Valorização energética de efluentes da indústria papeleira

Estudos fundamentais de electrólise de licor negro

Raisa Costa Paes Oliveira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador: Doutor Diogo Miguel Franco dos Santos

Co-orientadora: Doutora Maria Margarida Pires dos Santos Mateus

Júri

Presidente: Professor Doutor João Carlos Moura Bordado

Orientador: Doutor Diogo Miguel Franco dos Santos

Vogal: Doutor Luís Miguel de Almeida Amaral

Vogal: Engº. Alexandre Gaspar

Novembro de 2015

Nota: Esta dissertação não foi escrita ao abrigo do novo acordo ortográfico da Língua Portuguesa.

Agradecimentos

Começo por agradecer ao Doutor Diogo Santos e a Doutora Margarida Mateus, sem os quais não seria possível a realização desta tese. Agradeço a atenção despendida, o apoio, a paciência que tiveram comigo e, essencialmente, a confiança que foi depositada ao permitirem a atribuição deste tema a mim. Não existem palavras que possam expressar a minha gratidão, mas espero que o meu trabalho possa fazê-lo, da melhor forma possível.

Agradeço a todos os membros do MEG (*Materials Electrochemistry Group)* que, ao longo destes meses, conseguiram com que eu vivesse a realidade da investigação científica. Sinto-me honrada por ter estado neste grupo, com pessoas tão dedicadas, competentes e com uma grande paixão pelo que fazem.

Em particular, ao David Cardoso e à Marta Martins, pela prestabilidade e amizade. Obrigada por me terem recebido de forma ímpar neste grupo.

À Professora Ana Paula Soares Dias, por ter permitido a realização da análise termogravimétrica.

Ao Doutor José Condeço, por todo auxílio facultado na montagem do electrolisador.

À minha mãe, Cristina, pela amizade, amor, companheirismo e apoio dados ao longo de toda a minha vida. Espero ter conseguido ser um grande motivo de orgulho. Obrigada por ter permitido a concretização deste meu sonho.

Ao meu pai, Gilson, por ter sido tão amigo e companheiro, pelas expectativas que sempre depositou em mim ao longo deste curso e por toda a motivação que me deu, mesmo estando distante.

Ao Rui Santiago, um verdadeiro companheiro ao longo de todos estes meses, que apoiou-me nos momentos mais difíceis. Obrigada por teres sido uma fonte de ânimo e motivação.

Ao André Aguilar, por toda a amizade que sempre me ofereceu, pelo apoio, companheirismo, carinho e respeito. Obrigada, foste um dos meus pilares ao longo da minha caminhada.

À Mónica Catarino, uma grande companhia ao longo de muitas noites de trabalho, que demonstrou sempre a sua amizade, sob a forma de apoio e motivação.

Por fim, agradeço aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis.

"Não existe triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento e nem liberdade sem sacrifício. Alcançar o sucesso na vida é a capacidade de enfrentar o fracasso sem perder o entusiasmo."

J.R.R. Tolkien

Raisa Oliveira

Novembro de 2015

Resumo

O licor negro fraco é um efluente da indústria papeleira, proveniente do cozimento da madeira, que possui um teor de sólidos entre 15 – 18 %. A maior parte destes sólidos é composto por lenhina, um polímero orgânico com inúmeras aplicações. Actualmente este efluente é utilizado para fins de geração energética nas caldeiras de recuperação, através da sua queima, desperdiçando-se as potencialidades da lenhina. Desta forma, a criação de um processo de recuperação da lenhina do licor negro seria uma mais-valia. A electrólise é uma das opções, possuindo inúmeras vantagens a nível económico e ambiental, uma vez que acopla a produção de um combustível limpo (hidrogénio) com a precipitação de um material com valor económico (lenhina). Assim, o presente trabalho focou-se nos estudos fundamentais de electrólise do licor negro, proveniente da Portucel, S.A. Este efluente foi caracterizado, sendo determinado o teor de sólidos secos, razão de matéria orgânica/inorgânica, pH, viscosidade, teor de lenhina Klason e teor total de lenhina. Além disso, os eléctrodos de platina, níquel e aço inox AISI 304 foram testados para a electrólise do licor negro. As técnicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria foram utilizadas no estudo da oxidação anódica da lenhina, numa gama de temperaturas entre 25 e 55 ºC. O estudo da reacção de evolução do hidrogénio também foi analisada na gama de temperaturas entre 25 e 55 ºC, utilizando-se voltametria linear. Um electrolisador laboratorial de placas de níquel foi testado. A lenhina foi obtida utilizando-se este electrolisador, sendo posteriormente analisada através de MIR.

Palavras-chave:

Licor negro; Electrólise; Lenhina; Hidrogénio; Energia; Valorização de Resíduos

Abstract

Weak black liquor is a pulp mill effluent from wood cooking and has a solid content of 15 – 18 % that is mostly lignin, an organic compound that finds wide applications in the market. Black liquor is currently used for steam generation purposes, by burning it, which is not an efficient process due to the undifferentiated combustion of the liquor, losing most of the lignin potential. Thus, developing a process for the lignin recovery from black liquor would be an enormous breakthrough. Black liquor electrolysis is an option with environmental and economic advantages, as it simultaneously generates a clean fuel (hydrogen) and a precipitated material with economic value (lignin). The present work focuses a preliminary study on the electrolysis of black liquor from Portucel S.A. This effluent was characterised by determining its dry solids content, organic to inorganic ratio, conductivity, pH, viscosity, Klason lignin content and total lignin content (by thermogravimetric analysis). Furthermore, platinum, nickel and AISI 304 stainless steel bulk electrodes were tested for black liquor electrolysis. Cyclic voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry were used to study the lignin anodic oxidation at these electrodes, at temperatures of 25, 35, 45 and 55 ºC. The hydrogen evolution reaction in the black liquor is also evaluated, by linear sweep voltammetry, in the 25-55 ºC temperature range. A small-scale laboratory black liquor electrolyser using Ni plates was assembled. Lignin was obtained using this electrolyser and analysed by MIR.

Keywords:

Black liquor; Electrolysis; Lignin; Hydrogen; Energy; Waste Valorisation

Índice

Lista de abreviaturas ix

Índice de Figuras xiii

Índice de Tabelas xvi

1. Introdução 1

1.1. Indústria papeleira 1

1.2 Madeira 4

1.2.1. Tipos de madeira 4

1.2.2. Composição química 6

1.3. Processo de produção de pasta de papel 8

1.3.1. Tipos de processo de produção 8

1.3.2. Breve descrição dos processos químicos de produção de pasta de papel 9

1.3.3. Processo Kraft (ou sulfato) de produção 11

1.4 Licor negro 16

1.4.1 Composição 17

1.4.2. Lenhina 18

1.4.3. Aproveitamento de licor negro: tratamentos não-electroquímicos 21

1.4.4. Aproveitamento de licor negro por *via* electroquímica 23

2. Introdução à electroquímica 27

2.1 Célula electroquímica e seus componentes 28

2.1.1. Eléctrodos 29

2.1.2. Potencial de abandono (OCP) 32

2.1.3. Potenciostato/ galvanostato 32

2.2 Métodos electroquímicos 32

2.2.1. Voltametria 32

2.2.2. Cronoamperometria 36

2.2.3. Cronopotenciometria 37

3. Parte Experimental 38

3.1. Reagentes e matéria-prima 38

3.1.1. Matéria-prima 38

3.1.2. Reagentes 38
3.2. Caracterização das amostras de licor negro 38
3.2.1. Teor de sólidos secos 38
3.2.2. Teor de cinzas 39
3.2.3. pH 41
3.2.4. Condutividade 41
3.2.5. Teor em humidade, carbono, hidrogénio, azoto e enxofre 42
3.2.6. Lenhina Klason 42
3.2.7. Lenhina total (através de termogravimetria) 43
3.3. Ensaios electroquímicos 44
3.3.1. Estudo da zona anódica por voltametria cíclica 45
3.3.2. Estudo da HER e aplicação da equação de Tafel através de voltametria de varrimento linear 59
3.3.3. Cronopotenciometria aplicada à zona anódica 63
3.3.4. Cronoamperometria aplicada à zona anódica 66
3.3.5. Electrolisador 69
3.4. Caracterização das amostras de lenhina 71
3.4.1. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR – *Mid InfraRed*) 71
4. Conclusões 72
5. Trabalho futuro 74
6. Referências Bibliográficas 75
7. Anexos 81
Anexo A 81
Anexo B 82
Anexo C 83
C.1. Concentração molar de lenhina no licor negro fraco 83
C.2. Coeficiente de difusão da lenhina em licor negro 83
Anexo D 84

Lista de abreviaturas

[O]	Concentração de espécies oxidadas
[R]	Concentração de espécies reduzidas
ΔE	Tensão da célula
A	Área do eléctrodo
AISI 304	Eléctrodo de aço inox AISI 304
b	Coeficiente de Tafel
C	Concentração molar
CA	Cronoamperometria
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CELPA	Associação da Indústria Papeleira
CELPI	*Confederation of European Paper Industries*
CP	Cronopotenciometria
CQO	Carência Química de Oxigénio
$C_{S,\ lenhina}$	Concentração mássica de lenhina nos sólidos secos
CV	Voltametria Cíclica
D	Coeficiente de difusão
E	Potencial
e^-	Electrões
E^0	Potencial de eléctrodo padrão
E_p	Potencial de pico
EUA	Estados Unidos da América
F	Constante de Faraday
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier
G	Lenhina composta por unidades derivadas guaiacil-propano

H	Lenhina composta por unidades derivadas de *p*-hidroxifenilpropano
HER	Reacção de descarga do hidrogénio
i	Intensidade de corrente
$\mathbf{i_p}$	Intensidade de corrente de pico
j	Densidade de corrente
$\mathbf{j_0}$	Densidade de corrente de troca
$\mathbf{j_p}$	Densidade de corrente de pico
$\mathbf{j_{p\ 25ºC,\ AISI\ 304}}$	Densidade de corrente do pico do AISI 304, à 25 ºC
$\mathbf{j_{p\ 25ºC,\ Ni}}$	Densidade de corrente do pico do Ni, à 25 ºC
$\mathbf{j_{p\ 25ºC,\ Pt}}$	Densidade de corrente do primeiro pico da Pt, à 25 ºC
$\mathbf{j_{p\ 45ºC,\ AISI\ 304}}$	Densidade de corrente do pico do AISI 304, à 45 ºC
$\mathbf{j_{p\ 45ºC,\ Ni}}$	Densidade de corrente do pico do Ni, à 45 ºC
$\mathbf{j_{p\ 45ºC,\ Pt}}$	Densidade de corrente do primeiro pico da Pt, à 45 ºC
$\mathbf{k_B}$	Constante de Boltzmann
LNForte2	Amostra de Licor Negro Forte, enviada no segundo lote
LNFraco1	Amostra de Licor Negro Fraco, enviada no primeiro lote
LNFraco2	Amostra de Licor Negro Fraco, enviada no segundo lote
LSV	Voltametria de varrimento linear
MIR	Espectroscopia de Infravermelho Médio
$\mathbf{MM_{lenhina}}$	Massa molecular da lenhina
n	Número de electrões trocados

n_a	Número de electrões envolvidos no passo limitante
$n_{CV\ 25ºC}$	Número de electrões trocados, obtidos por voltametria cíclica à 25 ºC
OCP	Potencial de Abandono
OER	Reacção de descarga do oxigénio
P_1	Primeiro pico
P_2	Segundo pico
PCS	Poder Calorífico Superior
PIB	Produto Interno Bruto
R	Constante dos gases perfeitos
R^2	Coeficiente de correlação
R_L	Raio hidráulico da lenhina
S	Lenhina composta por unidades derivadas de seringilpropano
S/G	Lenhina composta por unidades derivadas de seringilpropano e guaiacil-propano
SCE	Eléctrodo Saturado de Calomelanos
SHE	Eléctrodo de Hidrogénio Padrão
TSS	Teor de Sólidos Secos
VIH	Vírus da Imunodeficiência Humana
η	Sobretensão
$\mu_{água,\ 298\ K}$	Viscosidade da água à 298 K
$\mu_{água,\ T}$	Viscosidade da água à temperatura T
$\mu_{licor,\ 298\ K}$	Viscosidade do licor à 298 K
$\mu_{licor,\ T}$	Viscosidade do licor à temperatura T
ν	Velocidade de varrimento
ρ_L	Massa volúmica do líquido do licor negro

ρ_{licor}	Massa volúmica do licor negro
ρ_S	Massa volúmica dos sólidos do licor negro
σ	Condutividade
τ	Tempo de transição

Índice de Figuras

Figura 1 – Perspectiva do consumo de papel a nível mundial para 2025 e comparação com os valores referentes a 2011 para as diversas regiões do mundo [2]. 1

Figura 2 – Produção e consumo mundiais de papel em 2013, por região [4]. 2

Figura 3 - Produção e consumo mundiais de pasta de papel em 2013, por região [4]. 2

Figura 4 – Evolução do consumo de pastas para a produção de papel entre 2006 e 2013 (Portugal) [1]. 3

Figura 5 – Evolução da produção de papel entre 2006 e 2013 (Portugal) [1]. 4

Figura 6 – Tipos de árvores: (A) forma genérica de uma árvore do tipo *softwood* e (B) forma genérica de uma árvore do tipo *hardwood* [8]. 4

Figura 7 – Consumo de árvores por espécie em 2014 dos países associados à CEPI [4]. 5

Figura 8 – Distribuição da área de povoamentos florestais, por espécie dominante, em Portugal continental no ano de 2010 [1]. 5

Figura 9 – Produção de viveiros das empresas associadas da CELPA (milhões de plantas).[1] 6

Figura 10 – Principais constituintes da madeira e classificação em dois grupos principais [11]. 6

Figura 11 – Produção de pasta de papel por tipo de processo nos países associados à CEPI (adaptado de [4]). 9

Figura 12 – Diagrama simplificado do processo de produção de pasta de papel via processo Kraft (adaptado de [15]). 11

Figura 13 – Recuperação da casca de madeira para geração de energia eléctrica. 13

Figura 14 – Representação esquemática do ciclo de recuperação do licor negro. 13

Figura 15 – Secção de lavagem da pasta de papel, realizada após o cozimento (adaptado de [13]). 14

Figura 16 – Esquema de evaporadores múltiplo-efeito utilizados para evaporação de licor negro (adaptado de [13]). 14

Figura 17 – Consumo de biocombustíveis entre 2004 e 2013 nas indústrias associadas da CELPA [1]. 16

Figura 18 – Auto-suficiência em energia eléctrica por sector industrial cogerador (razão entre o consumo de electricidade e a produção eléctrica) [1]. 17

Figura 19 – Representação esquemática da estrutura do licor negro [18]. 17

Figura 20 – Estrutura química dos monómeros precursores da lenhina: os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (adaptado de [23]). 19

Figura 21 – Montagem utilizada no processo de electrólise de licor negro por Ghatak [53]. 26

Figura 22 – Esquema de arranjo de células electrolíticas com dois (a) e três (b) eléctrodos. Adaptado de [59,60]. 29

Figura 23 – Esquema de um eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) [59,60]. 30

Figura 24 – Esquema de um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) (a) e de um eléctrodo Ag/AgCl (b) [64,65]. 31

Figura 25 – Esquema representativo das curvas E-t para as voltametrias linear (a) e cíclica (c) e voltamogramas típicos de voltametria linear (b) e cíclica (d). Adaptado de [71]. 33

Figura 26 – Voltamogramas para diferentes velocidades de varrimento: (a) sistema reversível, (b) sistema irreversível (adaptado de [69]). 34

Figura 27 – (a) Curva E-t de uma técnica em degrau de potencial. (b) e (c) Curvas típicas de ensaios de cronoamperometria e cronocoloumetria, respectivamente. Adaptado de [75]. 36

Figura 28 – (a) Curva i-t de um estímulo aplicado em cronopotenciometria. (b) Cronopotenciograma de resposta ao estímulo recebido. Adaptado de [55]. 37

Figura 29 – Resultados obtidos na termogravimetria da amostra de LNFraco2. 44

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos completos para a Pt, a 50 mV s^{-1} e em uma janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, entre 35 e 55 ºC. 46

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos, utilizando o eléctrodo de trabalho de Pt, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC. 47

Figura 32 – Voltametria cíclica de licor negro de eucalipto. Os ensaios foram realizados a 25 ºC, numa janela de potencial entre o OCP e 0,3 V, às velocidades de varrimento de 20 e 40 mV s^{-1}.[54] 48

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45, 55, e 65 ºC, utilizando-se Pt. 49

Figura 34 – E_p *vs.* ln ν para (A) 25 e (B) 35 ºC; j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para (C) 25 e (D) 35 ºC. 49

Figura 35 – E_p *vs.* ln ν para (A) 45 e (B) 55 ºC; j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para (C) 45 e (D) 55 ºC. 50

Figura 36 – Voltamogramas completos para o Ni, a 50 mV s^{-1} e numa janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, para cada temperatura. 52

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos, utilizando-se o eléctrodo de trabalho de Ni, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC. 52

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se Ni. 53

Figura 39 – (A) E_p *vs.* ln ν e (B) j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para as temperaturas em estudo. 54

Figura 40 – Voltamogramas completos para o AISI 304, a 50 mV s^{-1} e numa janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, entre 35 e 55 ºC. 55

Figura 41 – Voltamogramas cíclicos, utilizando-se o eléctrodo de trabalho de AISI 304, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC. 55

Figura 42 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se AISI 304. 56

Figura 43 – (A) Regressões lineares E_p *vs.* ln ν e (B) j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para as temperaturas em estudo. 57

Figura 44 – Comparação entre eléctrodos a 25 e 45 ºC, a ν = 50 mV s^{-1}. 58

Figura 45 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de Pt. 60

Figura 46 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de Ni. 61

Figura 47 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de AISI 304. 62

Figura 48 – Gráfico comparativo entre as curvas de polarização dos eléctrodos em estudo para (A) 25 ºC e (B) 45 ºC. 63

Figura 49 – Cronopotenciogramas para os eléctrodos de (A) Pt, (B) Ni e (C) AISI 304. 64

Figura 50 – Regressão de Sand, $\tau^{1/2}$ *vs.* j^{-1}, para cada eléctrodo de trabalho. 65

Figura 51 – Curvas de cronoamperometria para os eléctrodos de trabalho (Pt, Ni e AISI 304), a um potencial de 0,1 V *vs.* SCE. 67

Figura 52 – Curva obtida para o eléctrodo de AISI 304, a um potencial de 0,6 V *vs.* SCE, e respectiva recta de Cottrell, ajustada à zona controlada por difusão. 67

Figura 53 – Número de electrões trocados, n, em função de E *vs.* SCE, para cada um dos eléctrodos de trabalho. 68

Figura 54 – Tensão da célula (à esquerda) e potência específica (à direita) em função de j, para o electrolisador de Ni, a 25 ºC. 69

Figura 55 – Resultados obtidos para o electrolisador de Ni, em um ensaio de 190 min (ΔE = 2,2 V). 70

Figura 56 – Lenhina depositada no ânodo, após lavagem com água destilada. 70

Figura 57 – Lenhina obtida após raspagem do eléctrodo. 71

Figura 58 – Espectros de MIR obtidos para as amostras de lenhina de electrólise, Klason e liofilizada. 72

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Gama de composição dos componentes estruturais presentes na madeira *hardwood* e *softwood* [13]. 7

Tabela 2 – Composição de celulose, hemicelulose e lenhina referente a alguns materiais lignocelulósicos [13]. 8

Tabela 3 – Classificação e breve descrição dos processos utilizados no fabrico de pasta de papel [12]. 8

Tabela 4 – Características dos processos químicos utilizados na indústria [13]. 10

Tabela 5 – Principais vantagens e desvantagens do processo Kraft de produção de pasta de papel [12]. 11

Tabela 6 – Composição orgânica e inorgânica dos sólidos de um licor negro de Kraft de *Eucalyptus Globulus* [21]. 17

Tabela 7 – Composição orgânica típica de licor negro de Kraft de *Eucalyptus Globulus* [21]. 18

Tabela 8 – Principais aplicações da lenhina, por tipo (adaptado de [26]). 20

Tabela 9 – Resultados obtidos na determinação do teor de sólidos secos das amostras de licor negro. 39

Tabela 10 – Resultados obtidos para o teor de cinzas das amostras de licor negro. 40

Tabela 11 – pH das três amostras de licor negro, a 25 ºC. 41

Tabela 12 – Condutividade obtida para as amostras de licor negro. 42

Tabela 13 – Análise dos licores LNFraco1 e LNFraco2. 42

Tabela 14 – Lenhina Klason presente nos sólidos secos das amostras de licor negro. 43

Tabela 15 – Parâmetro α obtido para 25, 35 e 45 ºC, para o eléctrodo de Pt. 50

Tabela 16 – Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se Pt, 25, 35 e 45 ºC. 51

Tabela 17 – Parâmetro α obtido para as temperaturas estudadas, para o eléctrodo de Ni. 54

Tabela 18 – Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se Ni, para cada uma das temperaturas em estudo. 54

Tabela 19 – Parâmetro α obtido para as temperaturas estudadas, para o eléctrodo de AISI 304. 57

Tabela 20 - Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se AISI 304, para cada uma das temperaturas em estudo. 58

Tabela 21 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de Pt, obtidos a partir das rectas de Tafel. 60

Tabela 22 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de Ni, obtidos a partir das rectas de Tafel. 61

Tabela 23 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de AISI 304, obtidos a partir das rectas de Tafel.. 62

Tabela 24 – Parâmetros das rectas de Sand, R^2 e n (número de electrões trocados) e $n_{CV\ 25ºC}$, número de electrões obtidos por voltametria cíclica (25 ºC) para os eléctrodos de trabalho de Pt, Ni e AISI 304. 65

1. Introdução

1.1. Indústria papeleira

Indústria papeleira é a designação atribuída ao conjunto de entidades relacionadas com a produção de papel e de pasta para papel, desde a produção de madeira até à sua exploração e transformação em pasta de papel e, posteriormente, em diferentes tipos de papel [1].

Em 2011 registou-se um consumo de papel no valor de 400 milhões de toneladas, prevendo-se um aumento, a uma taxa média de 1,6% anuais, para 500 milhões de toneladas em 2025, o que é um crescimento interessante para possíveis investidores neste sector [2].

Na Figura 1 é possível observar o consumo em 2011 e a respectiva previsão do consumo de papel para diversas regiões do mundo (em milhões de toneladas). Uma divisão do mercado possibilita prever que o mercado de papéis gráficos deve sofrer um recuo em países desenvolvidos, nomeadamente na região da América do Norte, devido à expansão do sector informático, havendo um crescimento nos países em desenvolvimento, como se observa com mais clareza na região asiática. Os segmentos de mercado correspondentes a papéis para higiene e para embalagem terão uma expansão em todas as regiões do mundo [2].

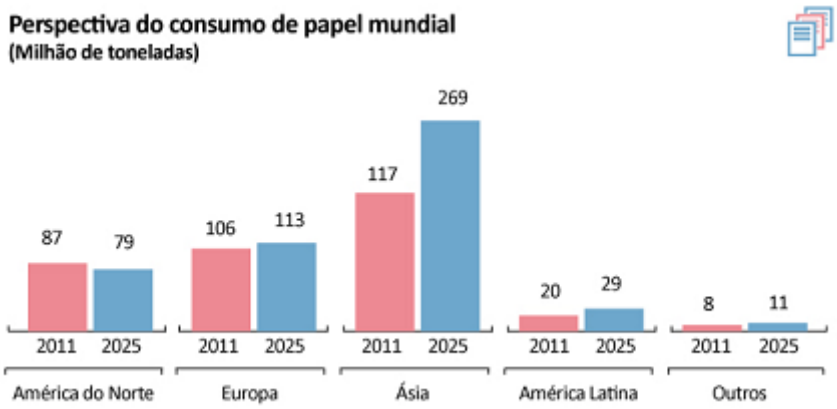

Figura 1 – Perspectiva do consumo de papel a nível mundial para 2025 e comparação com os valores referentes a 2011 para as diversas regiões do mundo [2]**.**

Os dados referentes ao consumo em 2011 podem ser confirmados no boletim *Key Statistics 2012 – European pulp and paper industry*, da *CELPI – Confederation of European Paper Industries*, que indica um consumo mundial de 399 milhões de toneladas de papel e cartão, referentes a uma produção de 398,9 milhões de toneladas em 2011 [3]. O último boletim estatístico da *CELPI* (*Key Statistics 2014)* refere um consumo de 403,6 milhões de toneladas a nível mundial, observando-se, desde já, um aumento de cerca de 1,2% face a 2011 e uma produção de 402,6 milhões de toneladas de papel em 2013 [4].

