ kgf/cm}^2$. O termo aparente é aqui utilizado devido os eletrodos serem porosos.

5 Embora qualquer material resistente à corrosão propiciada pelo ozônio possa ser utilizado para a confecção da carcaça do ozonizador visando o alojamento adequado do conjunto eletrodo-membrana, tem-se que o material preferido para este fim no presente invento é o Acrílico. A rigidez da carcaça do ozonizador foi assegurada empregando-se uma
10 espessura da parede externa de 2,4 cm. Na presente configuração o sistema distribuidor de fluido (ver Figura 3), confeccionado em Acrílico, possui a função adicional de permitir a transmissão uniforme da pressão aplicada sobre o conjunto eletrodo-membrana durante a torção dos parafusos de Acrílico alojados na parede externa do compartimento catódico.

15 A configuração preferida da carcaça visando o alojamento do conjunto eletrodo-membrana, do sistema distribuidor de fluidos, e do sistema de compressão, é apresentada na Figura 7. Nesta configuração, tem-se a partir da compressão das molas helicoidais (1) que a força aplicada mediante torção dos parafusos alojados na parede do
20 compartimento catódico (12) é efetivamente transferida ao conjunto eletrodo-membrana (5) por intermédio do sistema distribuidor de fluido localizado no compartimento catódico (10). Durante a compressão, o sistema distribuidor de fluido do compartimento anódico (6) é mantido apoiado à parede externa deste compartimento. Para assegurar a vedação
25 adequada do conjunto as diferentes peças de Acrílico foram seladas com

cola de silicone e então comprimidas mediante ajuste dos parafusos passantes localizados nas extremidades do reator (11).

Nesta configuração preferida o fluxo de água entra no reator pelos dutos (2) e (4) e sai pelos dutos opostos (7) e (9) transportando os gases produzidos. O reator é operado no modo galvanostático mediante aplicação de corrente elétrica contínua entre os terminais catódico e anódico. Neste caso, o terminal do ânodo (3) é o polo positivo (+) enquanto que o terminal do cátodo (8) é o polo negativo (-).

Exemplo e Exemplo Comparativo

A quantificação do ozônio produzido no reator foi efetuada em condição de fluxo através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (254 nm e 3024 mol⁻¹ cm⁻¹ dm³). A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da Micronal modelo B382. O ar foi utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas.

A mistura gasosa O₂/O₃ gerada no compartimento anódico foi transportada pela água circulante até um frasco reservatório/separador de gases, onde o líquido saturado com gás foi vertido verticalmente de modo a permitir a separação espontânea entre as fases gasosa e líquida. A mistura gasosa produzida no ânodo foi então direcionada até a cubeta espectrofotométrica de fluxo ($b = 1,0$ cm) numa dada vazão gasosa ditada pela corrente elétrica aplicada ao reator.

Para a medida da absorbância foi instalado um sistema de bifurcação da vazão (“by-pass”) visando conferir a devida confiabilidade analítica, ou seja, este dispositivo permitiu que a absorbância fosse mensurada para

diversos valores do fluxo volumétrico gasoso sem que houvesse variação da pressão no interior da cubeta.

È conhecido, da US 5460705, que a eficiência da corrente elétrica para a produção eletroquímica de ozônio, Φ_{PEO} , é um parâmetro essencial que representa o percentual em massa da razão ozônio:oxigênio produzida no compartimento anódico durante o processo da eletrólise. A partir deste parâmetro pode-se calcular a energia específica consumida, P°_{PEO} , dada em W-h/g, e a velocidade da geração de ozônio, v_{PEO} , dada em g/h. Para o cálculo destes parâmetros foram utilizadas as equações abaixo:

10

$$\Phi_{\text{PEO}}(\%) = \frac{A_b G z F}{\epsilon b j}, \quad (1)$$

onde: A_b é a absorbância em 254 nm; G é a vazão dos gases (dm^3/s); z é o número de elétrons (= 6); F é a constante de Faraday (96485 C/mol); ϵ é a absortividade molar do ozônio em 254 nm ($3024 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$); b é caminho ótico da cubeta (1,0 cm), e j é corrente total aplicada ao ozonizador (ampère).

15

$$P^{\circ}_{\text{PEO}}(\text{W-h/g}) = \frac{U z F}{1,73 \times 10^{-5} \Phi_{\text{PEO}}}, \quad (2)$$

20

onde: U é a diferença de potencial em volts.

$$v_{\text{PEO}}(\text{g/h}) = \frac{3600 M A_b G}{\epsilon b} \quad (3)$$

O desempenho do gerador de ozônio eletroquímico foi avaliado aplicando-se correntes no intervalo de 10 a 90 A, o que resultou em valores da densidade de corrente aparente de 0,1 a 1,0 A/cm². Para cada valor da corrente aplicada ao reator, j , foi adotado um tempo de 15 min para se
5 efetuar a leitura da absorbância, A_b , e do potencial do reator, U , em condições estacionárias.