Como referido no parágrafo inicial deste subcapítulo, a indústria papeleira também inclui um segmento que produz com exclusividade pasta para papel. Desta forma verifica-se que a produção total de pasta

de papel a nível mundial foi de 179,4 milhões de toneladas, face a um consumo de 180,6 milhões de toneladas, em 2013 [4].

Estas estatísticas são indicativas de uma expansão mundial da indústria papeleira nos próximos anos, o que vai de encontro ao supramencionado sobre o interesse crescente do sector.

Em relação à Europa, refere-se que, em 2013, esta registou um valor de 26% da produção mundial, a seguir a Ásia, principal produtor, com 46% do total produzido. Por outro lado, a Europa apresenta 24% do consumo mundial de papel [4], tal como é observável pela análise da Figura 2.

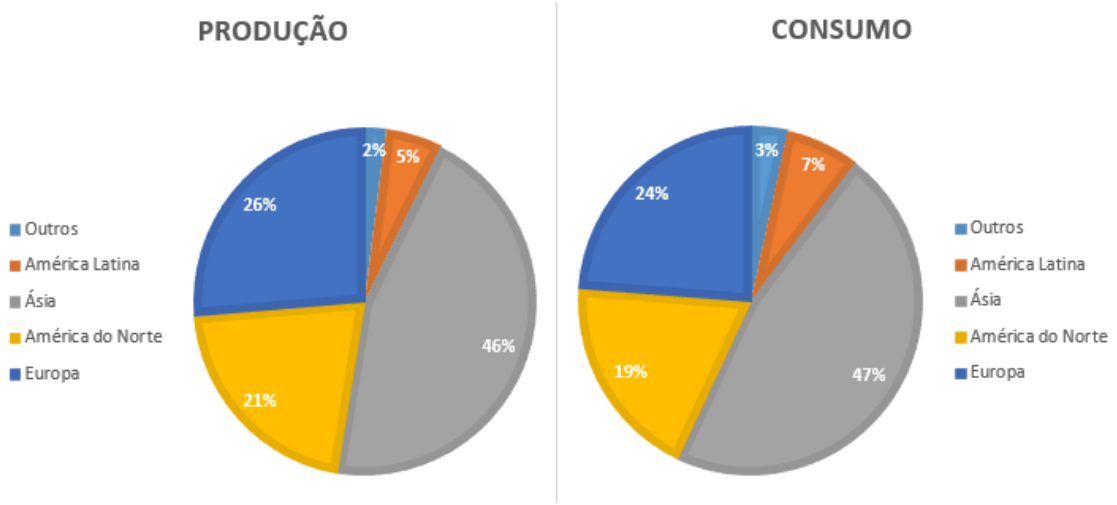

Figura 2 – Produção e consumo mundiais de papel em 2013, por região [4]**.**

Em termos de produção de pasta de papel a nível mundial, a Europa regista 25% do valor total produzido e 27% do consumo, como se pode verificar na Figura 3.

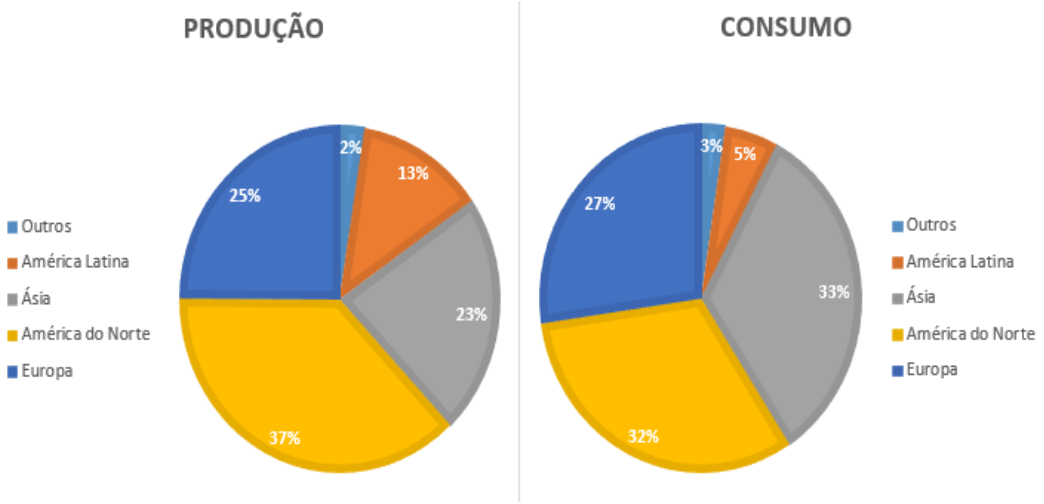

Figura 3 - Produção e consumo mundiais de pasta de papel em 2013, por região [4]**.**

A nível do consumo da pasta de papel, refere-se que nos últimos anos tem-se registado uma ténue diminuição do mesmo, nomeadamente ao nível europeu, facto que está relacionado com a utilização de papéis reciclados, atendendo à implementação das medidas ambientais das quais o mundo actualmente carece, e da produção de uma pasta de melhor qualidade [5].

A nível nacional é conveniente referir que, apesar da recessão económica que Portugal tem apresentado nos últimos anos, o sector da pasta e do papel aumentou, em 2013, a produção de pasta em 3,8%. Também neste mesmo ano registou-se um aumento de 2,7% na produção de papel face a 2012 [1]. Estes factores são indicativos do futuro promissor do sector a nível português que, mesmo com as dificuldades encontradas, continua em expansão.

A indústria papeleira vem também a contribuir para o equilíbrio da economia nacional, registando um aumento de 8,0% e 3,4% das exportações de pasta e de papel, respectivamente [1]. Para além disso, a CELPA (Associação da Indústria Papeleira) registou em 2013 um volume de vendas de 2 245 mil milhões de euros referentes às suas empresas associadas, um valor elevado face ao quadro económico actual.

A actividade fabril referente à produção de pasta e papel registou, em 2011, uma produção correspondente a 4% do PIB português e as suas exportações corresponderam a 4,9% do total das exportações nacionais. Acompanhando as estatísticas, o investimento neste sector corresponde a 4% da formação bruta de capital fixo realizada pela indústria [1].

Na Figura 4 é possível observar a evolução do consumo de pastas para produção de papel em Portugal, entre os anos de 2006 e 2013. Na generalidade, observa-se um consumo crescente ao longo do tempo, referindo-se uma ligeira quebra em 2012, consequência da já mencionada crise económica nacional, que foi compensada no ano seguinte, revelando a rápida capacidade de recuperação deste promissor sector industrial.

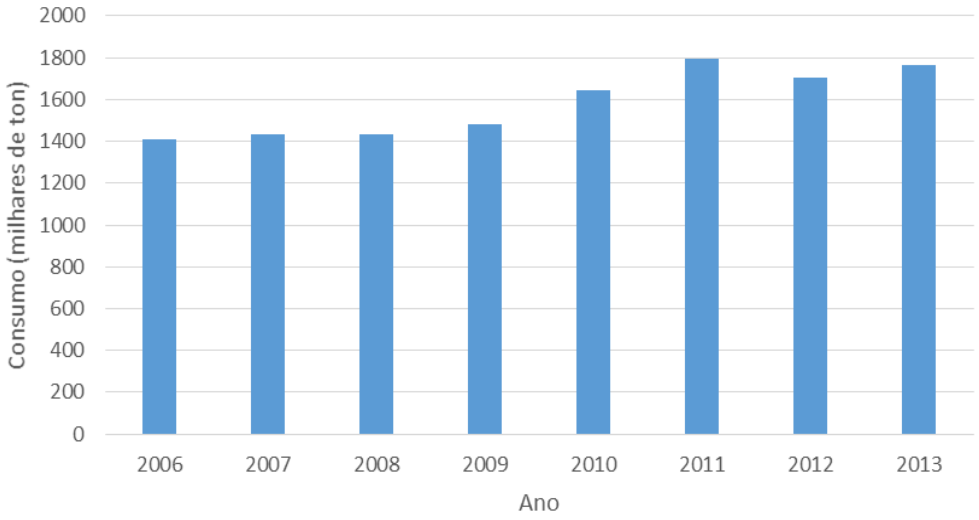

Figura 4 – Evolução do consumo de pastas para a produção de papel entre 2006 e 2013 (Portugal) [1]**.**

Em relação à produção de papel em Portugal, a sua evolução pode ser observada através da análise da Figura 5. Nota-se um comportamento similar ao da pasta de papel, tal como era esperado.

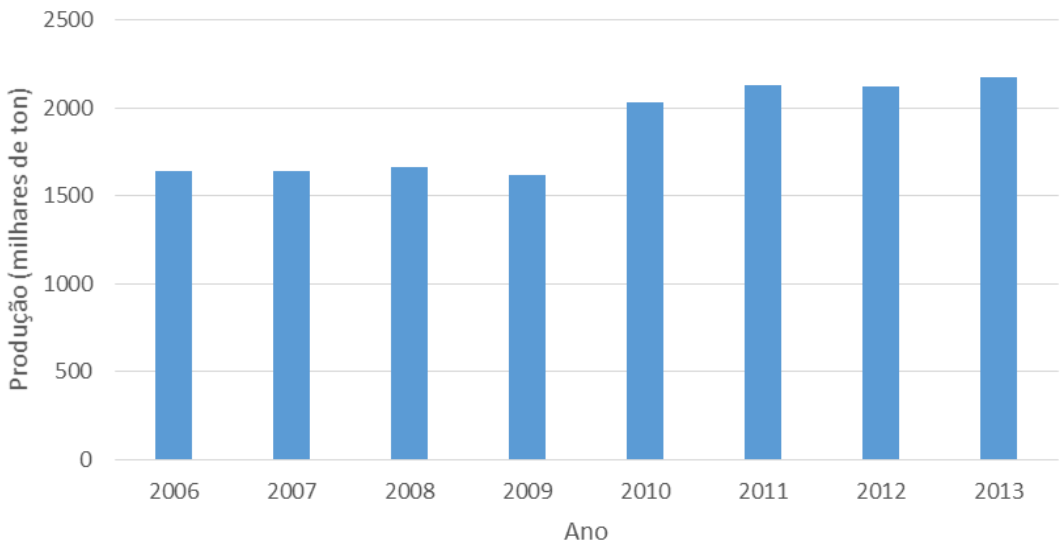

Figura 5 – Evolução da produção de papel entre 2006 e 2013 (Portugal) [1]**.**

1.2 Madeira

1.2.1. Tipos de madeira

Ao falar-se em indústria papeleira torna-se inevitável referir a sua matéria-prima: a madeira. Os processos que estão envolvidos nas unidades industriais e a dificuldade com que são realizados têm uma grande dependência da composição da madeira utilizada [6]. Desta forma, é fulcral uma breve análise dos tipos de madeira existentes e da sua composição química genérica.

A madeira pode ser classificada quanto ao seu tipo em *softwood* (madeira macia) e *hardwood* (madeira dura). A tradução literal para o português não regista as reais propriedades de algumas das árvores cuja madeira pertence a estes grupos, na medida em que *softwood* se refere ao grupo de árvores coníferas e *hardwood* ao grupo de árvores folhosas, como se pode observar na Figura 6 [7].

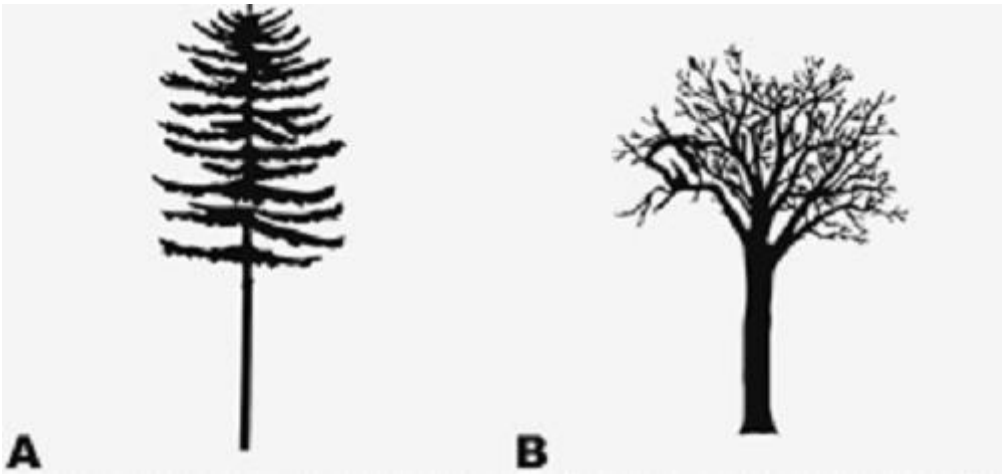

Figura 6 – Tipos de árvores: (A) forma genérica de uma árvore do tipo *softwood* e (B) forma genérica de uma árvore do tipo *hardwood* [8]**.**

Estes dois tipos de madeira não variam somente na árvore de que provêm, mas também na sua constituição celular [8]. A isto acrescenta-se o facto da fibra de celulose (que será melhor descrita na próxima secção) também ser diferente – em geral as madeiras *softwood* possuem uma fibra mais longa [9].

A Figura 7 mostra o consumo de árvores utilizadas para o fabrico de pasta de papel (por tipo e espécie) para os países associados à CEPI. Observa-se que o consumo de *softwood* é bastante superior ao consumo de *hardwood*, o que se deve a um maior interesse por parte da indústria em espécies de fibra mais longa [4].

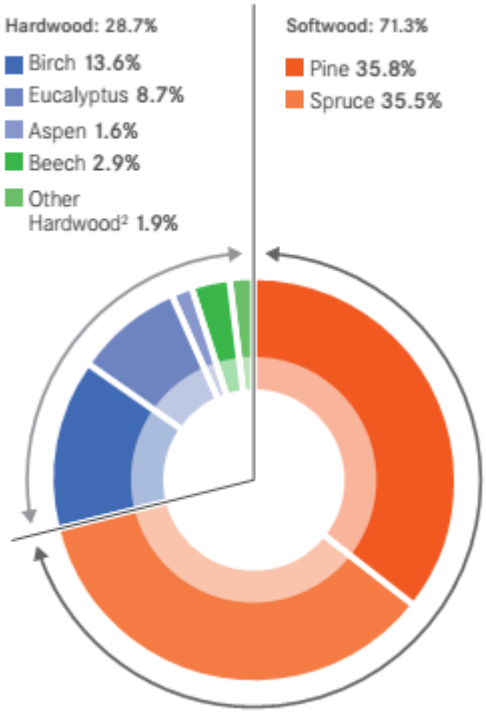

Figura 7 – Consumo de árvores por espécie em 2014 dos países associados à CEPI [4]**.**

Refere-se que, em Portugal, as espécies mais utilizadas para fins de fabrico de pasta de papel são as da espécie *Eucalyptus*, na medida em que esta é a dominante no território continental nacional (Figura 8) [1]. Nota-se também que existe um interesse das empresas em expandir a utilização das árvores desta espécie, o que pode ser analisado através do gráfico da Figura 9, que exibe um crescimento acentuado da produção de viveiros de eucaliptos em empresas associadas à CELPA, entre 2009 e 2013 [1].

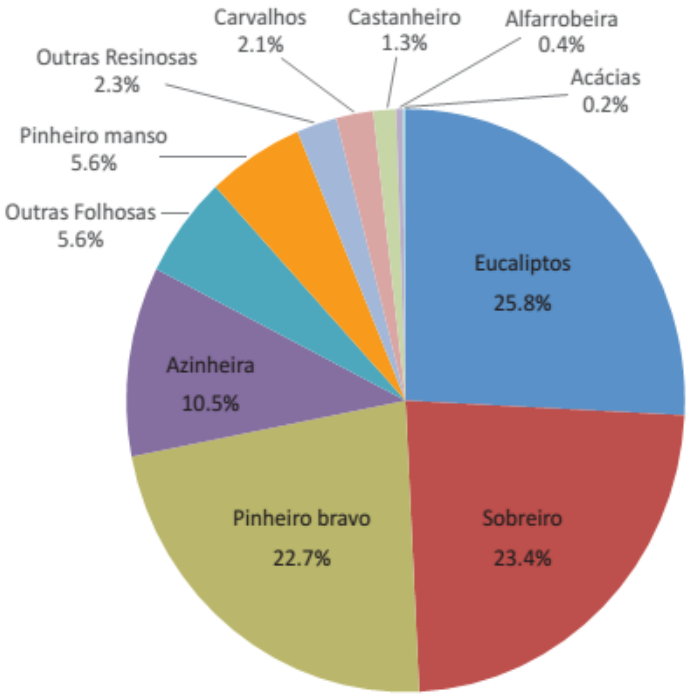

Figura 8 – Distribuição da área de povoamentos florestais, por espécie dominante, em Portugal continental no ano de 2010 [1]**.**

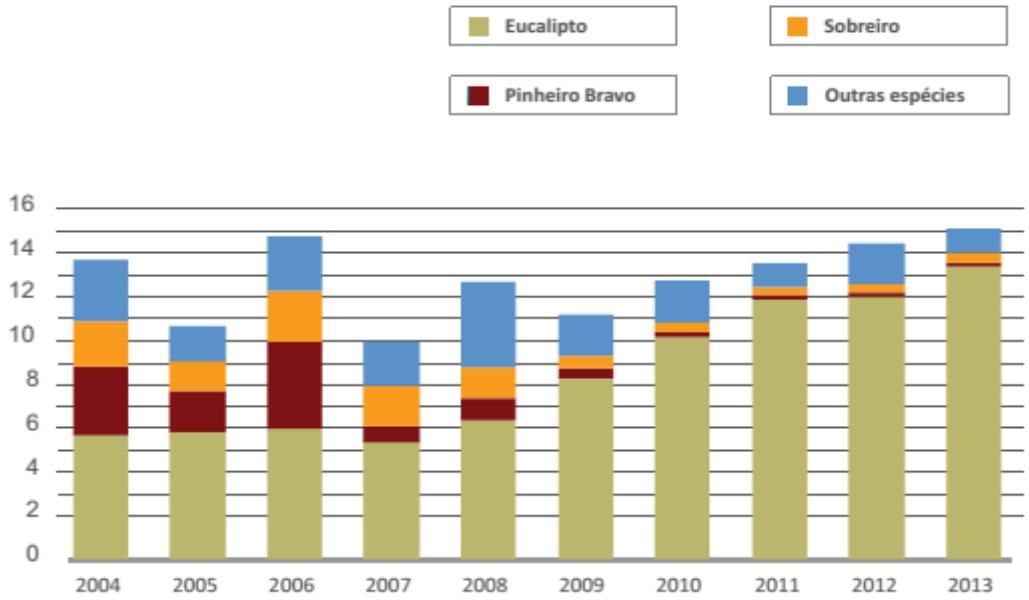

Figura 9 – Produção de viveiros das empresas associadas da CELPA (milhões de plantas).[1]

1.2.2. Composição química

A composição química da madeira de uma determinada espécie não pode ser definida com exactidão, uma vez que as suas características sofrem variações de acordo com as condições ambientais, como tipo de solo, temperatura, humidade, com condições de esforço mecânico [10] (uma árvore sujeita a esforços mecânicos excepcionais pode originar madeira com características diferentes das normais) e até mesmo com as diferentes partes da árvore [6].

Todavia, é possível, de forma genérica, considerar dois grandes grupos químicos que constituem a madeira: os componentes fundamentais ou estruturais e os componentes acidentais ou não estruturais (Figura 10) [6].

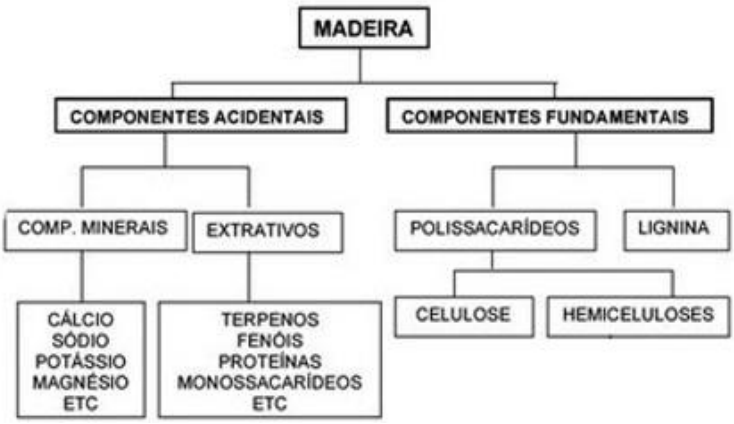

Figura 10 – Principais constituintes da madeira e classificação em dois grupos principais [11]**.**

1.2.2.1. Componentes estruturais ou fundamentais

Os componentes estruturais ou fundamentais referem-se a substâncias macromoleculares que são constituintes da estrutura da madeira, nomeadamente da parede celular, e cuja remoção utiliza processos químicos ou mecânicos que acarretam energia [6].

Neste grupo estão incluídos os polissacarídeos, compostos por celulose e hemicelulose, que fazem parte da composição da parede celular dos vegetais. A celulose é um polímero linear de glucose, insolúvel em água [12] e é o composto orgânico mais abundante na natureza [6]. A hemicelulose, por sua vez, é um polímero constituído por um conjunto de diferentes unidades de açúcares ligadas entre si. Uma das principais diferenças existentes entre estes dois componentes é o facto de a celulose ter um grau de polimerização elevado, conseguindo formar um arranjo fibroso, o que não ocorre com a hemicelulose [12].

Também nos componentes estruturais está incluída a lenhina (ou lignina), o componente mais abundante e importante das células vegetais, a seguir à celulose [6], e que é considerado como um dos materiais mais resistentes da natureza [12]. Devido à sua importância no presente trabalho, a lenhina será estudada, em maior detalhe, mais à frente.

Como referido anteriormente, não é possível saber-se com rigor a composição destes compostos químicos na parede celular das árvores, todavia, uma gama típica de percentagens pode ser observada na Tabela 1 para os dois tipos de madeira mencionados [13].

Tabela 1 – Gama de composição dos componentes estruturais presentes na madeira *hardwood* e *softwood* [13]**.**

Componente	Gama de composição (%)	
	Hardwood	***Softwood***
Celulose	40 – 50	45 – 50
Hemicelulose	17 – 35	25 – 35
Lenhina	18 – 25	25 – 35

1.2.2.2. Componentes não estruturais

Os componentes não estruturais da madeira são considerados os constituintes de massa molecular pequena, sendo divididos em dois subgrupos: minerais ou inorgânicos e extractivos ou orgânicos [6].

O grupo dos minerais contribui com uma percentagem nunca superior a 1% [6,12]. A sua análise pode ser realizada através da determinação do teor de cinzas de uma amostra. Vulgarmente a composição maioritária deste grupo é potássio, cálcio, magnésio e sódio, podendo haver, em determinados casos, outros elementos, como por exemplo silício, em quantidades reduzidas.

Em relação ao grupo de extractivos, como o próprio nome indica, estes são os compostos químicos da madeira que podem ser removidos através da extracção por solventes, como por exemplo tolueno, etanol, éter ou água. Este grupo engloba os diversos compostos orgânicos da parede celular,

essencialmente gorduras, ácidos gordos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas, ceras, álcoois graxos, entre outros [8]. O teor de extractivos pode atingir os 8% nas madeiras de climas temperados e até 20% em madeiras de climas tropicais [12].

Na Tabela 2 pode ser observada a composição típica dos componentes não estruturais em madeiras do tipo *hardwood* e *softwood* [13].

Tabela 2 – Composição de celulose, hemicelulose e lenhina referente a alguns materiais lignocelulósicos [13]**.**

Componente	Gama de composição (%)	
	Hardwood	***Softwood***
Extractivos	1 – 5	3 – 8
Inorgânicos (cinzas)	0,4 – 0,8	0,2 – 0,5

1.3. Processo de produção de pasta de papel

1.3.1. Tipos de processo de produção

Os processos utilizados para a obtenção de fibra de celulose classificam-se em mecânicos, físicos, biotecnológicos e químicos [12,14]. Na Tabela 3 encontra-se uma breve descrição dos processos referidos.

Tabela 3 – Classificação e breve descrição dos processos utilizados no fabrico de pasta de papel [12]**.**

Classificação do processo	Descrição
Mecânico	Utilização exclusiva de energia mecânica. Economicamente dispendioso.
Físico	Utilização de um processo físico, como por exemplo irradiação de raios gama e tratamento térmico. O tratamento térmico pode provocar reacções secundárias indesejáveis. Ineficaz
Biotecnológico	Utilização de microorganismos para promover a separação dos componentes. Em fase piloto.
Químico	Utilização de agentes químicos para cozinhar a madeira. Dividem-se em ácidos (sulfito) e alcalinos (sulfato e soda). Mais utilizado industrialmente.

Como referido na Tabela 3, os processos mais utilizados a nível industrial são os processos químicos. Esta via de fabricação tem vindo a aumentar, cerca de 10%, nos últimos 20 anos (Figura 11) [4].

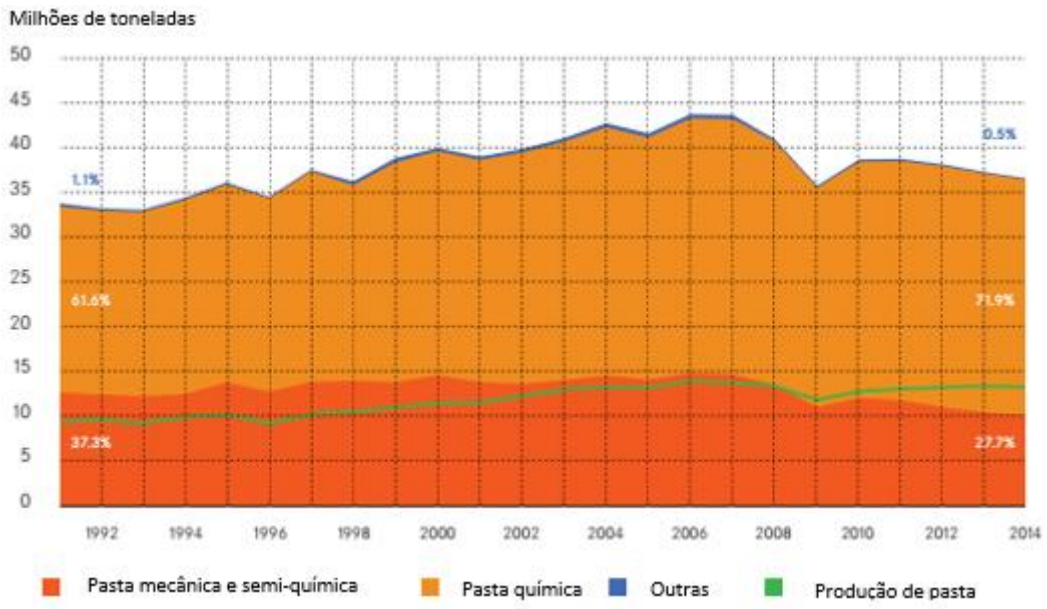

Figura 11 – Produção de pasta de papel por tipo de processo nos países associados à CEPI (adaptado de [4]**).**

1.3.2. Breve descrição dos processos químicos de produção de pasta de papel

Devido ao facto dos processos químicos serem os mais utilizados actualmente, optou-se por fazer uma descrição sumária dos mesmos. Como já mencionado na secção anterior, os processos químicos de produção de pasta de papel caracterizam-se principalmente pelo pH do tratamento químico e pelas substâncias químicas utilizadas [12].

Na Tabela 4 sumarizam-se os processos químicos utilizados na indústria, as suas principais condições de funcionamento (pH, tipo de madeira utilizado, rendimento) e a utilização típica da pasta resultante do processo [13].

Actualmente o processo de produção de pasta de papel mais utilizado industrialmente é o processo Kraft, apresentando inúmeras vantagens a nível da recuperação dos reagentes acopladas a um elevado rendimento de pasta face à quantidade de madeira utilizada [12]. Por estes motivos e devido ao facto do trabalho desenvolvido ao longo desta tese ter como origem o processo Kraft de produção, analisar-se-á o mesmo com maior detalhe na próxima secção.

Tabela 4 – Características dos processos químicos utilizados na indústria [13]**.**

Processo e pH	Compostos químicos utilizados	Características do processo	Tipo de madeira utilizado	Utilização típica da pasta formada	Rendimento (%)
Kraft (ou sulfato) pH 13 – 14	$NaOH + Na_2S$ (15 – 25%)	Alta recuperação dos compostos químicos utilizados, forte odor devido ao enxofre	Todos	Produção de papel branco	50% para a pasta imediatamente antes do branqueamento, 45% após branqueamento.
Sulfito, ácido ou bissulfito pH 1,5 – 5	$H_2SO_3 + HSO_3^-$ com utilização de Ca^{2+} (menos utilizado devido às dificuldades na recuperação), Mg^{2+}, Na^+ ou NH_4^+	Formação de pasta castanha clara caso não haja branqueamento, fácil de branquear e com alto brilho, menos usado que o Kraft mas com rendimento maior	*Hardwoods* e *softwoods* não resinosas / Todas as espécies quando é utilizado Mg^{2+}	Papéis finos, tecidos, papéis para jornais	48 – 51% para a pasta não branqueada, 48% após branqueamento
Neutro (*Neutral sulfite semi-chemical* ou NSSC) pH 7 – 10	$Na_2SO_3 + Na_2CO_3$; cerca de 50% dos compostos recuperados vêm sob a forma de Na_2SO_4	Polpa com boa rigidez e fácil de moldar	*Hardwoods*	Papel ondulado	70 – 80%

1.3.3. Processo Kraft (ou sulfato) de produção

O processo Kraft de produção foi implementado industrialmente pelo químico alemão Dahl, na Suécia (a indústria alemã não aceitou este novo processo), em 1890. O processo desenvolveu-se e expandiu-se entre 1915 e 1930, principalmente nos EUA, visto que este país utilizava plantas resinosas que não podiam produzir pasta através dos demais processos químicos existentes na época [13].

As condições de trabalho do processo implicam um pH bastante alcalino, acima de 12, com temperaturas entre os 160 ºC e os 180 ºC e pressões próximas de 800 kPa. Em processos de funcionamento descontínuo (*batch),* o tempo necessário para a separação da lenhina das fibras é entre 0,5 horas a 3 horas [13]. As principais vantagens e desvantagens deste processo encontram-se resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais vantagens e desvantagens do processo Kraft de produção de pasta de papel [12]**.**

Vantagens	Desvantagens
• Ciclos curtos de cozimento • Recuperação economicamente viável dos reagentes • Produção de pastas com alto rendimento de branqueamento	• Baixo rendimento no processo de produção da pasta • Custo de branqueamento elevado • Investimento inicial alto • Odor desagradável devido à utilização de reagentes contendo enxofre

1.3.3.1. Descrição geral do processo

Um diagrama de blocos simplificado do processo Kraft de produção de pasta de papel, encontra-se representado na Figura 12.

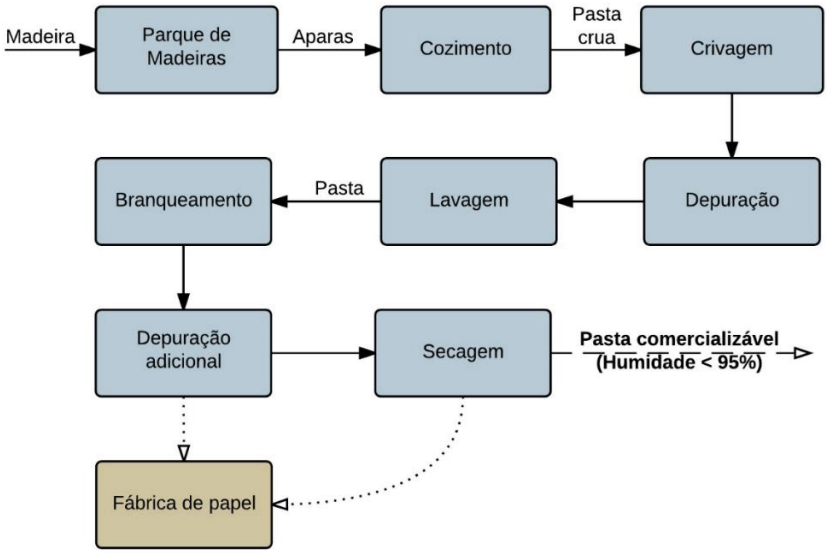

Figura 12 – Diagrama simplificado do processo de produção de pasta de papel via processo Kraft (adaptado de [15]**).**

Por análise da Figura 12, é possível descrever brevemente o processo Kraft:

O Parque de Madeiras é o local onde é armazenada a madeira, que posteriormente será descascada e destroçada antes de ser encaminhada para o processo de cozimento [15]. O objectivo principal do destroçamento da madeira é a redução do seu tamanho sob a forma de aparas/cavacos/estilhas, de forma que esta possa ter uma maior área superficial. Isto facilita o contacto com os agentes químicos envolvidos no processo de cozimento e descomplica a dosagem da madeira no digestor [16].

O Cozimento consiste em manter o material aquecido sob pressão e em contacto com os químicos, NaOH e Na_2S, solução vulgarmente designada por licor branco [12], até que a reacção esteja completa. Esta etapa pode funcionar em contínuo (mais comum) ou em descontínuo (*batch*) [16].

No caso do processo descontínuo, o conteúdo do digestor é aquecido progressivamente, sendo a temperatura máxima atingida ao fim de 1 a 1,5 h. Esta temperatura, de aproximadamente 170 ºC, é mantida por cerca de 2 h, para que se completem as reacções de cozimento [15].

Em relação ao processo contínuo, a madeira circula por zonas em que há um aumento progressivo da temperatura. Existe uma zona inicial, onde é realizada a alimentação da madeira, e uma zona intermédia, com temperaturas entre os 115 ºC e os 120 ºC, onde o material permanece por um maior período de tempo para que haja uma impregnação eficiente dos químicos. A mistura passa depois para uma zona de temperatura mais elevada, onde se realiza o cozimento, por mais ou menos 1 a 1,5 h [15].

Na Crivagem, após o cozimento, as aparas/cavacos são lançadas num tanque onde a pressão é muito inferior à do digestor, provocando-se a sua desintegração na forma de fibras [15,16].

A Depuração consiste na remoção dos cavacos não cozidos por meio de peneiras, garantindo que a pasta que segue para branqueamento não fique contaminada por madeira não reagida [16].

A etapa de Lavagem tem como objectivo separar a pasta dos compostos químicos, utilizados no cozimento, e da lenhina. Consiste em consecutivas lavagens da pasta, encontrando-se englobada nesta etapa uma fase de recuperação dos químicos e do licor negro, que será analisada com maior detalhe mais adiante [15].

No Branqueamento, promove-se a deslenhificação da pasta, através da retirada da lenhina residual, que lhe confere uma coloração acastanhada [15].

A Depuração adicional consiste em uma segunda fase na qual se procura remover outras impurezas, diferentes da lenhina, existentes na pasta [16].

A Secagem existe no caso de uma fábrica em que é somente produzida pasta de papel [16]. Em geral, a pasta é comercializada com um teor de água que ronda os 10% [15]. Esta etapa normalmente é feita utilizando-se vapor ou ar quente [16].

Em relação às fábricas que comportam a produção de papel, a pasta é encaminhada para a fábrica de papel, onde sofre um refinamento antes de ser utilizada para a confecção do produto final [16].

Nas secções seguintes analisar-se-ão as etapas de recuperação existentes ao longo do processo, as quais não foram apresentadas na Figura 12 por uma questão de simplificação.

1.3.3.2. Secção de recuperação de casca de madeira

Devido ao descascamento da madeira na etapa anterior à sua entrada no digestor, sob a forma de aparas ou cavacos, existe uma grande quantidade de casca que poderá ser aproveitada ainda dentro da fábrica.

A casca por norma segue para uma caldeira de biomassa onde se dá a produção de vapor, que é encaminhado a turbina para promover a geração de energia eléctrica [15]. Esta secção pode ser observada de forma esquemática na Figura 13.

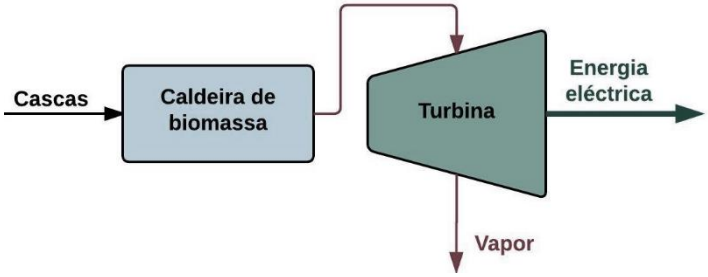

Figura 13 – Recuperação da casca de madeira para geração de energia eléctrica.

1.3.3.3. Ciclo de recuperação do licor negro

Esta etapa está directamente relacionada com a viabilidade económica de todo o processo e consiste basicamente na queima do licor negro previamente concentrado. Neste processo de queima, a matéria química orgânica gera calor e os compostos químicos inorgânicos, utilizados no processo de cozimento, fundem, possibilitando a sua recuperação [12].

Devido à importância desta etapa do processo no desenvolvimento do presente trabalho, as etapas envolvidas neste ciclo serão descritas em maior detalhe. Inclui-se aqui a etapa de lavagem, de forma que se perceba com uma maior clareza a origem do licor negro. Na Figura 14 encontra-se um esquema resumido das principais etapas do ciclo de recuperação do licor negro.

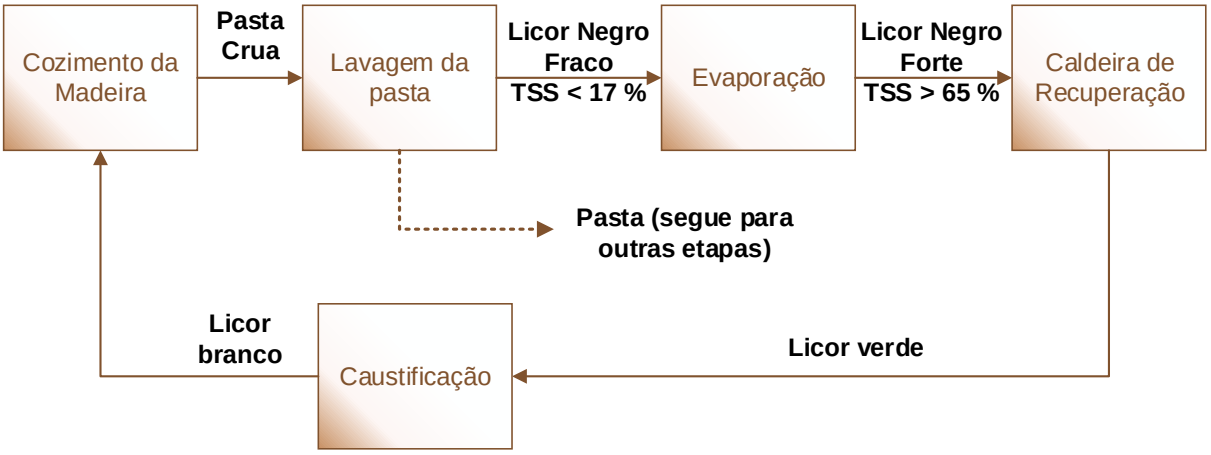

Figura 14 – Representação esquemática do ciclo de recuperação do licor negro.

<u>Lavagem da pasta (*Brown Stock Washers*):</u> Esta etapa, já referida anteriormente na secção 1.3.3.1, é realizada por estágios e utiliza, por norma, um fluxo de água de lavagem em contracorrente (Figura

15). Este *design* proporciona uma recuperação mais eficiente da lenhina e dos produtos químicos de cozimento, consumindo uma quantidade baixa de água de lavagem – este factor é muito relevante uma vez que diminui as necessidades energéticas requeridas na etapa de evaporação múltiplo-efeito [13]. Uma maior eficiência na remoção da lenhina traduz-se numa redução da sobrecarga na parte de branqueamento da pasta.

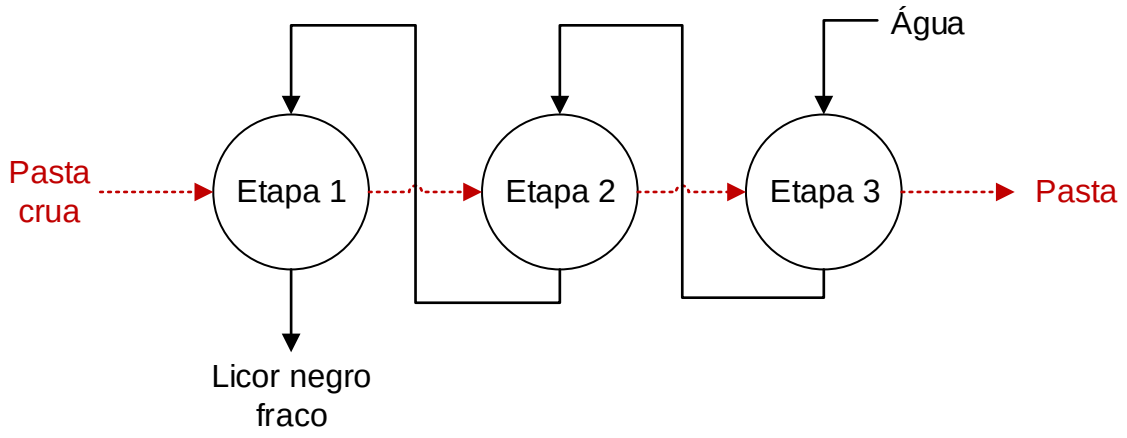

Figura 15 – Secção de lavagem da pasta de papel, realizada após o cozimento (adaptado de [13]**).**

A água de lavagem utilizada é recolhida no primeiro estágio de lavagem contendo um teor de sólidos secos (TSS) que ronda os 15% (sólidos inorgânicos, correspondentes aos compostos químicos utilizados na etapa de cozimento, e orgânicos, constituídos essencialmente por lenhina). A esta solução chama-se licor negro fraco, na medida que possui uma baixa percentagem de sólidos [13].

Evaporadores múltiplo-efeito: A Figura 16 mostra um esquema de um evaporador com sete efeitos [13].

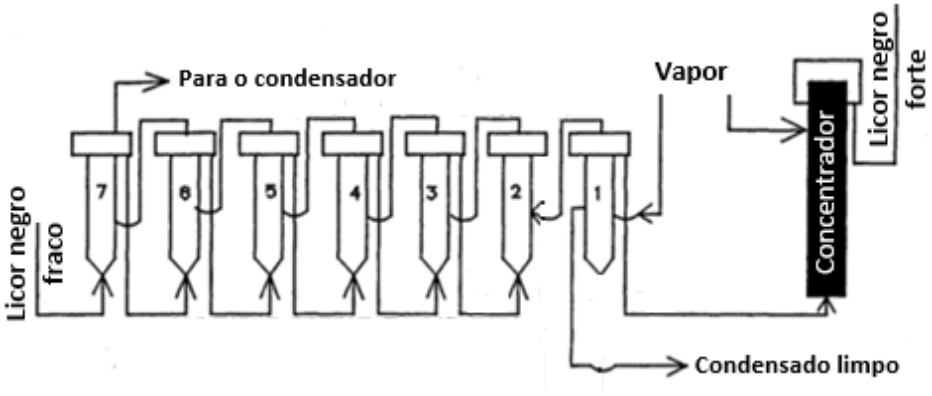

Figura 16 – Esquema de evaporadores múltiplo-efeito utilizados para evaporação de licor negro (adaptado de [13]**).**

É função destes evaporadores concentrar o licor negro fraco, de forma a elevar o TSS o suficiente para que ignifique e queime através do seu conteúdo em matéria orgânica [17]. Normalmente são utilizados entre quatro e oito efeitos para que se consiga a remoção da água desejada [13]. O licor negro concentrado, que sai do primeiro efeito, é enviado para a caldeira de recuperação e tem um teor de sólidos que varia entre 65% e 73%, nos sistemas convencionais, ou 75% e 80%, em sistemas menos utilizados [13].

As propriedades físicas do licor negro, tais como viscosidade, elevação do ponto de ebulição, densidade, tensão superficial, calor específico e solubilidade dos sais constituintes, são extremamente importantes no processo de evaporação [15].

Caldeira de recuperação: O desenvolvimento desta unidade, por parte de Tomlinson, Babcock e Wilcox, por volta de 1930, foi o que levou à predominância da utilização do processo Kraft. O objectivo deste equipamento é a recuperação dos compostos inorgânicos e a queima dos compostos orgânicos, com o objectivo de gerar energia e diminuir a descarga de poluentes [13]. Este equipamento é de extrema importância em fábricas de papel e pasta de papel na medida que torna o processo Kraft viável do ponto de vista energético, económico e ambiental [15].

Nesta caldeira existe um precipitador electrostático que actua de forma a recolher as cinzas que são geradas no processo de queima. Assim, o licor negro concentrado, com temperatura por volta dos 115 ºC, é misturado com as cinzas recolhidas nos precipitadores e com Na_2SO_4, que tem a função de repor os iões inorgânicos perdidos no processo de formação da pasta [18] – o processo Kraft também é chamado de sulfato devido à utilização deste sal inorgânico como químico de *make-up* [13]. De seguida, o licor é encaminhado para a caldeira onde é realizada a sua queima [12]. Durante este processo o calor de combustão dos compostos orgânicos é recuperado para gerar vapor [13]. São atingidas temperaturas que rondam os 1100 ºC durante este processo [12].

As principais reacções que ocorrem durante esta etapa são as de combustão dos compostos orgânicos e a conversão dos sais inorgânicos, dadas pelas Eqs. 1 e 2 [13].

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad \textbf{(1)}$$

$$4Na_2SO_4 + 2H_2O + 3CNa_2S + 4CO \xrightarrow{\Delta} 2Na_2S + H_2S(g) + SO_2(g) + 2Na_2CO_3 + CO_2 \quad \textbf{(2)}$$

No final do processo de queima, a matéria inorgânica (sais) fica sob a forma de um fundido (*smelt*) que é solubilizado, resultando um licor que, devido à sua coloração, é designado por licor verde [12].

Clarificação do licor verde (caustificação): O licor verde segue para a secção de caustificação, composta por cerca de dois a quatro caustificadores com agitação e contínuos [13], onde lhe é adicionado cal – Eq. 3. A cal reage com o carbonato de sódio existente produzindo hidróxido de sódio e carbonato de cálcio – Eq. 4. O Na_2S presente no licor verde é inerte perante este processo [12,13].

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \textbf{(3)}$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3\ (s) \quad \textbf{(4)}$$

Após este processo a mistura é enviada para um tanque onde ocorre a sedimentação do carbonato de cálcio. O sobrenadante clarificado, designado por licor branco, é removido e reutilizado na etapa de cozimento [12,13].

Forno de cal (*lime kiln*): O forno de cal consiste num reactor em que o carbonato de cálcio, vulgarmente denominado por lama de cal ou *lime mud*, em inglês, é convertido novamente em cal, que pode ser reutilizado na etapa de clarificação. Este processo designa-se por calcinação e é descrito pela Eq. 5 [12,13].

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2\ (g) \quad \textbf{(5)}$$

1.4 Licor negro

O licor negro ou preto, também conhecido como lixívia negra, é um subproduto do processo de tratamento químico da indústria de papel e pasta de papel [19]. O licor negro fraco pode ser obtido imediatamente a seguir a lavagem da pasta, enquanto se obtém o licor negro forte no primeiro efeito da etapa de evaporação.

A composição desta complexa solução consegue explicar as suas propriedades, como por exemplo o seu poder calorífico inferior (PCI) que é da ordem das 2860 kcal/kg, sendo tanto maior quanto maior a quantidade de lenhina e extractivos presentes na sua composição – estes compostos contém baixos teores de oxigénio e sódio e elevada quantidade de carbono, o que eleva o poder calorífico do licor [20]. Esta propriedade torna o licor uma fonte essencial de produção de energia para a indústria papeleira, sendo vastamente utilizado para que os processos fabris sejam economicamente rentáveis.

Um exemplo disto é o facto de os biocombustíveis representarem, em Portugal, 69% dos combustíveis consumidos no sector de papel e pasta de papel e desta fracção continuar em crescimento – em 2013 observou-se um aumento de 2,3%. Na Figura 17 encontra-se representado o consumo de biocombustíveis entre 2004 e 2013 nas indústrias associadas da CELPA, observando-se um claro domínio da utilização do licor negro como fonte de energia [1].

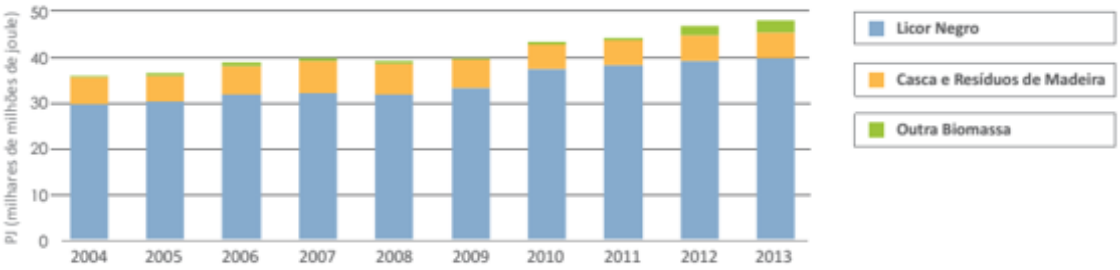

Figura 17 – Consumo de biocombustíveis entre 2004 e 2013 nas indústrias associadas da CELPA [1]**.**

Em linearidade com o observado na Figura 17, a indústria de papel e pasta de papel está em 2º lugar no *ranking* português dos sectores industriais com auto-suficiência em energia eléctrica, ficando apenas atrás do sector de refinação (Figura 18) [1].