A Figura 8 mostra a dependência de U (Figura 8A) e de Φ_{PEO} (Figura 8B) com a corrente elétrica aplicada ao reator, j , e a temperatura da água circulante no interior do reator. Em todos os casos a vazão do fluido
10 circulante (água saturada com gases) foi de 63 dm³/h, e que corresponde a uma velocidade linear do fluido de 1,35 cm/s.

É conhecido, da US 2003/0039729 e US 5460705, que o potencial da célula e a eficiência da corrente elétrica para a produção de ozônio são influenciados pela temperatura da água circulante e pela densidade de
15 corrente aparente aplicada (A/cm²). A Figura 8A mostra, de fato, que o potencial de célula é influenciado pela temperatura da água e pela densidade de corrente. O perfil das curvas U vs. j , na ausência de corrente limite, revela que a remoção dos gases no interior do MEA e a reposição da água nas zonas ativas do ânodo poroso ocorrem de forma eficiente.

A Figura 8B mostra a dependência da eficiência de corrente, Φ_{PEO} ,
20 em função da corrente elétrica aplicada, j , e da temperatura. Os valores da eficiência obtidos de até 15 %, em 30 °C, indicam que o ozonizador é capaz de gerar uma concentração de ozônio na fase gasosa superior a maioria dos equipamentos corona convencionais, onde a eficiência raramente ultrapassa
25 2 % (quando ar é utilizado) ou 6 % (quando oxigênio puro é utilizado).

Estes valores de Φ_{PEO} obtidos no presente invento são condizentes com inventos anteriores (US 2003/0039729 e US 5460705).

A Figura 9 mostra a dependência de P°_{PEO} (Figura 9A) e da velocidade da geração de ozônio, v_{PEO} , (Figura 9B), em função da corrente aplicada ao reator, j , e da temperatura. A análise da Figura 9A revela que os valores de P°_{PEO} diminuem com o aumento de j e da temperatura. Verifica-se que os valores mínimos obtidos para P°_{PEO} quando é aplicada uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A/cm}^2$ são de $\sim 75 \text{ W-h/g}$. É conhecido, por exemplo, da *Clean 36* (2008) 34-44, que os valores de P°_{PEO} para os geradores de ozônio do tipo EPS variam no intervalo de 60-75 W-h/g.

Uma comparação entre os dados das Figuras 9A e 9B revela que as melhores condições operacionais são obtidas a altas densidades de corrente e a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A grande maioria dos ozonizadores eletroquímicos disponíveis comercialmente apresenta uma capacidade média de produção de 5-7 g/h para uma corrente total aplicada de 100 A e uma potência de $\sim 1200 \text{ W}$.

O valor de máximo obtido para a produção de ozônio de 6 g/h na corrente de 90 A ($= 1,0 \text{ A/cm}^2$) é compatível com a produção apresentada para inventos anteriores como, por exemplo é conhecido, da US 2008/0060936, onde foram utilizados eletrocatalisadores contendo metais nobres.

Considerando-se que a carga de ozônio (dosagem) normalmente aplicada à água para fins diversos é de 0,5 a $2,0 \text{ mg/dm}^3$, constata-se que uma produção de ozônio de 6 g/h permite o tratamento de aproximadamente 12 a 3 m^3 de água por hora. O aumento da capacidade de produção do presente invento pode ser obtido aumentando-se o tamanho dos eletrodos, que neste caso é de 90 cm^2 .

No entanto, a estratégia mais elegante que pode ser adotada envolve o arranjo em paralelo de reatores iguais. Neste caso o módulo gerador de ozônio é um sistema constituído de n -reatores iguais conectados em paralelo, sendo que estes compartilham dos mesmos sistemas de controle e de alimentação munidos de autonomia (fonte de corrente acoplada a uma 5 bateria).

A capacidade de produção do ozônio que pode ser obtida com o presente invento permite que o gerador de ozônio eletroquímico seja aplicado em diversos processos de interesse comercial, onde vale a pena 10 destacar o tratamento de água para consumo humano (água envasada) e a ultrapurificação da água utilizada nas indústrias farmacêutica e de semicondutores. Além destas aplicações já bem estabelecidas, vale a pena mencionar os casos emergentes onde o ozônio gerado eletroquimicamente pode ser utilizado no tratamento das águas de piscinas e na esterilização das 15 águas de lavagem utilizadas em lavanderias hospitalares.

Fica portanto demonstrado que pelo uso do conjunto eletrodo-membrana constituído de eletrodos permeáveis a fluido, adequadamente comprimido na configuração preferida para o ozonizador eletroquímico, que a produção de ozônio pode ser devidamente conduzida a partir da 20 eletrólise da água pura (destilada ou deionizada).