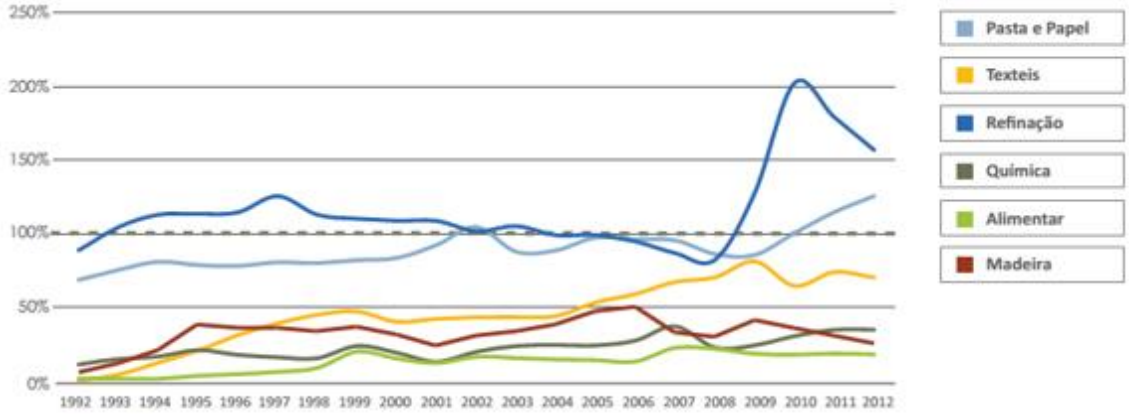

Figura 18 – Auto-suficiência em energia eléctrica por sector industrial cogerador (razão entre o consumo de electricidade e a produção eléctrica) [1]**.**

1.4.1 Composição

A composição química do licor negro é directamente dependente do tipo de madeira que é utilizado e das condições operacionais da unidade fabril, mas de forma genérica, este licor pode ser descrito como uma mistura complexa de compostos orgânicos e sais inorgânicos. Uma representação esquemática da sua estrutura pode ser visualizada na Figura 19 [18]. A composição orgânica e inorgânica típica dos sólidos de um licor negro de Kraft, proveniente da madeira de *Eucalyptus Globulus*, encontra-se na Tabela 6 [21].

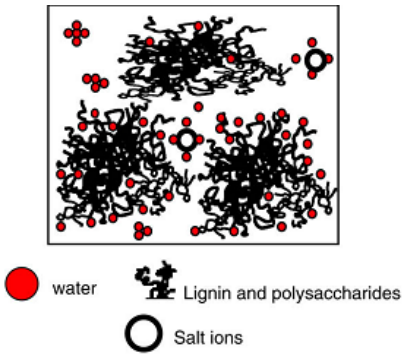

Figura 19 – Representação esquemática da estrutura do licor negro [18]**.**

Tabela 6 – Composição orgânica e inorgânica dos sólidos de um licor negro de Kraft de *Eucalyptus Globulus* [21]**.**

	Concentração (g/L)	Teor nos sólidos (%)
Sólidos totais	195,3	100
Inorgânicos	78,7	40,3
Orgânicos	116,6	59,7

A maioria dos constituintes inorgânicos do licor negro derivam do licor branco de cozimento e são NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ e NaCl. Em relação à fracção orgânica, uma composição típica de licor negro do tipo já mencionado pode ser analisada na Tabela 7 [21].

Tabela 7 – Composição orgânica típica de licor negro de Kraft de *Eucalyptus Globulus* [21].

	Composto	Concentração (g/L)	Teor nos sólidos (%)
Compostos Voláteis	Lenhina	58,1	29,7
	Ácido acético	12,9	-
	Ácido fórmico	8,4	-
	Formaldeído	9,0	-
Compostos solúveis em éter	Ácidos aromáticos	2,4	1,2
	Compostos fenólicos	0,7	0,4
	Compostos neutros	0,1	0,1
Compostos solúveis em água	Ácidos alifáticos	13,2	6,8
	Açúcares e derivados	9,0	4,6
	Total	113,8	42,8

1.4.2. Lenhina

1.4.2.1 Composição química da lenhina. Lenhina de Kraft.

Após a análise da composição química do licor negro, principalmente em relação à fracção orgânica, observa-se que esta mistura tem um alto conteúdo em lenhina, um composto com inúmeras aplicabilidades no mercado actual e que será estudado em pormenor nesta secção.

Na parede celular das plantas, a lenhina encontra-se associada a polissacarídeos, tendo uma função de cimentação, para além de conferir hidrofobia a esta estrutura, diminuindo possíveis perdas de água. Estas características trouxeram às plantas grandes vantagens, como por exemplo a resistência à degradação por microorganismos devido às dificuldades de penetração na parede celular [22].

A lenhina é um polímero amorfo, complexo, composto essencialmente por três unidades precursoras: os álcoois *p*–cumarílico, coniferílico e sinapílico [8]. Estes álcoois reagem entre si, quando se encontram sob a forma de radicais fenólicos, dando origem à estrutura macromolecular da lenhina, através de mecanismos de polimerização radicalar ou iónica [21]. A lenhina pode ser classificada de diferentes formas mas, usualmente, encontra-se divida em grupos de acordo com a abundância relativa dos seus monómeros estruturais (Figura 20) [8,23].

A lenhina de madeiras coníferas (*softwood*) é constituída, maioritariamente, através da polimerização do álcool coniferílico, originando um número muito significativo de unidades derivadas de guaiacil-propano que lhe confere o nome de lenhina guaiacil (G) [8,21]. No caso das madeiras folhosas (*hardwood)*, a lenhina é resultante da co-polimerização dos álcoois sinapílico, que polimeriza em unidades derivadas de seringilpropano (S) e de álcool coniferílico, em proporções que variam entre 4:1

e 1:2 [8], sendo designadas por lenhina S/G [21]. Refere-se que, nos dois tipos de madeira aparecem unidades de *p*-hidroxifenilpropano (H), originadas do álcool *p*-cumarílico [21].

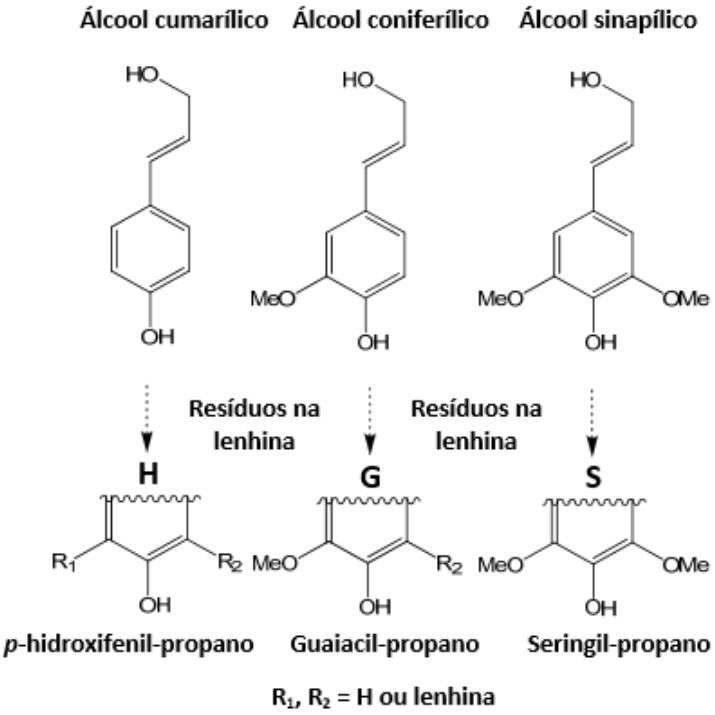

Figura 20 – Estrutura química dos monómeros precursores da lenhina: os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (adaptado de [23]**).**

Durante o processo Kraft, os aniões hidróxido (OH^-) e hidrossulfeto (HS^-) reagem com a lenhina fragmentando-a em partes que são solúveis em meio alcalino. Esta fragmentação ocorre através da quebra das ligações entre as unidades de *p*-hidroxifenilpropano, havendo formação de grupos hidroxilo-fenólicos acoplados a este processo – isto aumenta a afinidade dos fragmentos formados com a água e a solubilidade do polímero no licor de cozimento [24]. Isto facilita o processo de separação da lenhina das fibras. No entanto, a clivagem deste polímero não é total uma vez que as ligações covalentes C–C, altamente energéticas, resistem ao processo de cozimento [24]. Considerando estes factores, é possível concluir que a lenhina de Kraft possui menor dimensão do que a proveniente de outros processos, uma vez que é clivada.

1.4.2.2. Aplicações da lenhina

A lenhina é vista como um subproduto da indústria papeleira sendo maioritariamente utilizada como combustível nas caldeiras destas unidades. Estima-se que menos de 2% deste polímero é isolado dos licores de cozimento, nomeadamente do licor negro, para que seja aproveitado no fabrico de outros produtos [25]. Todavia, este composto possui muitas potencialidades e tem um grande valor económico na indústria química e de materiais, como poderá ser visto ao longo desta secção. Refere-se que, por vezes, a lenhina é utilizada sob a forma de lignossulfonatos, compostos que podem ser obtidos através de um processo químico (simples) de alteração deste polímero [25].

O facto de a lenhina conter grupos polares e apolares torna-a num potencial químico a usar no fabrico de emulsões e dispersantes, podendo sofrer tratamentos específicos que intensifiquem a natureza

destes grupos [26]. A lenhina inalterada é uma candidata óbvia a ser utilizada na produção de adesivos e resinas fabricados a partir de fenol-formaldeído em substituição do fenol [27]. A única limitação que surge neste campo refere-se a este polímero ser altamente heterogéneo em termos químicos (duas cadeias diferentes de lenhina, para além de terem dimensões diferentes também podem ter uma composição química ligeiramente distinta), o que resulta que as resinas e adesivos produzidos possam ter diferentes propriedades químicas e físicas – refere-se que, neste campo, já existem processos para padronizar a lenhina a ser utilizada [25]. De forma genérica, a lenhina pode ainda ser utilizada como estabilizador, quando incorporada em pequenas porções no polímero que se deseja, evitando a oxidação térmica e a oxidação provocada pela luz [27]. Devido ao facto de ser natural e ter uma cadeia ramificada, procede-se à sua utilização como ligante em diversos materiais, inclusive naturais. Na agricultura pode ser utilizada como fertilizante e, ainda mais importante, a lenhina pode ser utilizada em aplicações alimentares, de cosmética e também na área da saúde, devido às suas potencialidades como antioxidante e à sua resistência a microorganismos – neste último ramo antevê-se um futuro promissor, com fabrico de produtos de elevado valor económico. Na Tabela 8 pode ser encontrado um resumo com as principais aplicações da lenhina [26].

Tabela 8 – Principais aplicações da lenhina, por tipo (adaptado de [26]**).**

Materiais	Dispersões	Cerâmicas, cimentos, concretos, colagem de papel, corantes
	Emulsões	Ceras, asfaltos, betume, vitaminas
	Outras	Resinas fenólicas, poliuretanos, epóxidos, poliésteres, compósitos, poliolefinas, fibras de carbono, antioxidantes
Agricultura		Regeneração dos solos, fertilizantes, estabilização do solo, insecticidas, pesticidas
Aplicações para lenhina altamente pura		Bactericidas, inibição do vírus VIH, hidrogéis
Diversas		Complexante, floculante, ligante de metais pesados, desestabilização de emulsões de óleos, coagulantes proteicos

Em relação especificamente à lenhina de Kraft, a sua aplicação industrial passa pela utilização em extintores, como estabilizador da espuma, e em tintas destinadas a impressoras com alta velocidade de impressão. Para que seja utilizada de forma mais abrangente, a lenhina de Kraft pode ser submetida

a modificações, através de determinados processos químicos, nomeadamente, pode ser transformada em lignossulfonatos, passando a ser usada também para os fins referidos na Tabela 8 [28].

Refere-se ainda que, para além de todas as aplicações acima referidas, todas as lenhinas são biocombustíveis com um alto poder calorifico – o que torna a sua separação do licor negro de Kraft uma opção extremamente atractiva para a indústria papeleira [29,30].

1.4.3. Aproveitamento de licor negro: tratamentos não-electroquímicos

Como referido anteriormente, o licor negro produzido durante o processo Kraft tem sido utilizado como combustível na caldeira de recuperação das unidades industriais [12,15]. Esta solução, economicamente viável para grandes unidades industriais, não é compatível com indústrias de pequena escala [27] devido ao investimento inicial necessário e/ou custos de manutenção impraticáveis [31]. Resulta assim que as pequenas indústrias sejam obrigadas a descarregar o licor negro nas águas após um tratamento prévio ou mesmo, em muitos casos, sem qualquer tratamento [27]. A descarga de licor negro traz inúmeros impactes ambientais quando realizada sem o tratamento ideal [31].

Em relação aos casos em que é realizado um tratamento correcto deste efluente, o mesmo é dispendioso devido aos elevados valores de CQO (Carência Química de Oxigénio) e de CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio), resultantes das altas concentrações em compostos orgânicos, entre os quais a lenhina [32]. Estes factores fazem com que seja necessário o desenvolvimento de uma alternativa de reaproveitamento deste efluente que vise minimizar os impactes ambientais causados [32].

Actualmente já existem outras formas de reaproveitar o licor negro, que estão a ser exploradas e desenvolvidas pela comunidade científica, sendo que a grande maioria inclui a extracção de lenhina, dado que este polímero tem alto valor económico e possui um enorme leque de aplicações, tornando economicamente viável a sua separação dos demais compostos. Assim, ao logo desta secção, pretende-se transmitir uma visão global acerca das actuais opções de tratamentos não-electroquímicos para este efluente.

Devido à relevância do tratamento electroquímico no âmbito deste trabalho, o mesmo estudar-se-á com mais detalhe na secção seguinte.

1.4.3.1. Tratamento com ácido

Um dos tratamentos mais populares para a obtenção das lenhinas de Kraft (também chamadas de lenhinas *alkali*) é a acidificação [27]. O princípio fundamental deste processo é a diminuição do pH fortemente alcalino do licor negro de Kraft (pH ≈ 13), para valores em que ocorra a precipitação deste polímero (normalmente pH < 10,8) [27].

Patentes que datam de 1946, publicadas por Tomlinson e Tomlinson, aplicam um tratamento ao licor negro recorrendo à utilização de gases de escape contendo CO_2, relatando a precipitação de lenhina após a realização deste processo e a sua posterior filtração, a temperaturas à volta dos 80 ºC [33]. Este facto pode ser justificado pela acidificação provocada no licor pelo borbulhamento do gás. Tendo em conta este resultado, Geisen desenvolveu, em 1957, um processo contínuo de precipitação de lenhina de Kraft, utilizando CO_2 como agente acidificador [33,34].

Por volta do ano de 1962, Merewether propôs um tratamento de precipitação de lenhina proveniente de eucalipto, utilizando não somente dióxido de carbono mas também H_2SO_4 (ácido sulfúrico), concluindo que a temperatura de precipitação óptima (numa gama entre 60 ºC e 90 ºC) é fulcral na obtenção de lenhina filtrável, enquanto a concentração ou o pH do meio assumiam uma importância menor [30,33]. Em 1979, Alén *et al.* concluíram que, quando o processo de acidificação era realizado sob pressão e a uma temperatura à volta de 80 ºC, se obtinha uma maior quantidade de lenhina [33]. Em 2006, Öhman e Theliander concluíram que o rendimento do processo de precipitação era idêntico utilizando H_2SO_4 ou CO_2 (individualmente) como acidificadores [30,33].

Por volta de 2010, Tomani [29] publicou um processo designado *Lignoboost Process*, sendo este um dos últimos processos publicados e com maior impacte na área. Os melhoramentos incluem um menor custo de investimento, obtenção de uma lenhina com baixo conteúdo de inorgânicos, carbohidratos e água e um rendimento consideravelmente maior.

1.4.3.2. Técnicas com membranas

Na década de 1980, a ultrafiltração começou a desenvolver-se como uma possível técnica de separação da lenhina e de outros compostos, como determinados iões inorgânicos, do licor negro [27]. Em 1989, Uloth e Wearing compararam técnicas de acidificação com a ultrafiltração chegando à conclusão que o rendimento era consideravelmente superior nesta última [33,35].

Em 1996, a lenhina precipitada através de acidificação *via* CO_2 foi separada do licor utilizando-se uma técnica combinada de membranas (ultrafiltração e nanofiltração) [27,36]. Ao longo dos anos esta técnica tem vindo a ser aprimorada, com o intuito de conseguir realizar a separação da lenhina do licor negro de forma eficiente e a um baixo custo – um dos maiores inconvenientes destas técnicas de separação é o alto custo, atribuído principalmente à diminuição do fluxo através da membrana ao longo da operação, obrigando à substituição da mesma [27,36]. Este inconveniente tem deixado as indústrias relutantes quanto à implementação deste processo [27].

Em 2008, Jönsson *et al.* compararam um processo de separação de lenhina do licor negro que utilizava apenas ultrafiltração com outro que aplicava ultrafiltração e nanofiltração. Concluíram que se atingiam valores de concentração à volta dos 165 g/L no segundo processo, 65 g/L a mais que no primeiro, justificando isto com a possível separação da lenhina dos compostos químicos de cozimento durante a nanofiltração. Concluíram também que os custos de ambos os processos eram equivalentes, sendo de 33 €/ton de lenhina produzida, divulgando, com este trabalho, uma via investigativa focada na optimização através da diminuição dos custos operacionais de separação da lenhina por membranas, de forma a atrair o interesse industrial [37].

1.4.3.3. Tratamentos biológicos

Existem duas vertentes de estudo no que respeita ao tratamento biológico do licor negro: a primeira consiste na acidificação utilizando microorganismos que produzem ácidos orgânicos, enquanto a segunda, na degradação da lenhina através de microorganismos que possuem enzimas ligninolíticas [27].

Em 1996, Martín *et al.* divulgaram um tratamento utilizando *Trametes versicolor*, um fungo lignolítico, com capacidade de reduzir em 80% a tonalidade do licor negro, bem como diminuir, em cerca de 90%, os compostos fenólicos existentes no mesmo; o tratamento tem a duração de 4 a 6 dias [38]. Em 2007, Zhang *et al.* utilizaram um fungo semelhante, *Coriolus versicolor*, com os mesmos objectivos que Martín e os seus colaboradores [27,39].

Em relação ao tratamento anaeróbico do licor negro, têm sido realizados testes com reactores que simulam uma situação de fluxo contínuo, mas não se tem atingido o sucesso desejado [27]. Em 1999, Grover *et al.* utilizaram um reactor contínuo do tipo *Anaerobic Baffled Reactor* (ABR), chegando à conclusão que o licor negro era tóxico para os microorganismos que realizavam este processo, sendo necessário um pré-tratamento ou a sua diluição para que pudesse ser aplicado [40]. Em 2002, Buzzini *et. al.* utilizaram um reactor do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor* (UASB), chegando a conclusões semelhantes às de Grover [41].

Tendo em conta estes factores, pôde-se concluir que existem limitações severas à aplicação de tratamentos biológicos ao licor negro, na medida que os microorganismos são muito sensíveis e devem estar em condições óptimas para que possam realizar o tratamento de forma eficiente, algo que não tem sido conseguido ao longo dos últimos anos.

1.4.4. Aproveitamento de licor negro por *via* electroquímica

Apesar do conceito inovador que parece existir quando se refere o tratamento electroquímico de resíduos, esta ideia não é recente. Em 1889, foi proposto em Inglaterra, pela primeira vez, a utilização de electricidade para tratar a água. Em 1904, Elmore publicou uma patente referente a aplicação de electrólise e, já em 1946, a técnica de electrocoagulação, aplicada à água potável, era utilizada em larga escala nos EUA. O elevado custo de investimento e de energia eléctrica levaram a que estas técnicas não fossem aplicadas a nível mundial na altura, levando a que a comunidade científica unisse esforços em rentabilizar os processos electroquímicos existentes. Apenas há 25 anos, com a evolução dos processos, que se tornaram mais rentáveis, e com as exigências ambientais e sanitárias dos efluentes e da água potável cada vez maiores, as técnicas electroquímicas atingiram alguma importância mundial [42].

Dada a evolução que se tem dado nos últimos anos e tendo em conta o propósito do presente trabalho, nesta secção serão brevemente abordadas as principais técnicas de tratamento de licor negro por via electroquímica, sendo a electrólise descrita com maior detalhe de forma a evidenciar as suas principais vantagens face aos outros métodos.

1.4.4.1. Electrocoagulação

A electrocoagulação consiste na produção, através de electro-oxidação, de um agente floculante na superfície do ânodo (eléctrodo de sacrifício, geralmente alumínio ou ferro), removendo poluentes através de complexação ou atracção electrostática, devendo ser realizada a um pH ideal [43]. Esta técnica é utilizada essencialmente para diminuição da CQO (Carência Química de Oxigénio) e do TSS (Teor de Sólidos Secos), sendo utilizada vastamente no tratamento de resíduos provenientes das

indústrias têxtil e aeronáutica [44]. Em 2009, Zaied e Bellakhal aplicaram esta técnica ao licor negro, atingindo 98% de redução no teor de CQO e mais de 99% de redução da coloração do licor, chegando às conclusões de que este seria um pré-tratamento eficiente a ser aplicado antes do tratamento biológico [43].

1.4.4.2. Electrodiálise

A electrodiálise é um processo com membrana durante o qual os iões de uma solução são transportados, através de uma ou mais membranas semi-permeáveis, quando é aplicada uma diferença de potencial. As membranas podem ser selectivas a aniões ou catiões.[45] Esta técnica foi utilizada pela primeira vez no licor negro alcalino em 1967, quando Mintz e os seus colaboradores adaptaram uma técnica de electrodiálise (desenvolvida em 1965 por Dubey *et al.* para a licores do processo sulfito). Na década de 1980, Mishra e Bhattacharya estudaram e desenvolveram, para o licor negro, um tratamento de electrodiálise em regime de funcionamento *batch*, chegando à conclusão de que, apesar da eficiência na recuperação de compostos de sódio, o consumo de energia eléctrica associado a este tipo de tratamento era muito elevado e que bons resultados só seriam possíveis após a diluição do efluente [27,36,46]. Em 1996, após o estudo detalhado das membranas utilizadas durante o processo, De e Bhattacharya também chegaram à conclusão de que o processo se mostrava lento devido ao severo *fouling* que a membrana sofria [27,36].

1.4.4.3. Electrólise

A electrólise consiste num processo em que, ao se aplicar uma diferença de potencial ou uma corrente, ocorrem reacções químicas que envolvem a libertação/consumo de electrões. Vulgarmente, uma célula electrolítica é composta por uma solução, designada electrólito, e dois eléctrodos que se encontram em contacto, através das suas zonas não submersas: cátodo e ânodo – na superfície destes eléctrodos ocorrem as reacções de redução e oxidação, respectivamente. O estudo deste processo iniciou-se por volta de 1800 com Nicholson e Carlisle que estudaram a electrólise da água, embora apenas no século XX este processo viesse a ser implementado em grande escala [47].

Nas próximas secções será realizada uma breve abordagem aos principais tópicos desta técnica. Dado o âmbito deste trabalho, optou-se pela divisão em três tópicos principais: electrólise de resíduos, hidrogénio e electrólise aplicada ao licor negro.

<u>Electrólise de resíduos: um tratamento com alto valor ambiental e económico</u>

Nos últimos anos têm-se investigado diversas aplicações de electroquímica. Estas visam melhorias ambientais que, actualmente, são exigidas pelos órgãos responsáveis dos diversos países do mundo. A electrólise tem começado a ser vista como uma medida a ser aplicada, já que não requer a utilização de compostos químicos e não tem os problemas com emissões que outros métodos têm, quando não são controlados devidamente. Desta forma, a partir da década de 1970, diversos cientistas, sendo o pioneiro destes estudos Dabrowski, estudaram a conversão/destruição electrolítica de compostos orgânicos presentes em águas residuais, chegando à conclusão de que a natureza do material dos eléctrodos era de extrema importância na optimização do processo de electrólise [38].

Durante o processo de electrólise de resíduos ocorre oxidação de compostos orgânicos (e por vezes inorgânicos) presentes nos mesmos, do lado do ânodo, e reacções de geração de H_2 no cátodo. Este processo resulta simultaneamente na produção de um combustível de alto poder calorífico e ambientalmente sustentável e também na diminuição do teor de orgânicos, levando a uma redução considerável da CQO, em valores que podem atingir os 98%, tornando-a de facto uma via economicamente viável de tratamento [43].