A obtenção de eletrocatalisadores de baixo custo para a geração eletroquímica de ozônio, os quais não fazem uso de metais nobres em nenhuma das etapas de sua síntese, e da realização do ajuste fino da pressão aplicada sobre o conjunto eletrodo-membrana mediante uso de mecanismo 25 de compressão específico, só podem ser conseguidos por meio do agregado tecnológico obtido na presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Gerador de ozônio eletroquímico, no qual um mistura gasosa oxidante é constituída dos gases oxigênio/ozônio, sendo estes gases obtidos a partir da eletrólise da água destilada ou deionizada, sendo o gerador
5 munido de um conjunto eletrodo-membrana, caracterizado por meio do uso de eletrodos permeáveis a fluido (cátodo e ânodo) mantidos adequadamente comprimidos contra o eletrólito polimérico sólido mediante uso de uma carcaça de reator do tipo filtro-prensa munida de sistemas distribuidores de fluidos, sendo todos os elementos desta carcaça confeccionados em
10 Acrílico, estando o sistema de compressão constituído de parafusos e de molas helicoidais localizado no compartimento catódico, onde a compressão do conjunto eletrodo-membrana providenciada mediante torção dos parafusos fixados na parede externa do compartimento catódico permite a aplicação da pressão adequada sobre o conjunto eletrodo-
15 membrana (ânodo/ESP/cátodo) por intermédio do deslocamento do sistema distribuidor de fluido catódico.

2. Gerador de ozônio eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um corpo principal da célula, aqui denominado de carcaça, o qual compreende uma célula eletroquímica composta de paredes
20 externas e de dois compartimentos internos, denominados catódico e anódico, onde ficam alojados os sistemas distribuidores de fluidos e o conjunto eletrodo-membrana, onde fica compreendido que o processo de compressão com ajuste fino do conjunto eletrodo-membrana ocorre

mediante ajuste da pressão realizado através da regulação da tensão nas molas helicoidais, que resulta no deslocamento concertado dos elementos: coletor de corrente perfurado catódico, malha metálica, cátodo permeável a fluido, eletrólito polimérico sólido, ânodo permeável a fluido, malha
5 metálica, coletor de corrente perfurado anódico.

3. Gerador de ozônio eletroquímico de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por um ânodo permeável a fluido constituído de uma malha metálica de aço inoxidável recoberta com uma intercamada semicondutora, a qual é então coberta com um filme eletrocatalítico de
10 dióxido de chumbo, sendo a conexão elétrica com o sistema coletor feita mediante contato direto das costas do ânodo com o coletor de corrente de titânio previamente recoberto com um filme semicondutor.

4. Gerador de ozônio eletroquímico de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, em que os compartimentos catódico e anódico são simétricos,
15 sendo os elementos da carcaça montados na sequência: parede externa catódica que sustenta o sistema de compressão, que contem três parafusos de Acrílico que atravessam sua parede e permanecem dispostos simetricamente no seu centro, anel retangular catódico munido de canais de entrada e de saída de fluidos dispostos em posições opostas, anel retangular
20 anódico munido de canais de entrada e de saída de fluidos dispostos em posições opostas, parede externa anódica que serve como base de sustentação para o sistema distribuidor de fluido anódico, em que fica compreendido que os elementos paredes externas e anéis retangulares que formam a estrutura retangular da carcaça são mantidos juntos de modo a
25 propiciar a vedação do conjunto, onde doze furos igualmente espaçados

circundando a borda externa da carcaça e que atravessam as paredes passando pelos anéis retangulares servem para a instalação dos parafusos passantes que permitem o adequado fechamento da carcaça.

5 5. Gerador de ozônio eletroquímico de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por uma força que aplicada mediante compressão das molas helicoidais instaladas nos três parafusos fixados na parte central da parede externa do compartimento catódico é repassada ao conjunto eletrodo-membrana, caracterizada pelo fato que isto ocorre mediante o deslocamento do sistema difusor de fluido catódico em direção ao sistema 10 difusor de fluido anódico que permanece estacionário durante este processo.

6. Gerador de ozônio eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por terminais de corrente positivo (anódico) e negativo (catódico), ligados aos coletores de corrente, conectados a uma fonte de 15 corrente contínua ou retificador de corrente pulsante munidos de bateria (sistema com autonomia de tensão/corrente) para se evitar que uma eventual queda da tensão na rede de abastecimento resulte no desligamento repentino do ozonizador, estando o ozonizador sempre conectado a este sistema, sendo que seu desligamento ocorrerá preferencialmente mediante 20 diminuição gradativa da corrente contínua aplicada até obtenção de uma corrente de fundo (residual) que assegure numa densidade de corrente nos eletrodos de, pelo menos, 10 mA/cm^2 , a qual propicia somente na reação de desprendimento de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo, sendo o sistema munido de voltímetro e amperímetro digitais, com sistema de 25 controle para desligamento do reator em caso de curto circuito, ou seja,

quando o potencial de operação do reator for reduzido a valores inferiores a 1,5 V durante o processo de geração de oxigênio e, ou ozônio.

Fig. 1

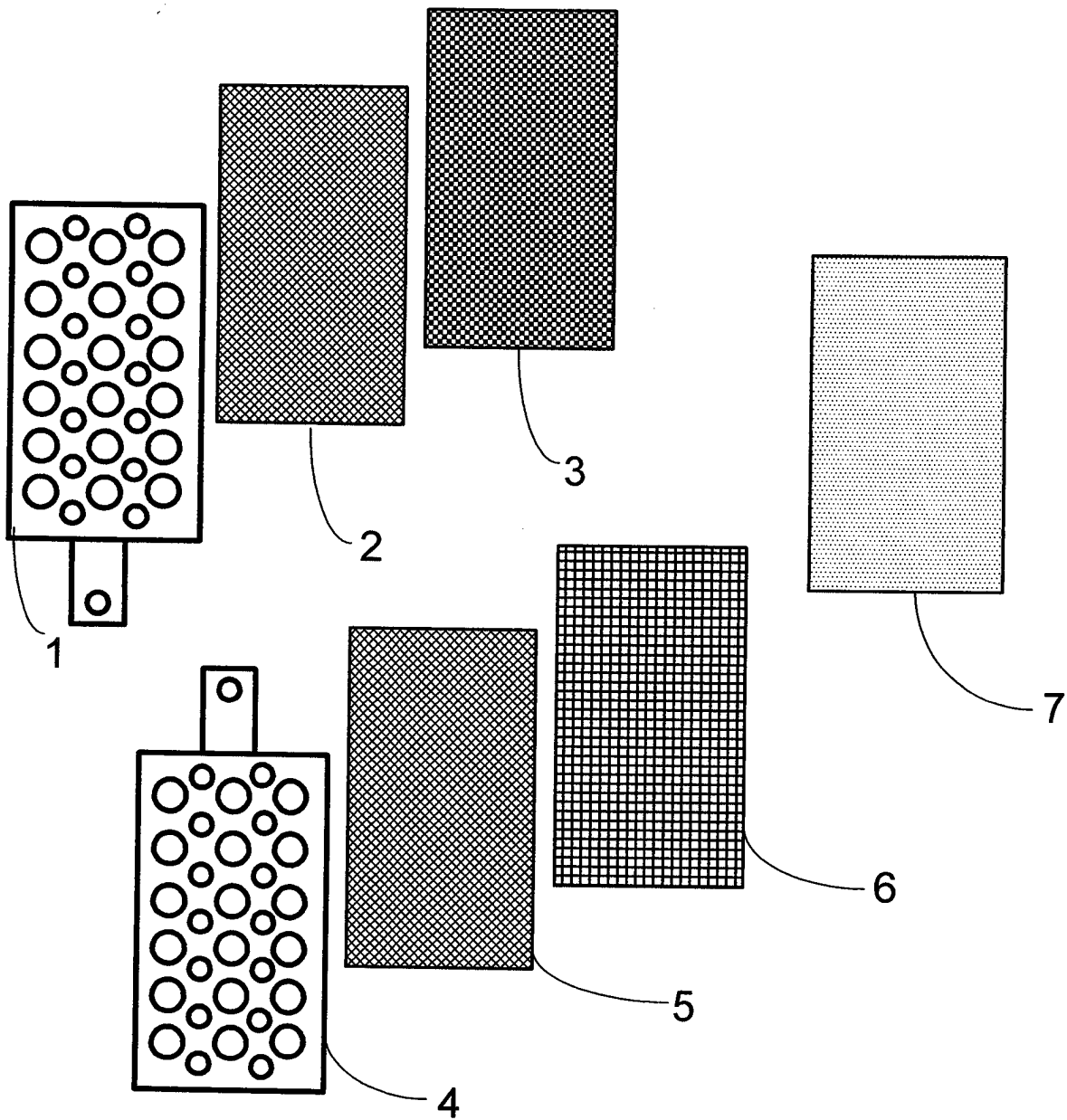


Fig. 2

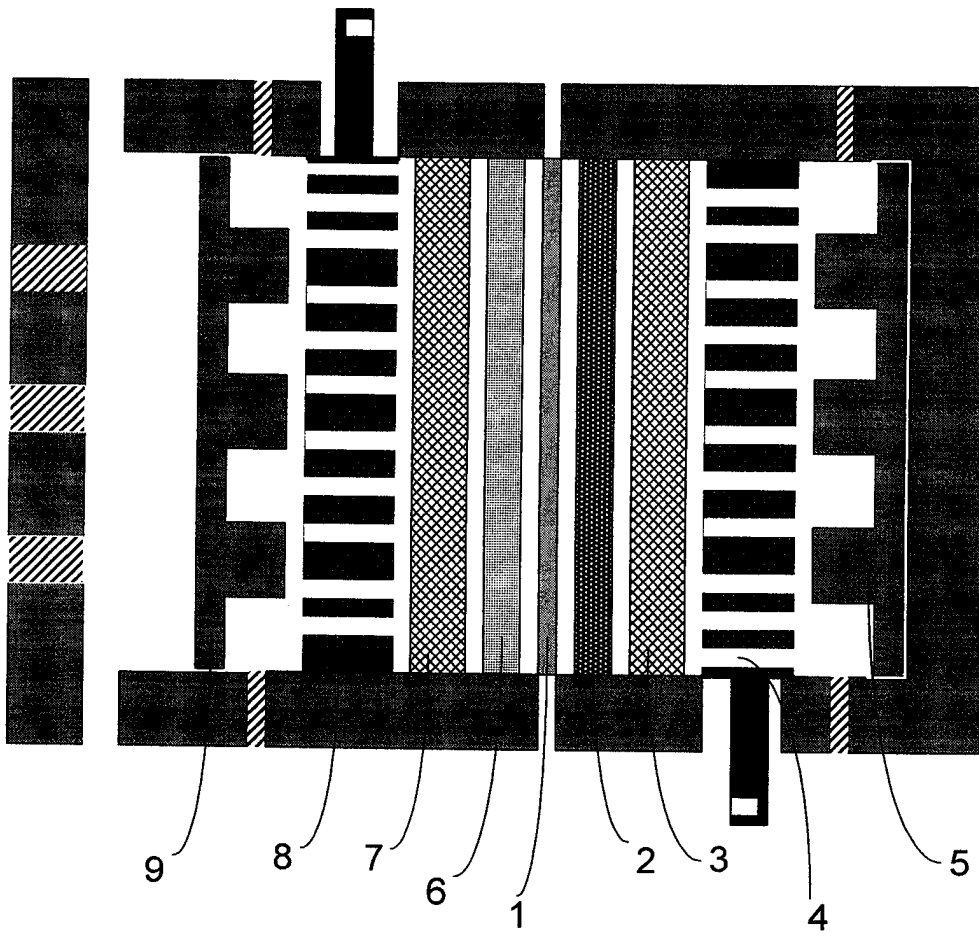


Fig. 3

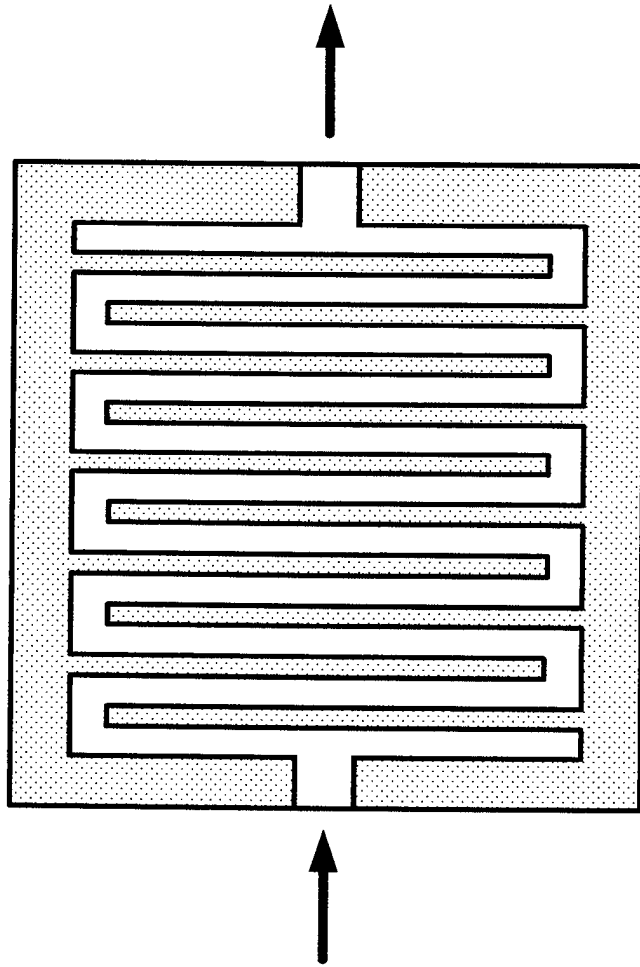


Fig. 4

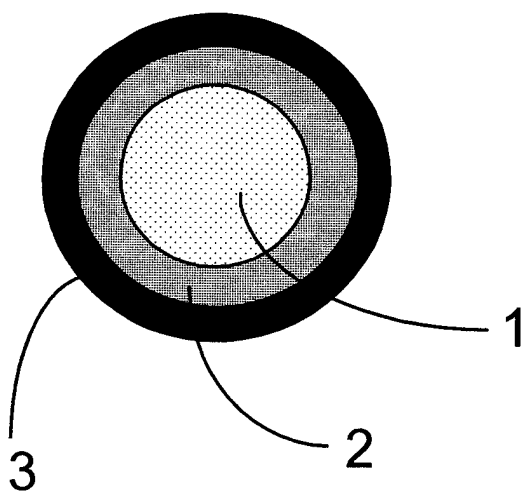