Hidrogénio e seus benefícios energéticos e económicos

O hidrogénio é o elemento mais abundante no universo, presente nos mais diversos compostos existentes na terra. Quando no seu estado isolado, sob a forma de um gás diatómico, o hidrogénio é considerado um combustível infinito, na medida que pode ser obtido através de diversas fontes de energia primária: petróleo, gás natural, carvão, electricidade, etc [48]. Enquanto combustível, o hidrogénio apresenta um valor de PCS (Poder Calorífico Superior) que é aproximadamente três vezes superior ao da gasolina, sendo, por isso, considerado uma grande fonte de energia.[49]

Refere-se ainda que este gás é considerado um combustível limpo, visto que da sua combustão apenas resulta água – Eq. 6 [49]. A situação energética mundial, onde existe uma crescente preocupação com medidas ambientais sustentáveis como, por exemplo, a diminuição da emissão de gases de efeito estufa, nomeadamente CO_2, torna o hidrogénio extremamente atractivo.

$$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O \quad \textbf{(6)}$$

A sustentabilidade económica, ambiental, climática e social do hidrogénio são evidentes. Em termos económicos refere-se a grande quantidade de fontes de produção de hidrogénio que existem, tornando-o extremamente rentável. A sustentabilidade climática e ambiental deve-se ao facto do hidrogénio não gerar emissão de gases de efeito estufa, geralmente provenientes da queima de combustíveis fósseis. A isto acresce-se o facto de ser uma fonte de energia renovável – por exemplo, o hidrogénio produzido a partir de electrólise utiliza água e electricidade: a sua combustão *a posteriori* gera energia e água. Finalmente, em termos sociais, a produção de hidrogénio descentraliza o poder dos países detentores de fontes de energia fóssil, acabando com a exploração política e económica [48].

Tendo em conta o supramencionado, a comunidade científica desenvolveu um interesse notório por este combustível e tem tentado estabelecer processos de produção de hidrogénio que sejam atractivos para as empresas.

Electrólise de licor negro

Em relação à aplicação deste método de tratamento ao licor negro, refere-se que Kennedy e seus colaboradores, já em 1959, patentearam um processo de tratamento electroquímico (e respectivos equipamentos) deste efluente, divulgando a descoberta de que havia deposição de lenhina no ânodo durante o processo de electrólise [50]. Na altura não houve grande interesse por parte da indústria de papel e pasta de papel, que já se encontrava em ascensão, e a descoberta ficou esquecida até 1991, quando Azarniouch e Prahacs divulgaram uma patente que aplicava a electrólise assistida por membranas ao licor negro como uma alternativa a electrodiálise, recuperando não só a lenhina mas também NaOH e promovendo geração de H_2 no cátodo [51]. Esta patente despertou a curiosidade de

Cloutier e seus colaboradores que estudaram este processo em regime *batch*, entre 1993 e 1995, conseguindo remover 75% da lenhina e 80% de sais de sódio do licor negro, chegando à conclusão de que parâmetros como a temperatura, pH e a corrente aplicada eram de extrema importância para a rentabilidade e eficiência do método [27,52]. Outros investigadores deram continuidade ao tema, estudando a extracção de lenhina a partir do licor negro utilizando métodos análogos e chegando às mesmas conclusões [31,32].

Apesar da electrólise assistida por membranas ser uma via interessante e promissora para o tratamento do licor negro, os custos acoplados à substituição constante das membranas, devido ao *fouling*, afectam gravemente a rentabilidade do processo. Assim, o desenvolvimento de métodos economicamente viáveis e ainda mais simples é de fundamental importância para que a indústria tenha interesse na implementação dos processos electroquímicos. Com este intuito, Ghatak divulgou, em 2006, o seu primeiro trabalho de electrólise de licor negro sem recorrer à utilização de membranas, dando continuidade ao mesmo com uma segunda publicação acerca do tema, em 2008. O estudo foi realizado numa célula electrolítica simples, contendo vários eléctrodos em paralelo, onde foi colocada uma bureta invertida para recolha de gás (Figura 21). Diversos testes foram realizados, com diferenças de potencial distintas, e o caudal de hidrogénio produzido, bem como a lenhina separada durante o processo, foram registados, levando a que Ghatak chegasse à conclusão de que a energia eléctrica despendida no processo de electrólise é semelhante à soma das energias que o H_2 e a lenhina, produzidos no processo, poderiam fornecer através da sua queima [53,54].

O hidrogénio produzido no cátodo, no trabalho desenvolvido por Ghatak, segue um mecanismo de reacção que obedece ao mecanismo catódico vulgar de electrólise da água em meio alcalino. A reacção de evolução do hidrogénio (HER) envolve vários passos possíveis, descritos nas Eqs. 7 à 9. A reacção global é dada pela Eq. 10 [54].

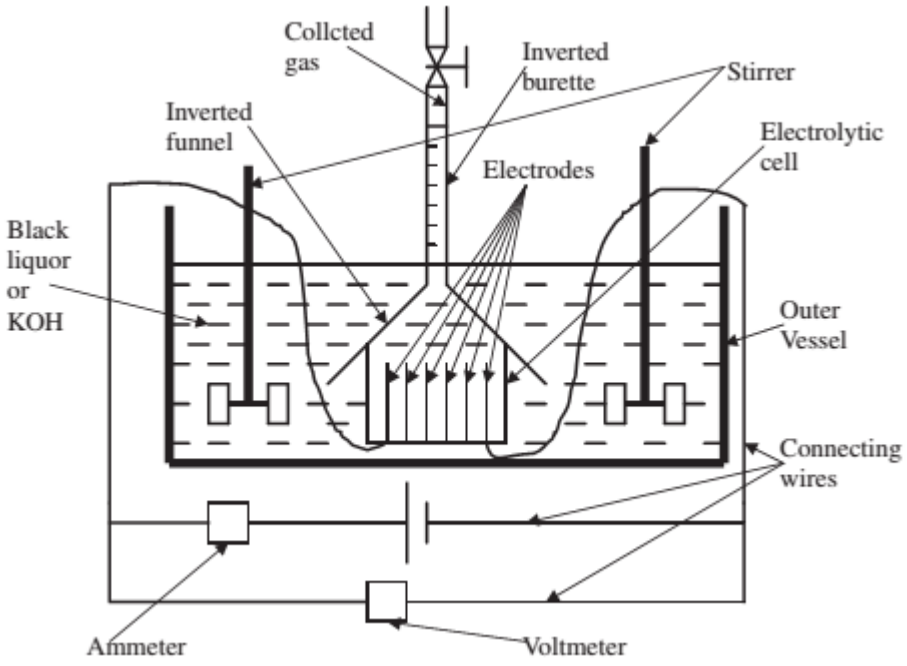

Figura 21 – Montagem utilizada no processo de electrólise de licor negro por Ghatak [53]**.**

$$M + H_2O + e^- \rightleftharpoons MH_{ads} + OH^- \quad (7)$$

$$MH_{ads} + H_2O + e^- \rightleftharpoons H_2 + M + OH^- \quad (8)$$

$$2MH_{ads} \rightleftharpoons H_2 + 2M \quad (9)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \quad (10)$$

Em relação às reacções que ocorrem no ânodo, que resultam na precipitação da lenhina na sua superfície, estas são desconhecidas. Contudo, Ghatak, através do seu trabalho, conseguiu chegar a duas conclusões de extrema importância. Uma delas refere que não existe nenhum produto gasoso no ânodo, o que exclui a possibilidade de ocorrência da reacção de evolução do oxigénio (OER) em meio alcalino, dada pela Eq. 11 e da ocorrência de reacções de degradação de compostos orgânicos que resultem em CO_2 ou outros orgânicos voláteis.

$$2OH^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \quad (11)$$

A sua segunda conclusão, directamente ligada à primeira, conclui que o processo ocorrente no ânodo não envolve iões inorgânicos, na medida que o licor negro proveniente do processo soda, que contém apenas hidróxido, resultaria na produção de oxigénio do lado anódico, o que não se verificou durante os ensaios realizados com este efluente, em que não foi produzido gás [54]. Apesar das incertezas que ainda persistem, a existência de uma grande quantidade de lenhina no licor negro, bem como a sua precipitação durante o processo de electrólise, levam a crer que a oxidação em questão é a deste polímero orgânico.

Tendo os factores anteriormente mencionados, é possível chegar-se à conclusão de que o desenvolvimento da electrólise como um processo de aproveitamento de licor negro é de extrema importância, não só em termos de reaproveitamento deste efluente para gerar produtos de valor económico (H_2 e lenhina) mas também em termos ambientais, climáticos e sociais – após a electrólise, com a precipitação de lenhina, a carga orgânica do efluente diminui, tal como a sua CQO, traduzindo-se em gastos mais reduzidos com tratamentos que possam ser necessários *a posteriori*.

2. Introdução à electroquímica

A electroquímica é o ramo da química que estuda a electricidade e a sua relação com os efeitos químicos (nomeadamente, reacções) que podem ocorrer num dado electrólito. Nos sistemas electroquímicos estuda-se e analisa-se a transferência de electrões que ocorre na interface entre um condutor/semi-condutor eléctrico (eléctrodo) e um condutor iónico (electrólito), normalmente por consequência de se forçar a passagem de uma corrente eléctrica ou pela imposição de uma diferença de potencial [55]. Esta transferência electrónica é realizada através da ocorrência de reacções electroquímicas, que têm como característica serem processos químicos heterogéneos, uma vez que envolvem a transferência de carga entre a solução aquosa (electrólito) e uma superfície sólida (eléctrodo) [56]. Consoante o processo envolva perda (oxidação) ou ganho (redução) de electrões por parte do electrólito, o eléctrodo designa-se por ânodo ou cátodo, respectivamente.

Nas próximas secções serão abordados alguns conceitos básicos de electroquímica envolvidos neste trabalho.

2.1 Célula electroquímica e seus componentes

Em electroquímica utiliza-se uma montagem, vulgarmente designada por célula, para estudar os processos de transferência de carga, podendo esta ser galvânica ou electrolítica. Numa célula galvânica é aplicada uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos, normalmente recorrendo-se a um potenciostato, o que leva à ocorrência de uma reacção espontânea e consequente geração de corrente eléctrica. No caso da célula electrolítica, uma corrente é aplicada, normalmente recorrendo-se a um galvanostato, induzindo a conversão da energia eléctrica em energia química (que é despendida para a ocorrência das reacções) [57]. Geralmente as células são feitas de vidro, quartzo ou PVC, a depender do sistema que se esteja a estudar – procura-se um material que possa operar sem sofrer danos nas condições de trabalho [56]. Uma célula pode possuir uma grande diversidade de arranjos, mas aqui o foco estará direccionado para um arranjo de três eléctrodos, utilizado nos estudos fundamentais realizados neste trabalho. Falar-se-á também acerca de um electrolisador, uma célula composta por dois eléctrodos de trabalho.

O arranjo utilizado para os estudos fundamentais é compostos por três eléctrodos, sendo estes designados por eléctrodo de referência, de trabalho e contra-eléctrodo (ou auxiliar). Neste tipo de arranjo a diferença de potencial é aplicada entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência e a transferência de electrões ocorre entre o contra-eléctrodo e o eléctrodo de trabalho [58]. É conveniente referir que neste tipo de arranjo, vulgarmente utilizado para estudos fundamentais, o eléctrodo de trabalho funciona ou como ânodo ou como cátodo, consoante a diferença de potencial aplicada corresponda a um processo de oxidação ou de redução, respectivamente.

No caso de um electrolisador, que é composto por dois eléctrodos (ambos considerados eléctrodos de trabalho), a diferença de potencial é aplicada entre os mesmos, o que faz com que um tenha uma carga mais positiva (sendo este o ânodo) e outro uma carga mais negativa (cátodo). Neste caso os processos de oxidação e de redução ocorrem em simultâneo. Os dois eléctrodos utilizados podem ser do mesmo tipo de material ou de materiais diferentes. Diz-se o mesmo em relação às suas áreas, que poderão ser iguais ou distintas conforme o objectivo do trabalho a realizar. Normalmente este arranjo é utilizado em escalas maiores, visto que o processo geralmente já é conhecido. A Figura 22 apresenta de forma esquemática os dois tipos de arranjos referidos.

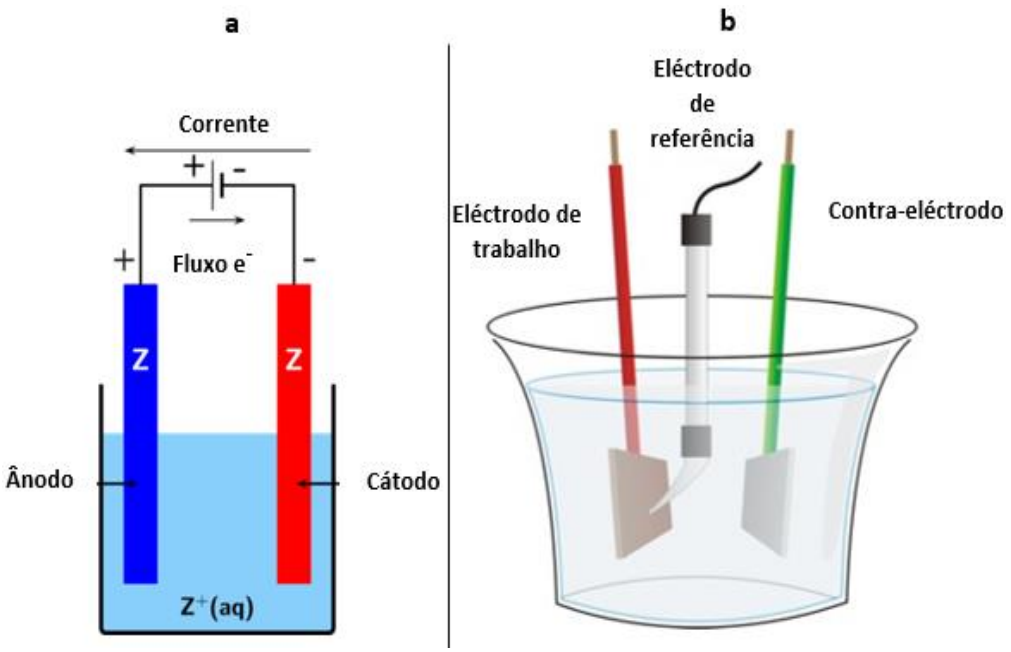

Figura 22 – Esquema de arranjo de células electrolíticas com dois (a) e três (b) eléctrodos. Adaptado de [59,60]**.**

Em ambos os casos há necessidade da existência de uma fonte de alimentação ligada aos eléctrodos, de forma a aplicar o potencial ou a corrente que se deseja (potenciostato/galvanostato, respectivamente) e de um instrumento de medida (potenciómetro/galvómetro), que geralmente se encontra acoplado à fonte.

2.1.1. Eléctrodos

Como referido anteriormente, os principais tipos de eléctrodo utilizados em uma célula electroquímica são o de referência, o de trabalho e o auxiliar (ou contra-eléctrodo). Ao longo das próximas secções falar-se-á um pouco acerca de cada um destes.

2.1.1.1. Eléctrodos de referência

O eléctrodo de referência é um eléctrodo cujo potencial é conhecido e é utilizado como referência, para controlo e medição de potenciais, numa célula electroquímica. A estabilidade do potencial deste eléctrodo deve-se a utilização de um sistema *redox* tamponado ou saturado, em que a concentração dos compostos ou elementos envolvidos é constante [61]. Existem três eléctrodos de referência mais utilizados: SHE (eléctrodo padrão de hidrogénio, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*), SCE (eléctrodo saturado de calomelanos, do inglês *Saturated Calomel Electrode)* e Ag/AgCl.

Eléctrodo Padrão de Hidrogénio (SHE)

O eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) (Figura 23), este é o utilizado como referência para todos os eléctrodos (inclusive os demais eléctrodos de referência), na medida que o valor do seu potencial é considerado zero. É composto por uma solução 1M de H^+ (aq) e por uma placa de platina (inerte) que se encontra ligado a um fio condutor, composto pelo mesmo material, e por H_2 (g), que tem fugacidade igual a 1 na solução [62].

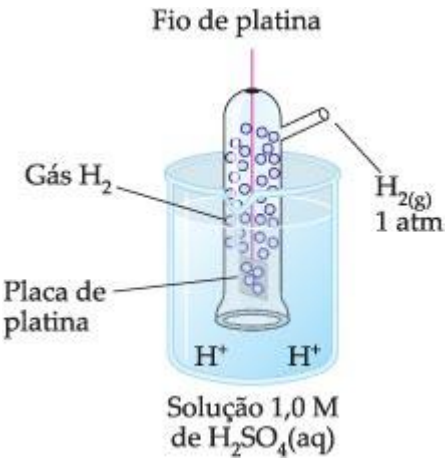

Figura 23 – Esquema de um eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) [59,60]**.**

O seu funcionamento baseia-se numa descarga eléctrica que provoca a transição dos electrões da Pt para o nível mais alto disponível. De seguida, os catiões e H^+ e H_3O^+ (formados pela combinação de H^+ com H_2O) ficam adsorvidos à superfície do metal devido à diferença de cargas, propiciando a ocorrência da reacção referida na Eq. 12 e originando hidrogénio gasoso. Desta forma, o funcionamento deste eléctrodo exige alimentação constante de H_2, tornando-o menos prático para a sua utilização, o que leva a que muitos cientistas optem por outras referências [62].

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad \textbf{(12)}$$

Eléctrodo Saturado de Calomelanos (SCE)

O eléctrodo saturado de calomelanos (Figura 24a) é composto por Hg_2Cl_2 (vulgarmente chamado de calomelano) submerso em Hg, geralmente formando uma pasta. Estes componentes encontram-se rodeados por uma solução saturada de KCl, de tal forma que existe contacto entre estes (por exemplo, através de um vidro poroso), e um fio de Pt (inerte) é utilizado de forma a estabelecer a conexão com o circuito externo [63].

A reacção, que ocorre após uma descarga eléctrica sobre o fio de Pt, é dada através da Eq. 13. O potencial redox padrão desta reacção é $E^0 = 0{,}244$ V (recorde-se que este valor é referenciado face ao SHE) [63].

$$\tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Cl^-\ (sat) \qquad \textbf{(13)}$$

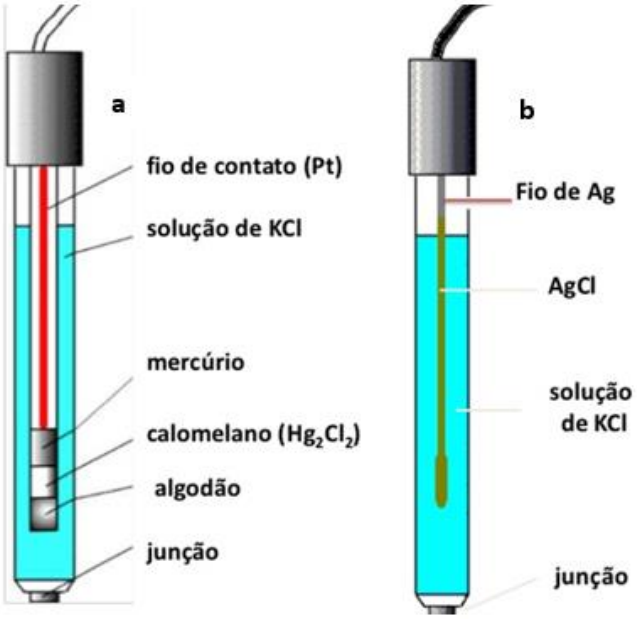

Figura 24 – Esquema de um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) (a) e de um eléctrodo Ag/AgCl (b) [64,65]**.**

Eléctrodo de Prata/Cloreto de prata (Ag/AgCl)

Este eléctrodo de referência, representado na Figura 24b, é composto por um fio de prata revestido por uma camada de cloreto de prata, que se encontra imerso numa solução saturada de KCl [56]. A reacção representativa deste eléctrodo, que ocorre mediante descarga eléctrica sob o fio de prata, é dada pela Eq. 14 [63].

$$AgCl\ (s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(sat) \qquad \textbf{(14)}$$

O valor do teu potencial redox é de $E^0 = 0{,}197$ V [56,63].

2.1.1.2. Eléctrodo auxiliar (contra-eléctrodo)

O contra-eléctrodo ou eléctrodo auxiliar é o eléctrodo utilizado para fechar o circuito da célula electroquímica (através da promoção da transferência de electrões entre este e o eléctrodo de trabalho). O material utilizado neste eléctrodo é um material inerte (Pt, Au, grafite), de forma que este não participe na reacção química. A sua área é muito superior que a do eléctrodo de trabalho, para que não seja um limitante do processo electroquímico em estudo [61]. Um dos eléctrodos auxiliares mais comuns é a Pt, normalmente sob a forma de uma rede.

2.1.1.3. Eléctrodo de trabalho

É no eléctrodo de trabalho em que as reacções de interesse ocorrem. Pode ser feito dos mais diversos materiais, sendo bastante comum a utilização de eléctrodos de trabalho de metais puros, como Pt, Au, Ag, Ni, ou mesmo de ligas metálicas, como o aço inox. Também é comum a combinação de dois ou mais materiais para a confecção deste eléctrodo, que varia tanto de área como de forma a depender da sua aplicação [61].

2.1.2. Potencial de abandono (OCP)

O potencial de abandono, conhecido pela sigla inglesa OCP (*Open Circuit Potential*) é o potencial do eléctrodo de trabalho, medido em relação ao eléctrodo de referência, quando a corrente que flui entre ambos é igual a zero (nenhum potencial é aplicado) [66]. Através da medição do OCP é possível medir a razão entre a espécie oxidada e reduzida de uma reacção conhecida (por exemplo Eq. 15, em que a espécie O é reduzida a R através de uma reacção com potencial redox padrão igual a E^0). Para tal, recorre-se à equação de Nernst (Eq. 16), em que R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, n o número de electrões trocados e F a constante de Faraday [67].

$$O + ne^- \rightleftharpoons R \tag{15}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{[R]}{[O]} \tag{16}$$

2.1.3. Potenciostato/ galvanostato

O potenciostato é um aparelho que tem a função de controlar e manter a diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o de referência face a um valor pré-estabelecido (*set-point*) [56], enquanto um galvanostato funciona como um sistema de controlo de fluxo de cargas eléctricas (corrente eléctrica) [68]. Por norma estes aparelhos encontram-se acoplados aos respectivos aparelhos de medição, potenciómetro, cuja função é medir o potencial de um dado eléctrodo face a uma referência, e galvanómetro, cuja função é a medição de correntes eléctricas.

Existem aparelhos que podem operar como potenciostatos ou galvanostatos, mediante a experiência que se deseja realizar, e aparelhos que desempenham exclusivamente apenas uma dessas funções. Da mesma forma, um aparelho vulgarmente utilizado que efectua a medição tanto de correntes como de potenciais (funcionando como potenciómetro e galvanómetro em simultâneo) é o multímetro, embora existam outros que desempenham exclusivamente apenas uma das funções.

2.2 Métodos electroquímicos

Existem diversos métodos, utilizados em electroquímica, para a análise de um dado sistema de interesse. No presente trabalho foram aplicados diversos métodos, nomeadamente voltametrias cíclica e linear (métodos de varrimento de potencial) cronoamperometria (método para estudo do sistema a um potencial constante) e cronopotenciometria (método para estudo do sistema a uma corrente constante).

Desta forma, nos próximos tópicos serão abordados os métodos utilizados, sendo dada uma breve descrição dos mesmos, assim como das equações utilizadas no tratamento de dados.

2.2.1. Voltametria

A voltametria é a técnica electroquímica mais utilizada para análises qualitativas de reacções electroquímicas, visto que permite uma rápida identificação dos potenciais de redução padrão (*redox*) dos processos envolvidos, da termodinâmica do processo e da cinética de transferência electrónica.

Na aplicação desta técnica varre-se uma dada gama de potenciais, aplicados sobre o eléctrodo de trabalho, durante um período de tempo (através do estabelecimento de uma velocidade de varrimento). Ao longo do ensaio, a corrente correspondente a cada um dos valores de potencial é registada – ou seja, é traçada uma curva i-E (corrente-potencial) [55,69].

Existem diversos tipos de voltametria, sendo as mais utilizadas as voltametrias de onda quadrada, de pulso diferencial, cíclica e linear [70]. No caso das voltametrias de onda quadrada e de pulso diferencial, estas são consideradas técnicas de pulso e não serão abordadas ao logo deste texto, na medida que não foram utilizadas no trabalho experimental desenvolvido.

Em relação à voltametria cíclica, CV (do inglês, *Cyclic Voltammetry*), esta consiste num varrimento cíclico de potenciais (com a forma $E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1$). Uma técnica semelhante a esta é a voltametria de varrimento linear ou LSV (do inglês, Linear Sweep Voltammetry), em que não há retorno ao valor de potencial inicial ($E_1 \rightarrow E_2$) [69,70]. Nas Figuras 25a e 25c é possível observar as curvas E-t (potencial-tempo) para cada uma destas técnicas.

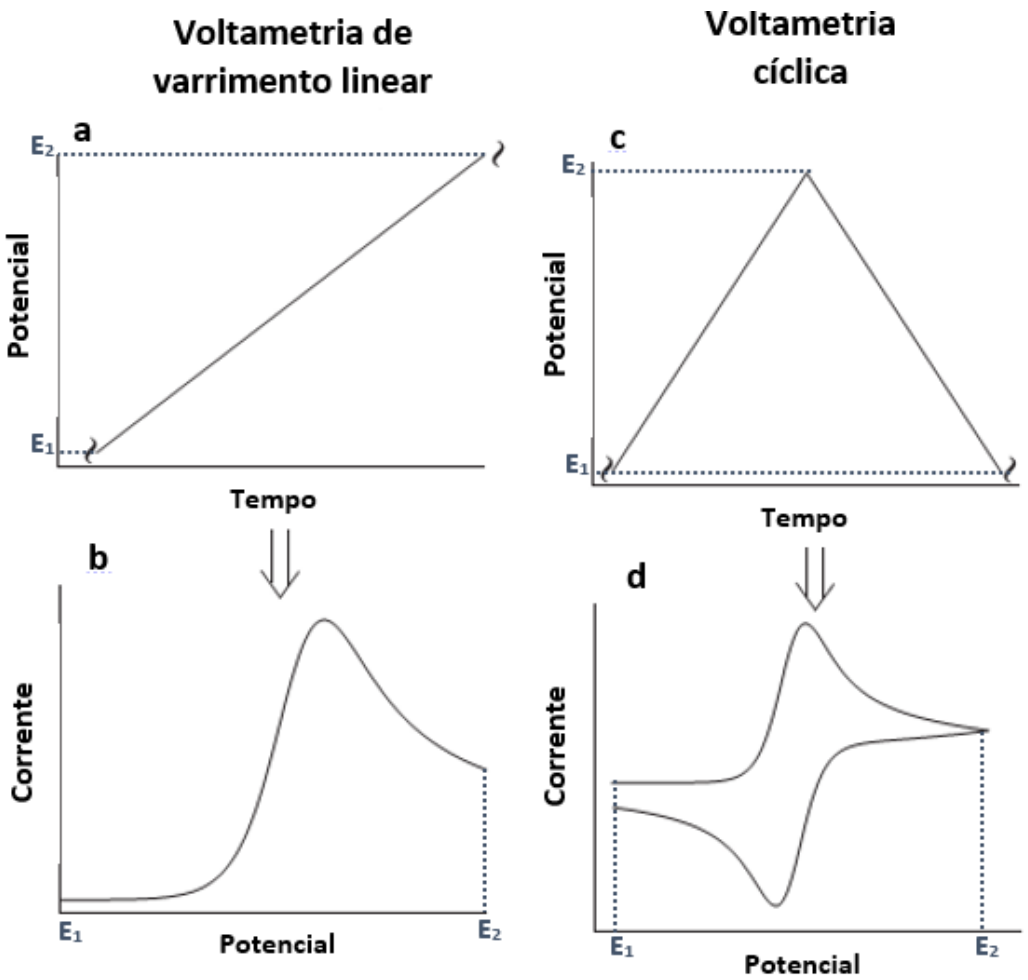

Figura 25 – Esquema representativo das curvas E-t para as voltametrias linear (a) e cíclica (c) e voltamogramas típicos de voltametria linear (b) e cíclica (d). Adaptado de [71]**.**

Nas Figuras 25b e 25d estão representados voltamogramas típicos de LSV e CV, respectivamente. Na curva correspondente à CV, é possível observar um pico de oxidação e um pico de redução (no

varrimento reverso – correspondente ao retorno para o potencial inicial, E_1), o que pode ser indicativo de que este sistema é reversível – este tipo de conclusão é melhor conseguido com a utilização desta técnica, na medida que em LSV não existe um varrimento reverso no mesmo ensaio.[55,69]

Os próximos tópicos abordarão com maior detalhe as suas aplicações a nível dos ensaios experimentais realizados.

2.2.1.1. Estudo da zona anódica por voltametria cíclica

Um estudo de voltametria cíclica passa pela realização de ensaios a diferentes velocidades de varrimento. Isto possibilita a classificação do tipo de sistema em reversível, irreversível ou *quasi*-reversível, mediante as variações que ocorram no voltamograma à medida que se altera a velocidade.

No caso das reacções reversíveis, a velocidade de transferência electrónica é superior à velocidade de transferência de massa, fazendo com que o potencial de pico seja independente da velocidade de varrimento, como se pode observar na Figura 26a. Nas reacções *quasi*-reversíveis a velocidade de transferência de massa é comparável à de transferência electrónica, sendo possível notar um ligeiro crescimento do potencial de pico a medida que a velocidade de varrimento aumenta. Por último, nas reacções irreversíveis a transferência de electrões é mais lenta que a transferência de massa, observando-se um evidente aumento do potencial de pico com o aumento da velocidade de varrimento (Figura 26b) [69]. No caso do presente trabalho, a voltametria cíclica é aplicada à zona anódica (zona de potenciais mais positivos), visto que é onde ocorrem os processos de oxidação de interesse. Como será visto mais adiante, foi possível concluir que o sistema em questão é irreversível.

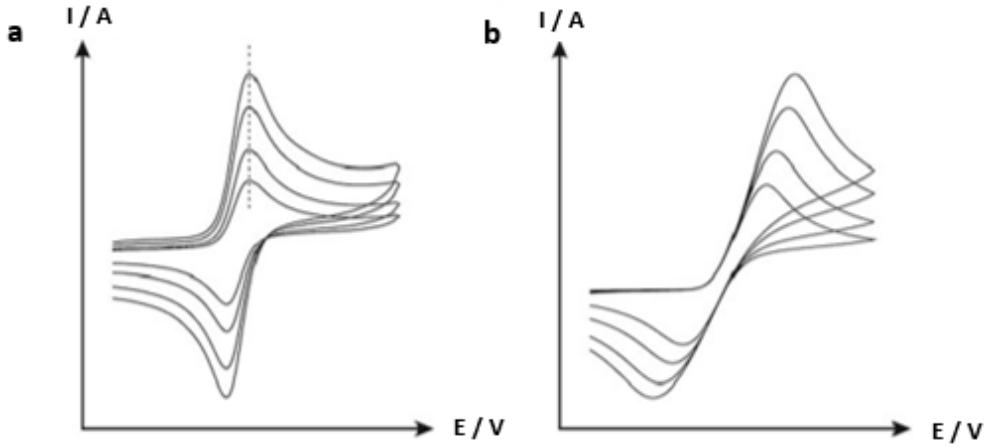

Figura 26 – Voltamogramas para diferentes velocidades de varrimento: (a) sistema reversível, (b) sistema irreversível (adaptado de [69]**).**

Um importante parâmetro em electroquímica é o coeficiente de transferência de carga, α, definido como a fracção do potencial despendido na reacção electroquímica [55]. Através da elaboração de uma regressão linear E_p (potencial de pico) *versus* ln ν (velocidade de varrimento), após a realização de um número de ensaios plausível, é possível a sua obtenção. Para tal, recorre-se à Eq. 17, específica para a oxidação em sistemas irreversíveis, em que E_p é o potencial de pico (V), E^0 é o potencial (que na prática corresponde ao OCP) (V), R é a constante dos gases perfeitos (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), T é a

temperatura (K), n_a é o número de electrões envolvidos no passo limitante (geralmente considerado 1), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), D é o coeficiente de difusão ($cm^2\ s^{-1}$), k_s é a constante de velocidade da reacção heterogénea e $\boldsymbol{\nu}$ é a velocidade de varrimento (V s^{-1}) [55,72].

$$E_p = E^0 + \left[\frac{RT}{(1-\alpha)n_aF}\right] \times \left\{0{,}78 + \ln\frac{D}{k_s} + \ln\left[\frac{(1-\alpha)n_aF\boldsymbol{\nu}}{RT}\right]\right\}^{1/2} \quad \textbf{(17)}$$

A Eq. 17 pode ainda ser simplificada, ficando sob a forma da Eq. 18. Este arranjo torna mais fácil a percepção de que α é retirado do declive.

$$E_p = \left[\frac{RT}{2(1-\alpha)n_aF}\right] \ln \boldsymbol{\nu} + b \quad \textbf{(18)}$$

Após a determinação de α, é possível obter o número de electrões trocados no passo de oxidação, n (ver reacção genérica, Eq. 15). Para este fim, recorre-se a uma regressão linear j_p (densidade de corrente do pico) *versus* $\nu^{1/2}$. A obtenção de n é conseguida utilizando-se a Eq. 19, em que C é a concentração da espécie reduzida (mol cm^3) e j_p é a densidade de corrente (A cm^{-2}), que consiste na razão entre a corrente de pico i_p, em A) e a área do eléctrodo (A, em cm^2) [55,72].

$$j_p = \frac{i}{A} = 2{,}99\times10^5[(1-\alpha)n_a]^{1/2}nC(D\nu)^{1/2} \quad \textbf{(19)}$$

Os parâmetros anteriormente referidos são de grande importância para a compreensão do mecanismo electroquímico envolvido na reacção, colaborando para a concepção ou confirmação de um mecanismo reaccional.

2.2.1.2. Estudo da HER e aplicação da equação de Tafel através de voltametria linear

No presente trabalho, a voltametria de varrimento linear é utilizada para o estudo da zona catódica (zona de potenciais mais negativos). É nesta zona onde se dão as possíveis reacções de redução, nomeadamente a HER.

Na análise cinética da HER é utilizada a Eq. 20, proposta por Tafel em 1905, que relaciona o *overpotential* ou sobretensão, η (dado em V), com o logaritmo da densidade de corrente, j. Esta equação deve ser aplicada na zona em que η atinge valores entre 100 a 300 mV [55].

$$\eta = |E^0 - E| = a + b\log(-j) \quad \textbf{(20)}$$

Nesta expressão, o declive (b) é dado pela Eq. 21.[55,73] Com este valor determina-se o coeficiente de transferência de carga (α) da HER.

$$b = \frac{2{,}3RT}{\alpha F} \quad \textbf{(21)}$$

Da ordenada na origem, a, que é dada pela Eq. 22 [55,73], é possível retirar-se o valor da densidade de corrente de troca, j_0 (A cm^{-2}). Este parâmetro pode ser definido como a densidade de corrente da reacção, tanto no sentido da redução como no sentido da oxidação, quando a mesma se encontra em equilíbrio, ou seja, quando as duas correntes se anulam [74].

$$a = \frac{2{,}3RT}{\alpha F}\log(-j_0) \quad \textbf{(22)}$$

A determinação destes parâmetros torna possível a comparação da HER em diferentes eléctrodos (ou em diferentes electrólitos, ao manter-se o mesmo eléctrodo de trabalho).

2.2.2. Cronoamperometria

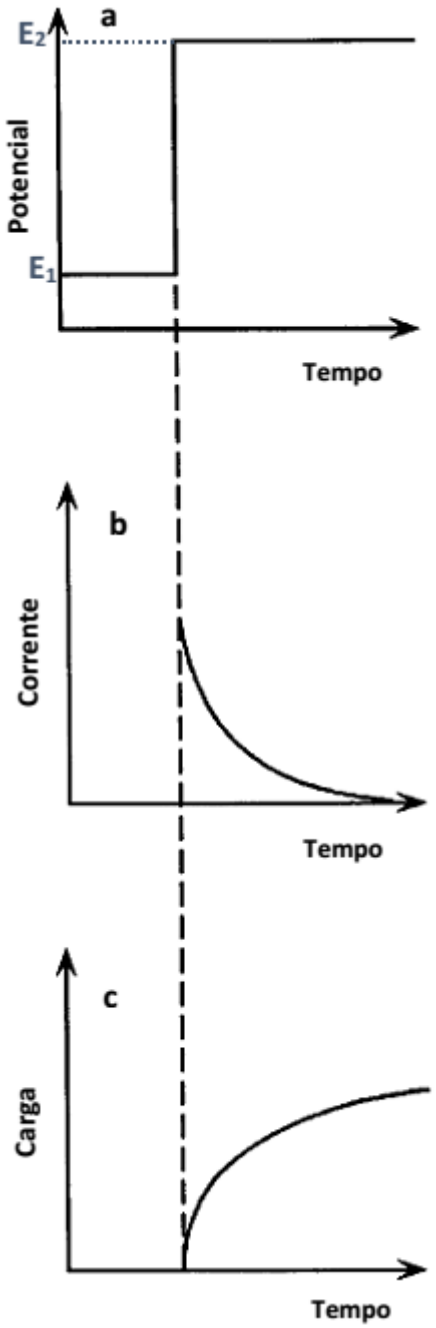

Figura 27 – (a) Curva E-t de uma técnica em degrau de potencial. (b) e (c) Curvas típicas de ensaios de cronoamperometria e cronocoloumetria, respectivamente. Adaptado de [75]**.**

Nos métodos voltamétricos, o potencial é varrido, ao longo de um dado tempo, entre potenciais seleccionados, registando-se a corrente. Em contraste, no caso de métodos que utilizam uma técnica em degrau (*potential-step methods*), o potencial do eléctrodo de trabalho muda instantaneamente do potencial inicial, E_1, para um valor estabelecido, E_2 (Figura 27a). Em cronoamperometria, o ensaio é realizado durante um dado tempo, t, sendo registada a curva corrente *versus* tempo (i-t), (Figura 27b) – geralmente o tempo utilizado é o suficiente para que ocorra estabilização da corrente. Existe outra técnica, designada por cronocoloumetria, em que é feito o registo da curva carga *versus* tempo (Figura 27c), mas que não será aqui abordada, visto que sai do âmbito deste trabalho [75].

Considere-se a equação redox dada pela Eq. 15, anteriormente referida. No início do ensaio de cronoamperometria, ao potencial E_1, apenas existe a espécie reduzida, R. Ao realizar-se a alteração do potencial para o valor E_2 ($E_2 > E_1$), as moléculas que se encontram suficientemente próximas do eléctrodo reagem, originando a espécie oxidada [55,56,75].

Na Figura 27b, a curva representa uma zona controlada por difusão, ou seja, em que a reacção ocorre mediante a chegada das moléculas à superfície do eléctrodo (se o tempo de ensaio fosse superior, seria observada com mais clareza a estabilização da curva). Nesta região é habitual aplicar-se a equação proposta por Cottrell, Eq. 23. Assim, é necessário, para cada ensaio realizado, traçar-se uma regressão linear j (densidade de corrente) *versus* $t^{-1/2}$, utilizando-se o valor do declive para a determinação do número de electrões trocados na reacção, n. Esta informação pode ser cruzada com os resultados obtidos por outras técnicas, nomeadamente CV, auxiliando na confirmação deste valor [55,76].

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \leftrightarrow j = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad \textbf{(23)}$$

A cronoamperometria é um excelente método para ser utilizado em complementaridade com outros, devendo ser utilizada de forma isolada apenas quando se sabe exactamente os processos existentes no sistema em estudo [76].

2.2.3. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica análoga à cronoamperometria. Neste tipo de experiência a corrente que flui na célula passa instantaneamente de zero para um valor finito. Isto leva a que seja fixada uma velocidade de reacção, uma vez que o fluxo electrónico é limitado pelo valor de corrente estabelecido. Ao longo do ensaio é efectuado o registo do potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo (curva E-t) [55]. Uma curva i-t, referente ao estímulo recebido pelo eléctrodo de trabalho em cronopotenciometria encontra-se na Figura 28a. Um cronopotenciograma (curva E-t) de resposta ao estímulo recebido encontra-se representados na Figura 28b.

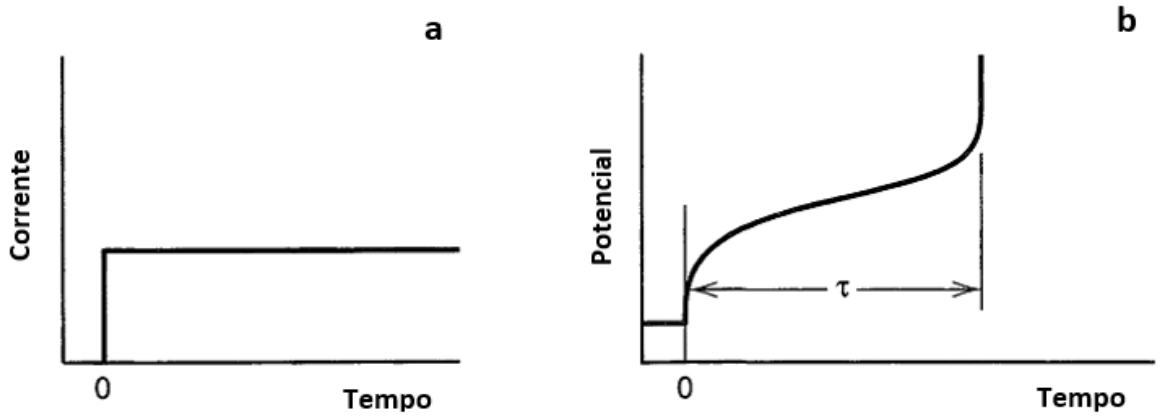

Figura 28 – (a) Curva i-t de um estímulo aplicado em cronopotenciometria. (b) Cronopotenciograma de resposta ao estímulo recebido. Adaptado de [55]**.**

O cronopotenciograma mostrado anteriormente mostra a reacção de um sistema cujas moléculas do electrólito estão a sofrer oxidação. No início, observa-se que o potencial cresce lentamente, fazendo com que a curva forme um patamar ligeiramente inclinado. Isto significa que uma ou mais espécies, que reagem na gama de potenciais delimitantes do patamar, estão a sofrer oxidação de forma a manter a corrente estipulada. O tempo em que este patamar prevalece é chamado de tempo de transição, τ. Ao longo de uma cronopotenciometria podem surgir diversos patamares. Os primeiros correspondem a espécies na vizinhança do eléctrodo que reagem a potenciais mais baixos, enquanto os últimos às que reagem a potenciais mais elevados [55,75].

Em 1901, Sand propôs uma equação, Eq. 24, que relaciona o tempo de transição com a corrente. Esta equação supõe que a corrente é mantida constante (caso da cronopotenciometria) e que o processo de electrólise é controlado por difusão [75].

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFAD^{1/2}C}{2i} = \frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2}C}{2j} \qquad \textbf{(24)}$$

A equação de Sand é aplicada recorrendo-se à uma regressão $\tau^{1/2}$ *versus* j^{-1}. Utiliza-se o declive para a determinação do número de electrões trocados na reacção ocorrente no patamar considerado, n [75].

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes e matéria-prima

3.1.1. Matéria-prima

As amostras de licor negro foram fornecidas pela empresa Portucel S.A. (Cacia, Portugal), empresa produtora de papel a partir de *Eucalyptus Globulus*, sendo armazenadas em recipientes de PVC e em local fresco e isento de luz de forma a serem conservadas.

Três amostras de licor negro foram facultadas: LNFraco1 (Licor Negro Fraco, enviada no primeiro lote) e LNFraco2 (Licor Negro Fraco, enviada no segundo lote), LNForte2 (Licor Negro Forte, enviada no segundo lote).

O electrólito utilizado ao longo dos ensaios electroquímicos (3.3.) foi o licor negro fraco proveniente do segundo lote (LNFraco2). A utilização de um lote único de licor teve como objectivo manter as experiências nas mesmas condições, variando-se apenas os eléctrodos de trabalho ou as técnicas utilizadas.

Em relação ao licor negro forte (LNForte2), refere-se que este não foi utilizado nos ensaios electroquímicos. Isto deve-se ao facto de este ser proveniente de uma etapa avançada da evaporação, atribuindo-lhe uma viscosidade alta. Para além disto, é conveniente mencionar que a implementação de um processo electroquímico a nível industrial teria como objectivo a eliminação da etapa de evaporação e da caldeira de recuperação, algo que não seria conseguido com a utilização de um licor forte.

Para além disso, também foram utilizadas três amostras de lenhina distintas para fins de caracterização (3.4.): lenhina de electrólise (obtida através do procedimento que se encontra ponto 3.3.5.), lenhina Klason (obtida através do procedimento que se encontra no ponto 3.2.6) e lenhina liofilizada (facultada pela empresa Portucel S.A.).

3.1.2. Reagentes

Utilizou-se H_2SO_4 (98%) da marca Sigma-Aldrich.

3.2. Caracterização das amostras de licor negro

3.2.1. Teor de sólidos secos

O teor de sólidos secos é uma medida quantitativa da matéria isenta de água existente numa dada amostra.

3.2.1.1. Procedimento e equipamento

O procedimento experimental consistiu na pesagem de uma pequena porção de licor, numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220, seguida da sua colocação numa mufla da marca

Nabertherm, modelo LE 2/11/R6, à uma temperatura de 120 ºC (visto que os compostos orgânicos presentes não se degradam a esta temperatura), durante 3 h. Aguardou-se o arrefecimento das amostras e foram efectuadas as suas pesagens.

3.2.1.2. Resultados e discussão

O cálculo do teor de sólidos secos foi efectuado de acordo com a Eq. 25. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

$$\text{TSS (\%)} = \frac{\text{Massa seca}}{\text{Massa licor}} \times 100\% \quad \textbf{(25)}$$

Tabela 9 – Resultados obtidos na determinação do teor de sólidos secos das amostras de licor negro.

Amostra		Massa inicial (g)	Massa seca (g)	TSS (% m/m)	$TSS_{médio}$ (% m/m)
LNFraco1	A_1	2,5096	0,4691	18,7	18,9
	A_2	3,8605	0,7373	19,1	
LNFraco2	B_1	2,3392	0,3829	16,4	16,7
	B_2	3,1927	0,5410	16,9	
LNForte2	C_1	2,8993	1,3372	46,1	45,7
	C_2	2,4665	1,1177	45,3	

Os resultados estão concordantes com o TSS calculado pela empresa fornecedora. Observa-se uma ligeira diferença entre os valores obtidos para os dois lotes de licor fraco. Isto é esperado, uma vez que variações de pequenos parâmetros inerentes à própria madeira poderão afectar estes valores, mesmo quando as amostras tenham sido retiradas do mesmo ponto do evaporador.

A gama estipulada na referência [18] para licores negros proveniente do processo Kraft é 12% ≤ TSS_{fraco} ≤ 17%. Isto enquadra as amostras na gama, apesar do desvio de 1,9% observado na amostra LNFraco1.

Em relação ao LNForte2, este possui um valor que o classifica como licor negro intermédio, observando-se um desvio de 1,7%, de acordo com a gama estipulada pela mesma referência (38% ≤ $TSS_{intermédio}$ ≤ 44%) [18].

3.2.2. Teor de cinzas

A fracção inorgânica de um dado material faz parte da sua composição. Esta pode ser estrutural, quando está fisicamente ligada à sua estrutura, ou extraível, quando pode ser removida através de lavagem ou extracção. No presente trabalho foi realizada a determinação do teor total de inorgânicos, vulgarmente chamado de teor de cinzas, nas amostras de licor negro fornecidas. Este procedimento consiste em sujeitar o material desejado à uma temperatura suficientemente alta, de forma que haja

degradação total dos orgânicos presentes. A massa residual, determinada no fim da experiência, corresponde aos compostos inorgânicos [77].

3.2.2.1. Procedimento e equipamento

O procedimento foi realizado utilizando-se o licor tal como foi facultado pela empresa. Inicialmente as amostras, previamente pesadas, foram colocadas na mufla da marca Nabertherm, modelo LE 2/11/R6, a uma temperatura de 120 ºC, durante o período de 1 h, com o objectivo de remoção total da água e de outros compostos voláteis presentes. De seguida a temperatura foi aumentada sucessivamente para 300 ºC, 400 ºC e 600 ºC, ficando fixas nestes valores por 1 h, 1 h e 3 h, respectivamente. Esperou-se o arrefecimento das amostras e efectuou-se a sua pesagem, numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220.

3.2.2.2. Resultados e discussão

É vulgar este procedimento ser realizado utilizando-se amostras isentas de água. Assim, o teor de cinzas foi determinado em base húmida, de acordo com a Eq. 26, e em base seca, de acordo com a Eq. 27, em que foi utilizada a massa inicial de sólidos secos (considerando-se para este fim o TSS). Os resultados encontram-se na Tabela 10.

$$\text{Teor de cinzas}_{\text{base húmida}}(\%) = \frac{\text{Massa}_{\text{cinzas}}}{\text{Massa}_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad \textbf{(26)}$$

$$\text{Teor de cinzas}_{\text{base seca}}(\%) = \frac{\text{Massa}_{\text{cinzas}}}{\text{Massa}_{\text{inicial}} \times \text{TSS}} \times 100\% \quad \textbf{(27)}$$

Tabela 10 – Resultados obtidos para o teor de cinzas das amostras de licor negro.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Teor de cinzas (base húmida) (% m/m)	Teor de cinzas (base seca) (% m/m)
LNFraco1	2,2599	0,1996	8,8	52,0
LNFraco2	2,3173	0,1819	7,8	50,0
LNForte2	2,6368	0,5272	20,0	49,5

Os teores de compostos orgânicos e inorgânicos existentes no licor negro variam consideravelmente de acordo com a espécie de árvore e com o tipo de processo utilizado. Entretanto, os teores de cinzas (base seca) das amostras utilizadas encontram-se de acordo com os valores obtidos para licores negros de Kraft da referência [53] (41,37%, 52,84%).