Fig. 5

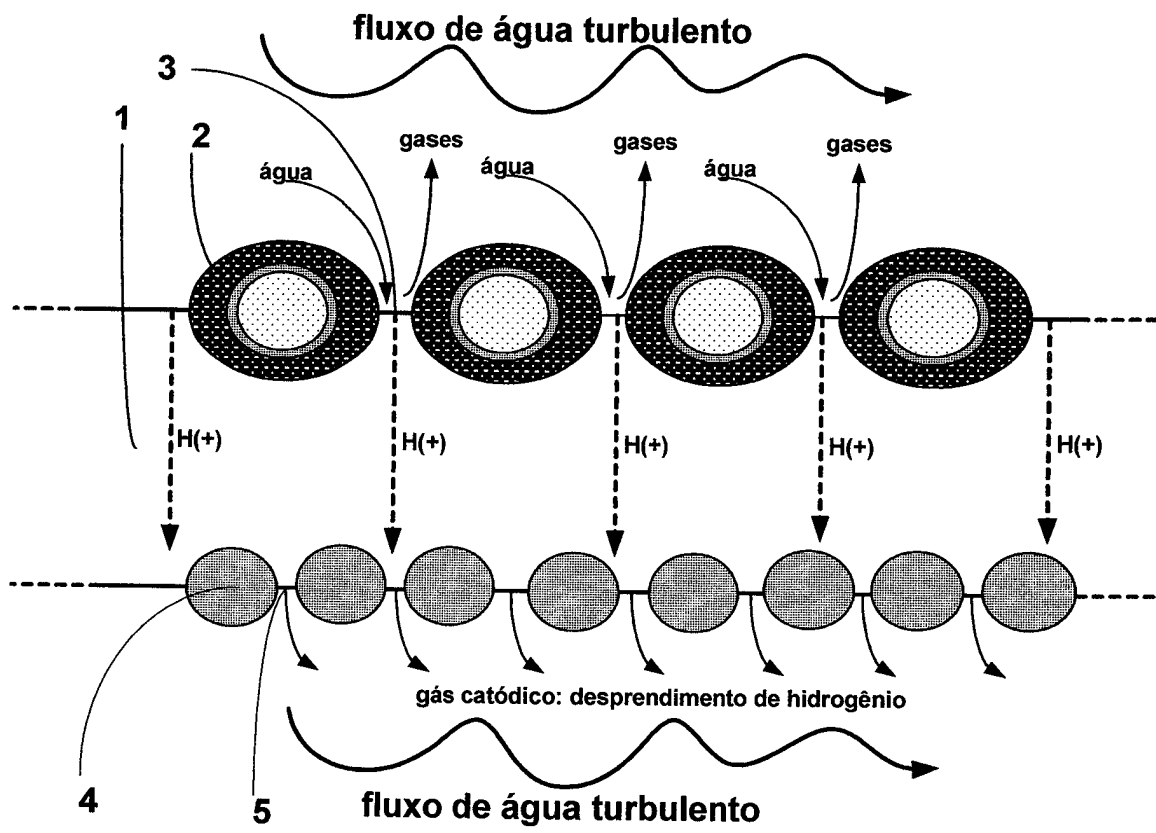


Fig. 6

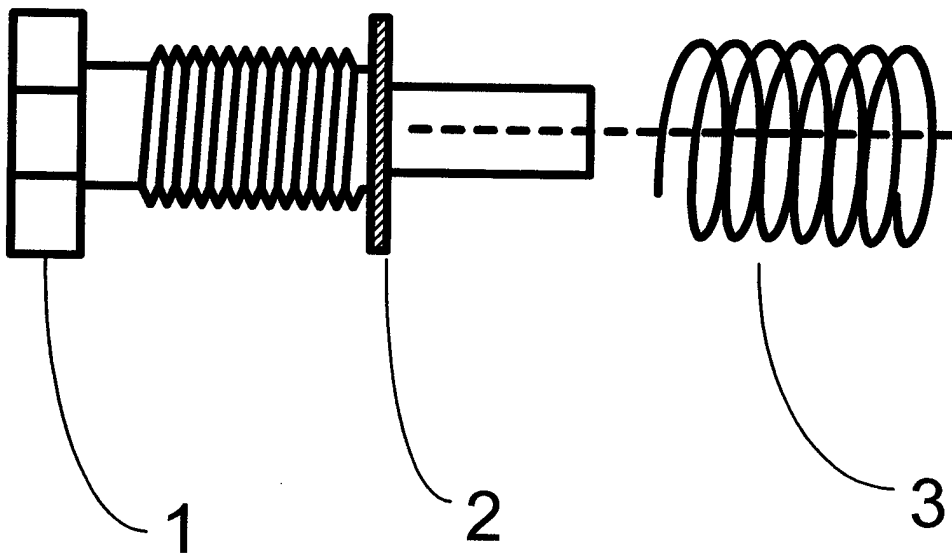


Fig. 8

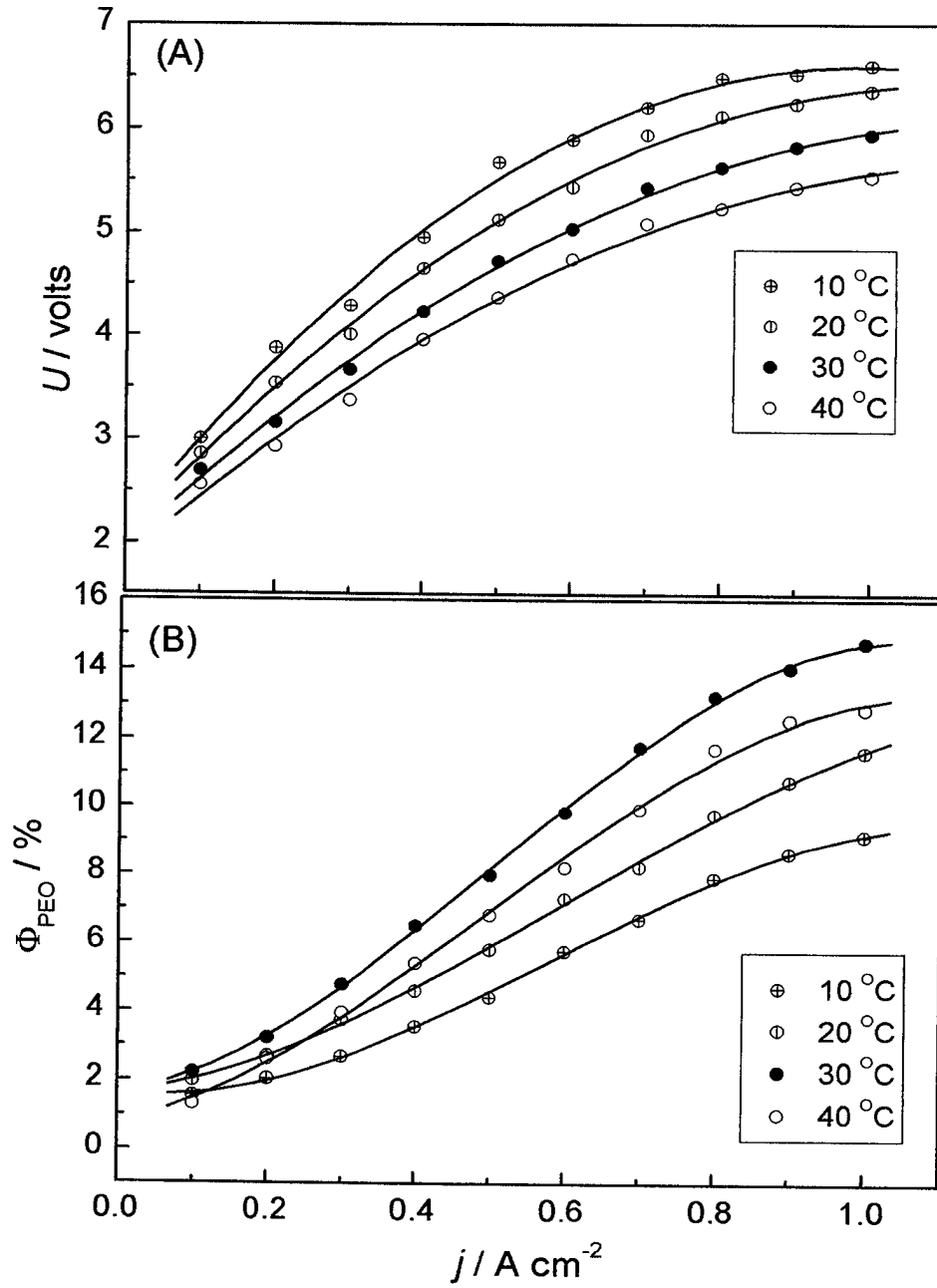
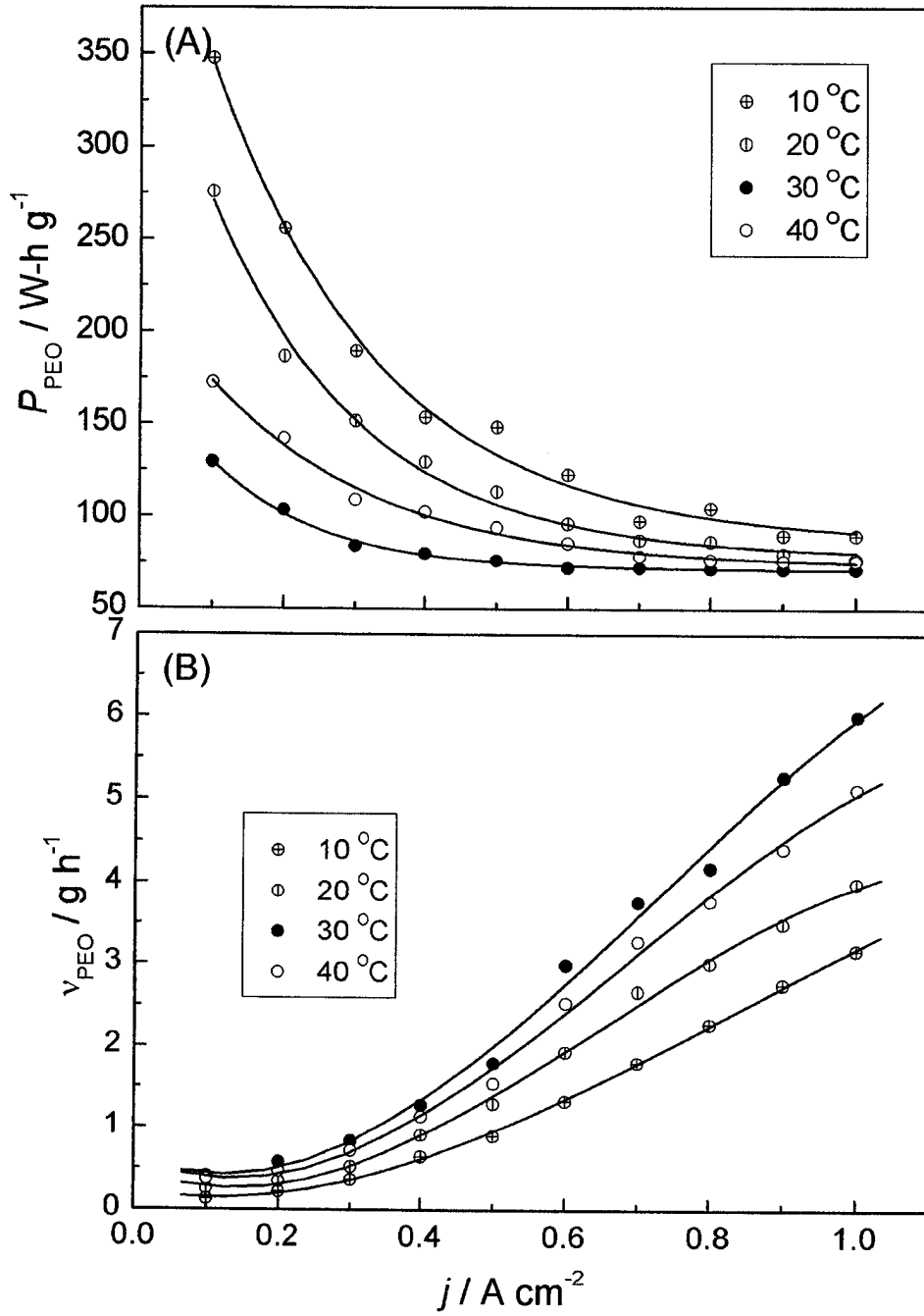


Fig. 9



RESUMO

Patente de Invenção: **“GERADOR DE OZÔNIO ELETROQUÍMICO”**.

Para a confecção de um gerador de ozônio eletroquímico, foi desenvolvido um novo conjunto de eletrodos permeáveis a fluidos, os quais são mantidos em contato mecânico e elétrico mediante compressão dos eletrodos contra um eletrólito polimérico sólido, onde mediante uso de materiais de baixo custo e do emprego de um novo sistema de compressão de eletrodos, é possível realizar a geração do ozônio juntamente com o oxigênio no compartimento anódico do reator a partir da realização da eletrólise da água pura, ou seja, na total ausência de eletrólitos líquidos.