É interessante perceber-se que o teor de cinzas em base seca pouco varia entre os diferentes tipos de licor. Isto comprova o facto de estes distinguirem-se apenas através dos seus conteúdos em água.

3.2.3. pH

Em qualquer estudo de electroquímica é de extrema importância a determinação do pH do electrólito que se está utilizar, na medida que determinados eléctrodos podem funcionar melhor ou pior consoante o meio seja ácido ou básico.

3.2.3.1. Procedimento e equipamento

O procedimento consistiu na determinação do pH de amostras dos diferentes lotes de licor negro, à 25 ºC, utilizando-se um medidor de pH da marca HANNA instruments, modelo HANNA pH20.

3.2.3.2. Resultados e discussão

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – pH das três amostras de licor negro, a 25 ºC.

Amostra	pH
LNFraco1	12,4
LNFraco2	12,4
LNForte2	12,6

Visto que o processo Kraft se dá a um pH que varia entre 11 e 14, observa-se que os valores obtidos estão concordantes [12]. Na literatura foram encontrados valores que vêm a confirmar esta informação (amostras com pH entre 11,1 e 13,4) [53,54].

3.2.4. Condutividade

A condutividade é uma propriedade que deve ser tida em conta nos electrólitos que serão submetidos a estudos electroquímicos. Isto deve-se ao facto de as reacções *redox* ocorrerem na interface existente entre o eléctrodo e o electrólito e, dado o facto de estarem envolvidas duas fases (uma sólida, composta pelo eléctrodo e uma líquida, composta pelo electrólito), o contacto entre as mesmas deve ser promovido com a devida eficácia, de forma que as correntes eléctricas possam ser eficientemente transmitidas.

3.2.4.1. Procedimento e equipamento

O procedimento deu-se à temperatura de 25 ºC. Tendo em conta a elevada condutividade apresentada pelas amostras, impossibilitando a leitura pelo aparelho (condutivímetro da marca HANNA instruments, modelo HI8733), foi realizada uma diluição 1:11, em água millipore, antes de ser realizada a medição.

3.2.4.2. Resultados e discussão

As condutividades lidas foram devidamente calculadas tendo em conta a água adicionada, de acordo com a Eq. 28, em que $\sigma_{água}$ = 0,2 mS cm^{-1} [78]. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12.

$$\sigma_{amostra} = \frac{11 \times \sigma_{mistura} - 10\sigma_{água}}{11} \quad \textbf{(28)}$$

Tabela 12 – Condutividade obtida para as amostras de licor negro.

Amostra	$\sigma_{solução\ diluída}$ (mS cm^{-1})	$\sigma_{amostra}$ (mS cm^{-1})
LNFraco1	48,7	535,7
LNFraco2	41,8	459,8
LNForte2	98,7	1085,7

3.2.5. Teor em humidade, carbono, hidrogénio, azoto e enxofre

3.2.5.1. Procedimento e equipamento

A análise das amostras de LNFraco1 e LNFraco2[1] foi realizada num laboratório externo (laboratório de qualidade do Outão, Secil), devidamente creditado. O teor de humidade foi determinado de acordo com a norma ITL046804. A determinação do carbono, hidrogénio e azoto foi realizada de acordo com a norma EN15104:2011. Por fim, o enxofre foi determinado de acordo com a norma EN15289:2011.

3.2.5.2. Resultados e discussão

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Análise dos licores LNFraco1 e LNFraco2.

Teor (base húmida) (% m/m)	LNFraco1	LNFraco2
Água (Karl Fischer)	86	88
C	< 5,97	< 6,17
H	9,385	9,540
N	< 0,77	< 0,80
S	0,60	0,61

Os teores em água de ambos os licores estão de acordo com os obtidos através do procedimento 3.2.1. (teor de sólidos secos), ficando dentro da gama de erro experimental (±5 %).

3.2.6. Lenhina Klason

A lenhina Klason, ou lenhina insolúvel em ácido, corresponde à fracção deste composto existente numa dada amostra que precipita após acidificação do meio.

[1] Esta caracterização foi realizada utilizando-se apenas os dois lotes de licor fraco. LNFraco2 foi utilizado devido ao facto de ter sido o único utilizado nos ensaios electroquímicos. LNFraco1 também foi caracterizado, com objectivo de se poder efectuar uma comparação.

3.2.6.1. Procedimento e equipamento

O procedimento foi realizado utilizando os sólidos secos da amostra de LNFraco2[2], obtidos de acordo com o descrito no ponto 3.2.1. Uma pequena porção de sólido foi pesada, numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220, adicionando-se de seguida 1,0 mL de H_2SO_4 (72%) e 28,0 mL de água para cada 100 mg de amostra. O conteúdo foi aquecido até uma temperatura de 80 ºC, com auxílio de uma placa de aquecimento da marca JOANLAB, modelo SH-2, sendo agitado durante este processo, de forma a manter a solução uniforme e facilitar a dissolução do sólido. Para este fim, utilizou-se uma placa de agitação da marca IKA, modelo 3907500. De seguida a mistura foi filtrada a vácuo (criado com auxílio de uma bomba de vácuo da marca Heidolph, modelo FT200), ainda a quente, utilizando-se para este efeito um filtro de papel previamente pesado. O filtrado foi colocado a parte. O sólido recolhido no filtro foi lavado com água quente até estar isento de ácido (a verificação foi feita utilizando-se papel indicador de pH para verificar a neutralidade da água de lavagem). O resíduo foi colocado em estufa, a uma temperatura de 105 ºC, por tempo suficiente para que a massa estabilizasse (cerca de 24 h).[79]

3.2.6.2. Resultados e discussão

Na Tabela 14 encontram-se os resultados obtidos para o teor em lenhina de Klason dos sólidos secos nas amostras de LNFraco2.

Tabela 14 – Lenhina Klason presente nos sólidos secos das amostras de licor negro.

Tipo de Amostra	Designação da Amostra	Massa sólido inicial (g)	Massa lenhina Klason (g)	% Lenhina Klason nos sólidos
	C	0,5150	0,0853	16,6
LFraco2	**D**	0,4307	0,0626	14,5
			Média	15,6

De acordo com a referência [33], o valor obtido para o teor de lenhina Klason nos sólidos secos de um licor negro, proveniente de *Eucalyptus Globulus*, com um valor de TSS = 44,8%, foi de 31%. Os valores obtidos encontram-se abaixo do estabelecido. Este facto pode não só ser atribuído ao facto deste autor ter utilizado um procedimento distinto, com utilização de autoclave, como também às diferenças existentes entre o licor utilizado, que pode ser proveniente de um processo Kraft com diferenças consideráveis na secção de evaporação múltiplo-efeito [33].

3.2.7. Lenhina total (através de termogravimetria)

A termogravimetria é uma análise instrumental que mede a variação da massa de uma dada amostra em função temperatura [80]. Desta forma, tendo-se conhecimento da temperatura (ou gama de

[2] Esta caracterização foi realizada utilizando-se apenas este lote, uma vez que foi o único utilizado nos ensaios electroquímicos.

temperaturas) de degradação de um dado componente (lenhina, neste caso), é possível determinar a sua fracção mássica.

3.2.7.1. Procedimento e equipamento

Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera inerte (presença de N_2). Consistiu na pesagem de 10,9 mg dos sólidos secos da amostra de LNFraco2[3] (numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220), que foi colocada em um compartimento de platina, especialmente destinado para este tipo de análise. De seguida inseriu-se a amostra na balança termogravimétrica (Netzsch, modelo STA 409 PC), onde o aquecimento deu-se a uma velocidade de 10 ºC/min, desde 30 ºC até 1200 ºC, utilizando-se para este fim uma fornalha, existente no interior do equipamento. O arrefecimento decorreu com auxílio do banho termostatizado da marca JULABO, modelo 5. O *software* NETZSCH Proteus Thermal Analysis foi utilizado para visualização e controlo dos ensaios experimentais.

3.2.7.2. Resultados e discussão

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 29.

O processo de degradação da lenhina proveniente de *Eucalyptus Globulus* ocorre maioritariamente a 400 ºC [81]. Assim, e tendo em conta os resultados obtidos por termogravimetria, calculou-se que cerca de 29% dos sólidos secos do LNFraco2 correspondiam a este polímero.

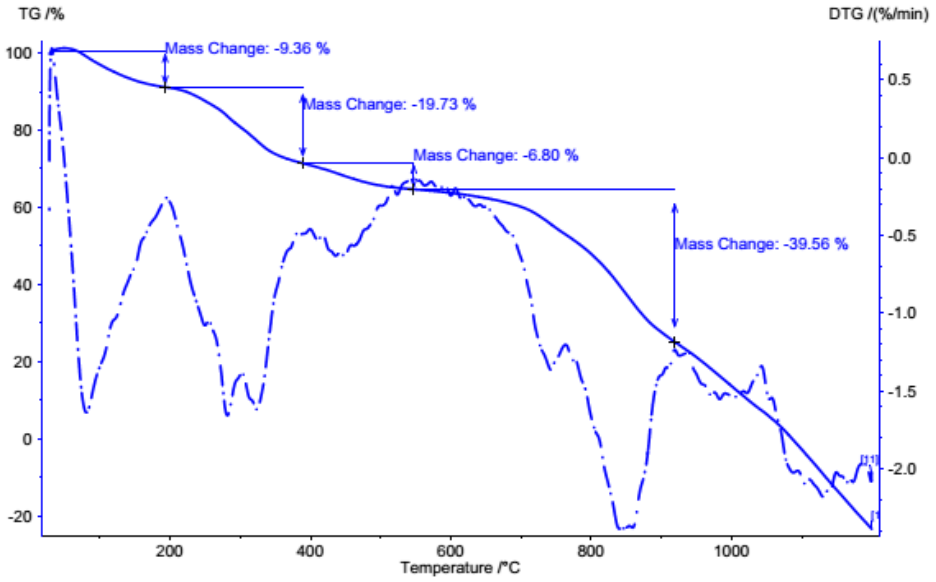

Figura 29 – Resultados obtidos na termogravimetria da amostra de LNFraco2.

3.3. Ensaios electroquímicos

O estudo da zona anódica tem como objectivo a análise de processos oxidativos. No caso do presente trabalho, o processo oxidativo da lenhina é o de interesse, e foi estudado ao longo das secções 3.3.1., 3.3.3. e 3.3.4.

[3] Esta caracterização foi realizada utilizando-se apenas este lote, uma vez que foi o único utilizado nos ensaios electroquímicos.

O estudo da zona catódica, por sua vez, focou-se na reacção de evolução do hidrogénio (HER), abordada na secção 3.3.2.

3.3.1. Estudo da zona anódica por voltametria cíclica

3.3.1.1. Procedimento e equipamento

Os ensaios de voltametria cíclica (CV) foram realizados numa célula de vidro de 125 mL, banhada com água proveniente de um banho termostatizado da marca P Selecta, modelo Termotronic. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research/EG&G, modelo 273A, controlado pelo *software* PowerSuite. Foi utilizada uma rede de platina (A = 50 cm^2) como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) da marca Metrohm, modelo 60701100, como referência. Utilizaram-se três tipos de eléctrodos de trabalho distintos, um eléctrodo de platina da marca Metrohm, modelo 60305100 (Pt, A = 1 cm^2), um eléctrodo de níquel (Ni, A = 0,79 cm^2) e um eléctrodo de aço inox AISI 304 (A = 8 cm^2). Para cada um dos eléctrodos, foram realizados ensaios às temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ºC. À 25 ºC, os ensaios foram realizados às seguintes velocidades de varrimento: 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 250, 500 e 1000 mVs^{-1}. A 35, 45 e 55 ºC os ensaios foram realizados a 5, 25, 50 e 1000 mV s^{-1}.

Para cada temperatura e antes do início das experiências, foi realizada um varrimento para uma janela de potencial mais alargada, à velocidade de 50 mV s^{-1}. Analisando-se este voltamograma, foi possível escolher de forma mais precisa a janela de potencial a utilizar nos ensaios, que deveria conter os picos correspondentes aos processos em estudo.

Entre cada um dos ensaios, o electrólito foi agitado com auxílio de uma placa de agitação magnética da marca Thermolyne, modelo Cimarec 2.

3.3.1.2. Resultados e discussão

<u>Eléctrodo de Platina</u>

Os voltamogramas completos, realizados a uma velocidade de 50 mV s^{-1} e numa janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V *vs.* SCE, para cada uma das temperaturas, encontram-se na Figura 30.

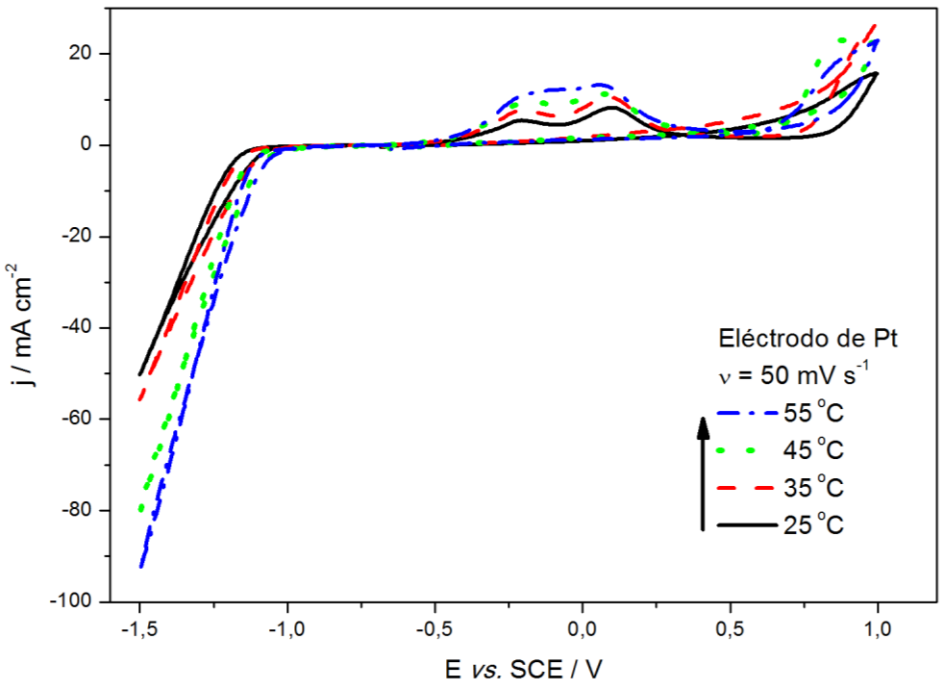

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos completos para a Pt, a 50 mV s^{-1} e em uma janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, entre 35 e 55 ºC.

Através da análise da figura, evidencia-se um processo de oxidação entre -0,4 e 0,3 V. Não obstante, é clara a presença de dois picos anódicos (P_1 e P_2, a potenciais de aproximadamente -0,24 V e 0,1 V, respectivamente) a todas as temperaturas, exceptuando a 55 ºC, em que a separação dos picos é menos evidente.

Um estudo semelhante foi realizado por outro autor (também com licor negro de eucalipto), utilizando-se um eléctrodo de trabalho de Pt e uma temperatura de 25 ºC. Neste artigo, através de voltametria linear (realizada entre -1 e 1,5 V), averiguou-se a existência de actividade anódica entre -0,2 e 0,2 V, observando-se a presença de apenas um pico a -0,1 V. Apesar de ser observada a existência de dois picos no presente trabalho, a densidade de corrente observada para o P_1, a 25 ºC, é semelhante ao valor referido por este autor, j ≈ 4 mA cm^{-2} [54]. Além disso, a inexistência de um pico no varrimento de retorno, que veio a ser confirmada nos ensaios seguintes, é indicativa de que os processos de transferência electrónica são lentos, logo, irreversíveis, facto que é concordante com os ensaios de voltametria cíclica da referência [54].

Após esta análise preliminar, foram realizados os ensaios a cada uma das temperaturas desejadas. Os resultados obtidos encontram-se nas Figura 31, podendo-se observar um aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varrimento em todos os casos.

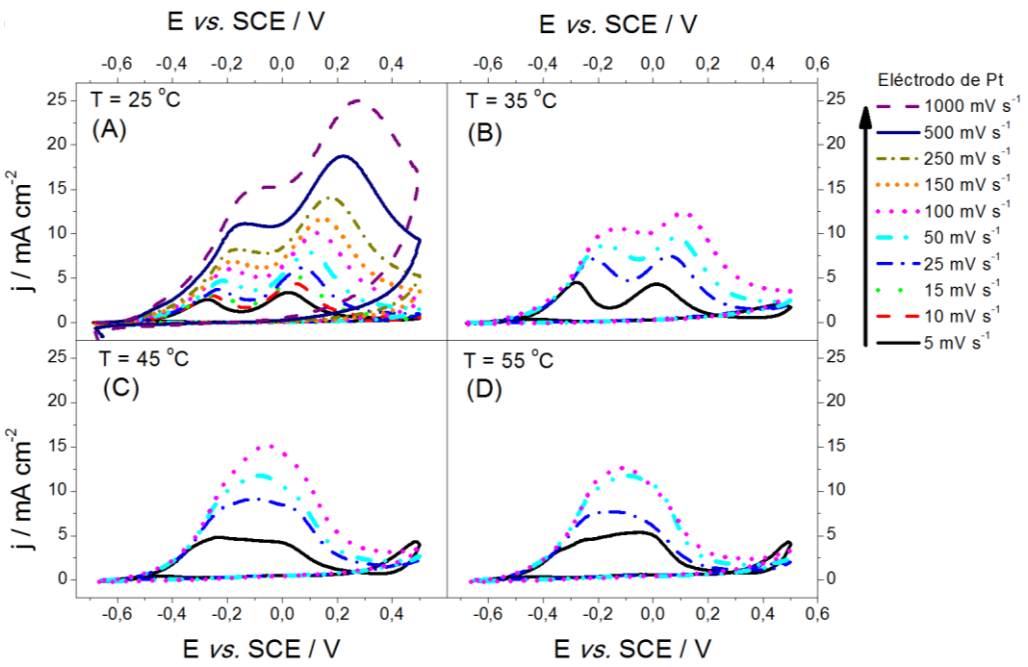

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos, utilizando o eléctrodo de trabalho de Pt, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC.

Nos ensaios realizados, principalmente às temperaturas de 25 e 35 ºC (Figuras 31A e 31B), é clara uma deslocação dos picos para a direita à medida que se aumenta a velocidade de varrimento, sendo conclusivo de que estes processos de oxidação são irreversíveis.

Tendo em conta os resultados observados a 25 ºC, é novamente possível fazer-se uma comparação com a referência [54]. Desta forma, apresenta-se na Figura 32 os dois voltamogramas do artigo citado, realizados a ν = 20 mV s^{-1} e 40 mV s^{-1}. No presente trabalho não foram utilizadas estas velocidades de varrimento, mas escolheu-se analisar ν = 25 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} para efeitos comparativos.

Na Figura 31A é observável que os picos P_1 e P_2 surgem a potenciais de -0,2 e 0,1 V, respectivamente. O pico P_1 apresenta densidades de corrente de 3,5 e 5 mA cm^{-2}, respectivamente para 25 e 50 mV s^{-1}, enquanto P_2 tem valores de 6 e 7,5 mA cm^{-2}. Todavia, no artigo de Ghatak [54], o único pico presente no voltamograma surge a cerca 0,05 V, apresentando valores de j = 4,1 mA cm^{-2} e 5,5 mA cm^{-2} para ν = 20 mV s^{-1} e 40 mV s^{-1}, respectivamente.

Aparentemente, em [54], os picos apresentados assemelham-se mais a P_1, em termos de densidade de corrente, embora surjam a potenciais claramente mais positivos. Apesar de tanto neste trabalho como em [54] serem utilizados licores negros de Kraft, refere-se que existem diferenças entre os mesmos, que se traduzem nas divergências observadas nos voltamogramas. Estas diferenças podem estar associadas ao facto de os licores terem origem em madeiras diferentes, bem como serem provenientes de processos de produção que têm parâmetros operacionais distintos – estes factores podem levar à formação de lenhinas com diferentes comprimentos e composições químicas, acarretando alterações no seu mecanismo de oxidação.

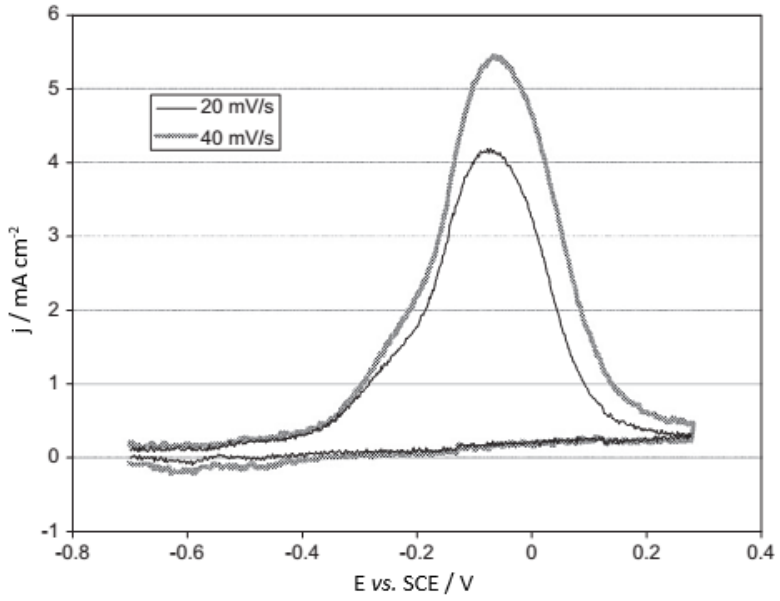

Figura 32 – Voltametria cíclica de licor negro de eucalipto. Os ensaios foram realizados a 25 ºC, numa janela de potencial entre o OCP e 0,3 V, às velocidades de varrimento de 20 e 40 mV s^{-1}.[54]

A 45 e 55 ºC (Figuras 31C e 31D) os voltamogramas mostram-se pouco definidos e apenas é possível a identificação de um único pico. Este facto pode estar relacionado com uma grande semelhança das densidades de corrente dos dois picos. De forma a esclarecer esta dúvida, foram realizados ensaios a 65 ºC, especificamente para este eléctrodo. Um gráfico comparativo entre todas as temperaturas estudadas, para uma velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1}, é apresentado de seguida.

Através da análise da Figura 33, é possível a percepção de que a ideia anteriormente exposta é fundamentada. Para além de ser observável o aumento da intensidade dos picos com o aumento da temperatura, é notório um crescimento mais acentuado de P_1 face a P_2. Assim, a 45 e 55 ºC, quando as densidades de corrente dos mesmos são semelhantes, o voltamograma apresenta um pico único. Com o aumento de temperatura, P_1 apresenta-se consideravelmente mais intenso, sendo possível a distinção dos dois picos.

Findada a análise dos voltamogramas, procedeu-se à obtenção dos parâmetros cinéticos para cada uma das temperaturas estudadas. Para este fim, recorreu-se a duas regressões lineares, correspondentes a E_p *vs.* ln ν e j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ – estas regressões foram traçadas para cada temperatura e para cada pico que se apresentava no voltamograma (dois, no caso de 25 e 35 ºC e um nos restantes casos). Nas Figuras 34 e 35 apresentam-se os gráficos obtidos.

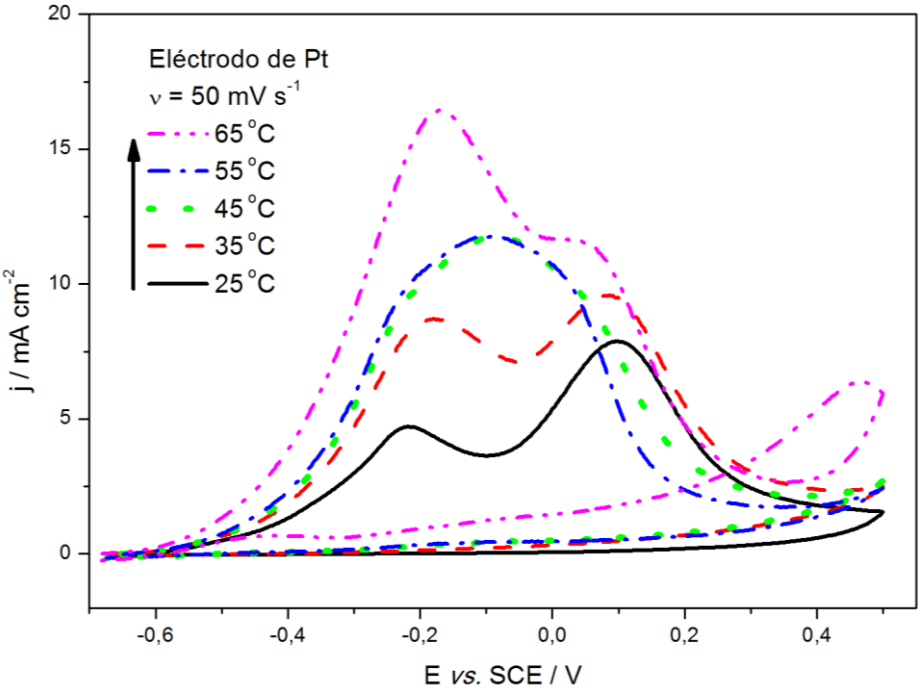

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45, 55, e 65 ºC, utilizando-se Pt.

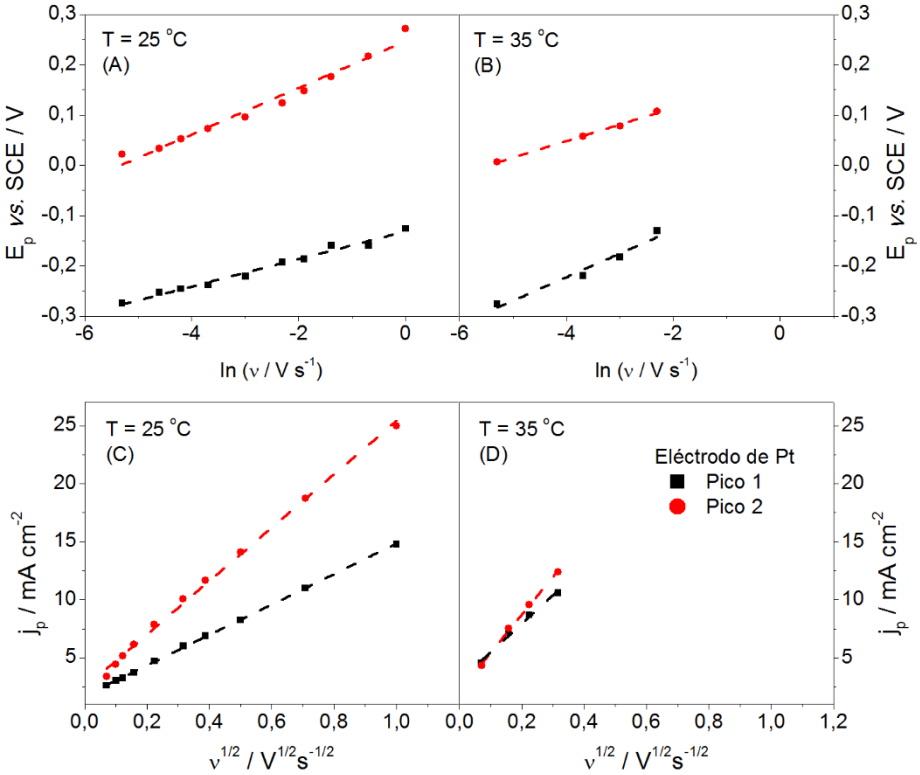

Figura 34 – E_p *vs.* ln ν para (A) 25 e (B) 35 ºC; j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para (C) 25 e (D) 35 ºC.

Analisando-se a Figura 34, em que estão representadas as regressões referentes às temperaturas de 25 e 35 ºC, pode-se chegar à conclusão de que existe um comportamento linear dos pontos, coerente com as equações utilizadas, que se reflecte nos valores altos de R^2 destas rectas (ver Anexo A e B).

O mesmo não se pode dizer para as temperaturas mais altas, 45 e 55 ºC (Figura 35), em que já é observado algum desvio dos pontos experimentais. Estes resultados podem ser justificados pela evaporação do licor, uma vez que, a partir dos 45 ºC, observou-se uma diminuição do volume de licor ao longo do ensaio. Esta evaporação está associada aos componentes voláteis presentes em solução. Estes, mesmo estando em quantidades minoritárias, levam à uma alteração da composição do electrólito ao longo do ensaio, levando aos desvios observados.

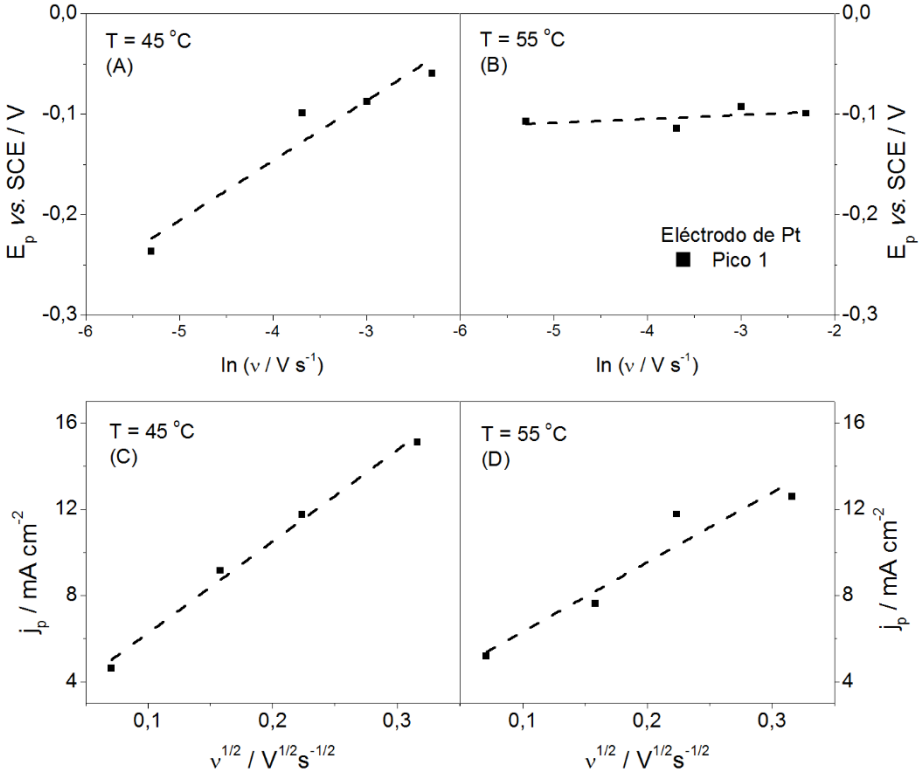

Figura 35 – E_p *vs.* ln ν para (A) 45 e (B) 55 ºC; j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para (C) 45 e (D) 55 ºC.

Utilizando-se a Eq. 18 e os declives referentes às regressões de potencial de pico, foi possível obter α para cada um dos casos mencionados. Os resultados encontram-se na Tabela 15, em que α_1 e α_2 correspondem ao parâmetro α obtido para o primeiro e segundo picos, respectivamente. No caso das temperaturas em que existe apenas um único pico, denominou-se este por P_1. Refere-se que não foi possível a obtenção de α a 55ºC, uma vez que os resultados experimentais mostraram-se incompatíveis para a aplicação da equação anteriormente mencionada. Os dados referentes à correlação E_p *vs.* ln ν encontram-se no Anexo A.

Tabela 15 – Parâmetro α obtido para 25, 35 e 45 ºC, para o eléctrodo de Pt.

	25 ºC	35 ºC	45 ºC
α_1 (P_1)	0,53	0,72	0,77
α_2 (P_2)	0,72	0,60	

Analisando-se a evolução de α_1 e α_2 para 25 e 35ºC, uma vez que para 45 ºC se observou a presença de um único pico, nota-se um aumento de α_1 e uma ligeira diminuição de α_2. O parâmetro α é uma medida quantitativa da extensão da reacção, indicando neste caso a fracção energética despendida para o processo de oxidação. Dito de outra forma, o coeficiente de transferência de carga indica a extensão do processo de oxidação face ao de redução. Assim, observa-se que existe um favorecimento do processo de oxidação do P_1 com o aumento de temperatura, enquanto o processo do P_2 é desfavorecido. Estes resultados estão de acordo com o aumento da intensidade do P_1 face ao P_2 com o aumento da temperatura (Figura 33).

Para além disso, o valor do coeficiente de transferência de carga calculado para 45ºC, $\alpha_1 = 0,77$, poderá ser referido como um valor intermédio entre $\alpha_{1,45ºC}$ e $\alpha_{2,45ºC}$, uma vez que a esta temperatura os picos aparentam estar sobrepostos.

De forma análoga, utilizou-se Eq. 19 para obter-se o número de electrões trocados nos processos de oxidação dos picos. Para este efeito, foram efectuados alguns cálculos para estimar-se o coeficiente de difusão (D) e a concentração (C) de lenhina no licor negro, que se encontram no Anexo C. Os resultados encontram-se na Tabela 16, em que n_1 e n_2 se referem ao número de electrões trocados em P_1 e P_2, respectivamente. Observou-se um crescimento mais acentuado de n_1 face a n_2, entre 25 e 35 ºC. Os dados referentes a correlação j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ encontram-se no Anexo B.

Tabela 16 – Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se Pt, 25, 35 e 45 ºC.

	25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**
n_1 (P_1)	2,2	4,7	4,7
n_2 (P_2)	5,0	5,2	

<u>Eléctrodo de Níquel</u>

Os voltamogramas completos para o eléctrodo de Ni, realizados em condições análogas ao eléctrodo de Pt, encontram-se na Figura 36.

Tal como no caso da Pt, observa-se um aumento da densidade de corrente tanto do lado anódico como do lado catódico. Para além disso, uma alteração no comportamento do sistema é observada no varrimento de retorno dos ensaios a temperaturas mais elevados. Entretanto, este último facto está directamente relacionado com a grande facilidade de oxidação do eléctrodo de Ni a temperaturas mais elevadas, não sendo atribuído ao electrólito.

Nestes voltamogramas evidencia-se actividade anódica na janela de potenciais de -0,5 a 0,4 V. É notória a existência de um ou mais processos oxidativos a, aproximadamente, -0,3 e 0,1 V, não sendo possível afirmar o número de picos existentes, pois não se encontram bem definidos. É conveniente salientar a forte oxidação do eléctrodo de Ni, que é especialmente observada a 55 ºC.

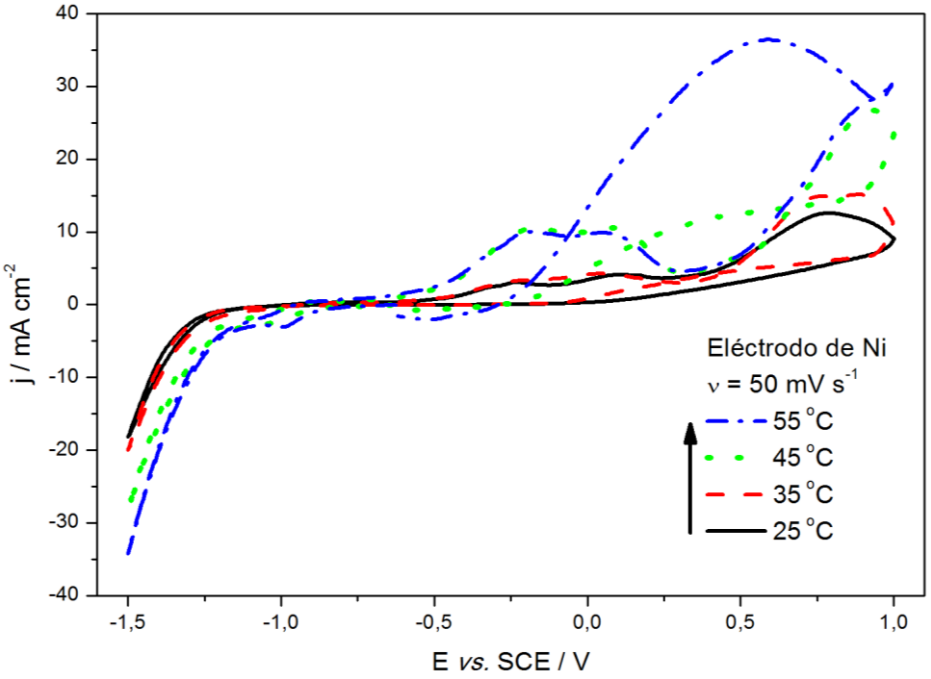

Figura 36 – Voltamogramas completos para o Ni, a 50 mV s^{-1} e numa janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, para cada temperatura.

Tal como no caso da Pt, foram realizados ensaios a diferentes velocidades de varrimento, para cada uma das temperaturas propostas. Os resultados encontram-se na Figura 37.

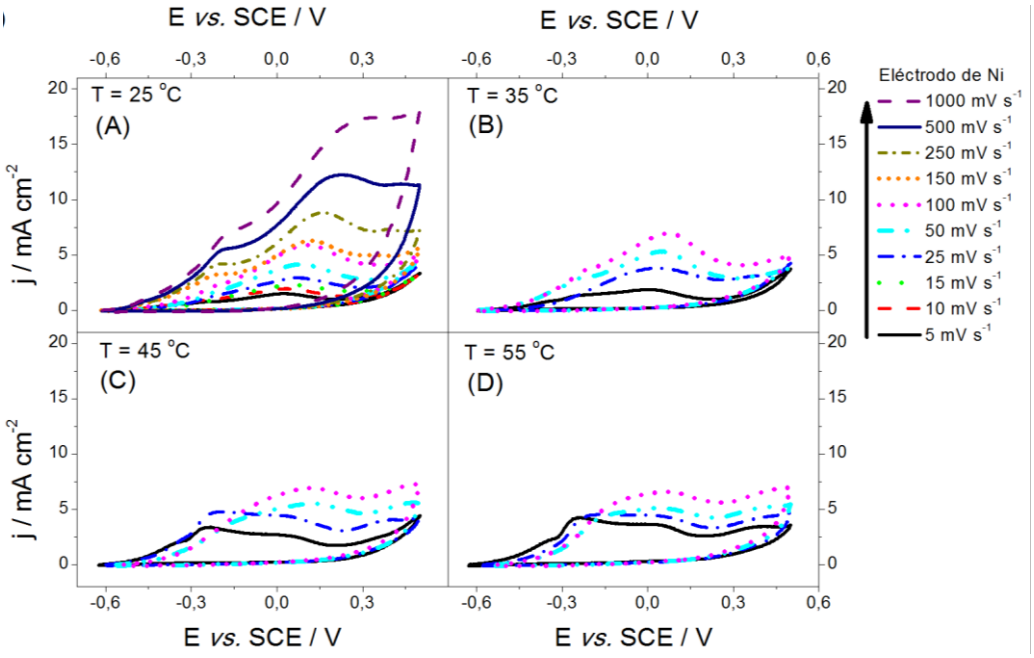

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos, utilizando-se o eléctrodo de trabalho de Ni, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC.

Através da Figura 37 é possível concluir que, para cada uma das temperaturas, ao aumentar-se a velocidade de varrimento existe um aumento da densidade de corrente. Também se percebe que, a velocidades de varrimento mais baixas (inferiores a 100 mV s^{-1}), se tem a presença de um único pico, enquanto que, a velocidades superiores, acusa-se a presença de um segundo pico, de pequena

dimensão, mais a esquerda, a potenciais à volta dos -0,27 V. Refere-se que este não foi considerado para fins de cálculo, uma vez que surgia apenas a velocidades de varrimento particulares – entretanto, a existência de um segundo processo oxidativo no Ni, menos relevante e a potenciais mais baixos, é aqui noticiada.

É conveniente salientar-se a diferença comportamental observada nos ensaios a 5 mV s^{-1}, principalmente para as temperaturas de 45 e 55 ºC, em que se tem uma má percepção do pico de oxidação. O efeito referido pode ser atribuído ao varrimento lento, que permite a chegada, por difusão, de outras moléculas à superfície do eléctrodo. Este tipo de comportamento não é de todo esperado, uma vez que numa experiência de voltametria cíclica se pretende que a concentração à superfície do eléctrodo não seja alterada por efeitos difusivos, ou seja, que o processo seja controlado por difusão.

Também foi estudado o efeito da temperatura neste sistema. Os resultados encontram-se na Figura 38.

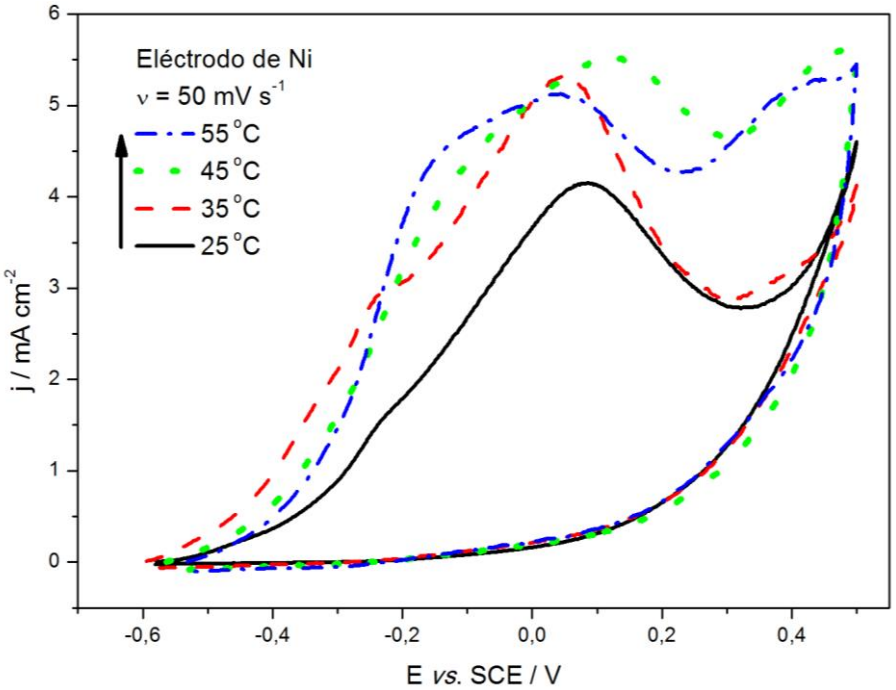

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se Ni.

É possível uma observação mais clara do aumento da densidade de corrente com o aumento da temperatura. A 55 ºC o pico mostra-se menos definido, o que pode ser atribuído, como já referido anteriormente, à evaporação de parte do licor, afectando o andamento do ensaio devido à alteração da composição.

Os parâmetros cinéticos foram retirados de forma análoga à utilizada com o eléctrodo de Pt. As regressões lineares encontram-se na Figura 39 e os parâmetros referentes a estas nos Anexos A e B, respectivamente para E_p *vs.* ln ν e j_p *vs.* $\nu^{1/2}$.

Na Figura 39A, observa-se uma tendência linear para 25 e 35 ºC, sendo observados desvios acentuados para as temperaturas mais elevadas. Os resultados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetro α obtido para as temperaturas estudadas, para o eléctrodo de Ni.

	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
α	0,73	0,39	0,90	0,86

Por análise da Tabela 17, observa-se que existe uma grande diminuição do parâmetro α a 35 ºC.

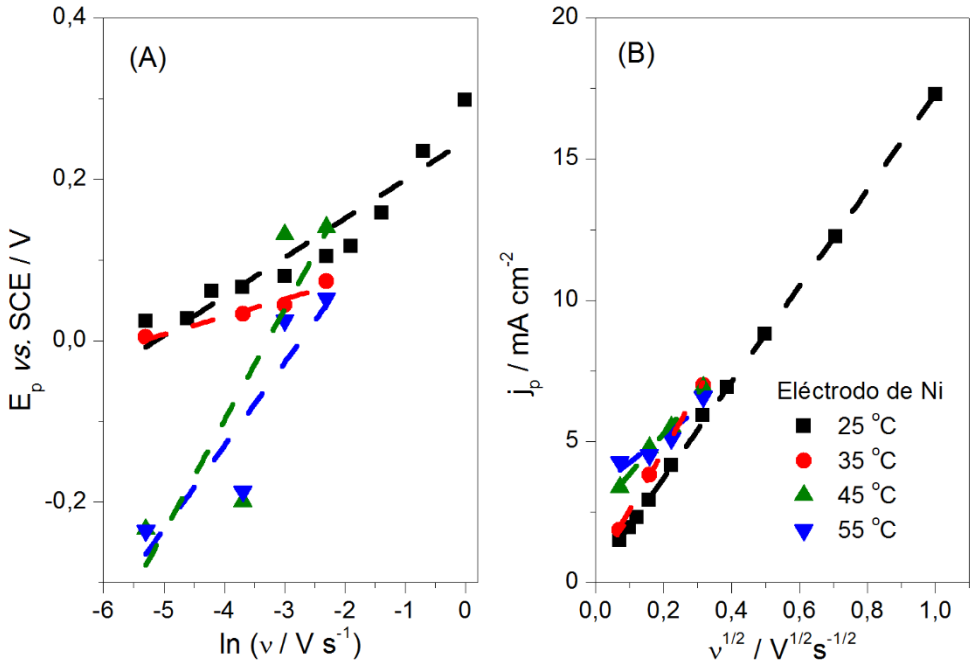

Figura 39 – (A) E_p *vs.* ln ν e (B) j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para as temperaturas em estudo.

Em relação à Figura 39B, observa-se uma tendência linear muito bem definida para todas as temperaturas, evidenciando a aplicabilidade da Eq. 19 para a determinação do número de electrões trocados. Os resultados encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se Ni, para cada uma das temperaturas em estudo.

	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
n	3,8	2,7	4,1	2,1

Não é observável um padrão de crescimento ou diminuição do número de electrões trocados com a temperatura, no entanto verifica-se que o valor de n varia entre 2 e 4.

Eléctrodo de Aço Inox AISI 304

Os voltamogramas completos para o eléctrodo de aço inox AISI 304 (AISI 304), realizados em condições análogas aos eléctrodos anteriores, encontram-se na Figura 40.

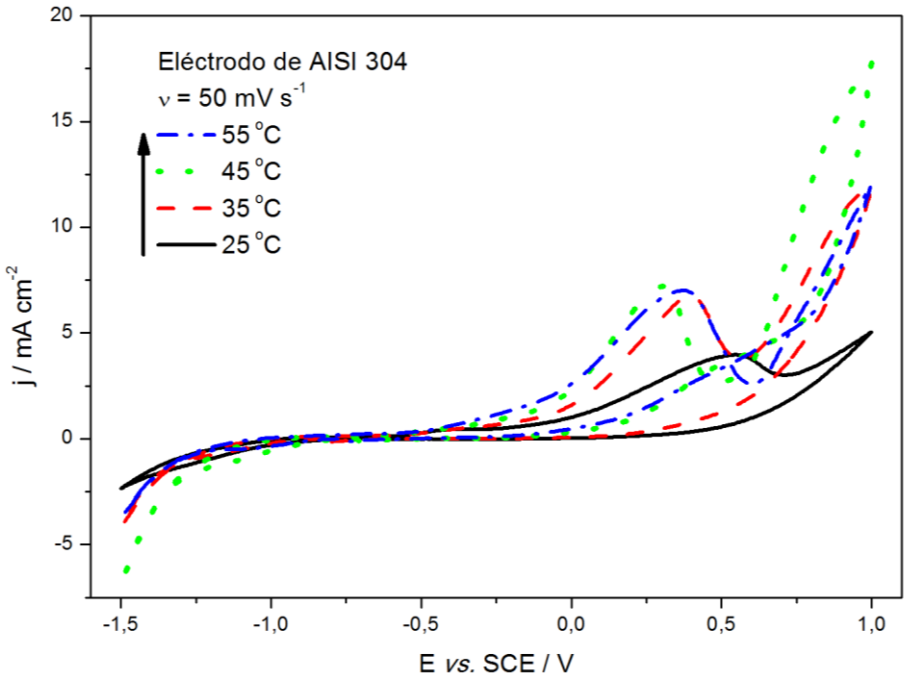

Figura 40 – Voltamogramas completos para o AISI 304, a 50 mV s^{-1} e numa janela de potencial entre -1,5 e 1,0 V, entre 35 e 55 ºC.

Observa-se actividade anódica entre -0,45 e 0,6 V. Em relação à presença de picos de oxidação, pode-se relatar a presença de apenas um pico em todos os ensaios, observando-se que este se encontra a 0,5, 0,3, 0,25 e 0,3 V para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ºC, respectivamente.

Foram realizados ensaios às diferentes velocidades de varrimento, para cada uma das temperaturas. Os resultados encontram-se na Figura 41, em que é possível notar-se um claro aumento de corrente com o aumento de ν, acompanhado de um desvio do pico para valores cada vez mais positivos.

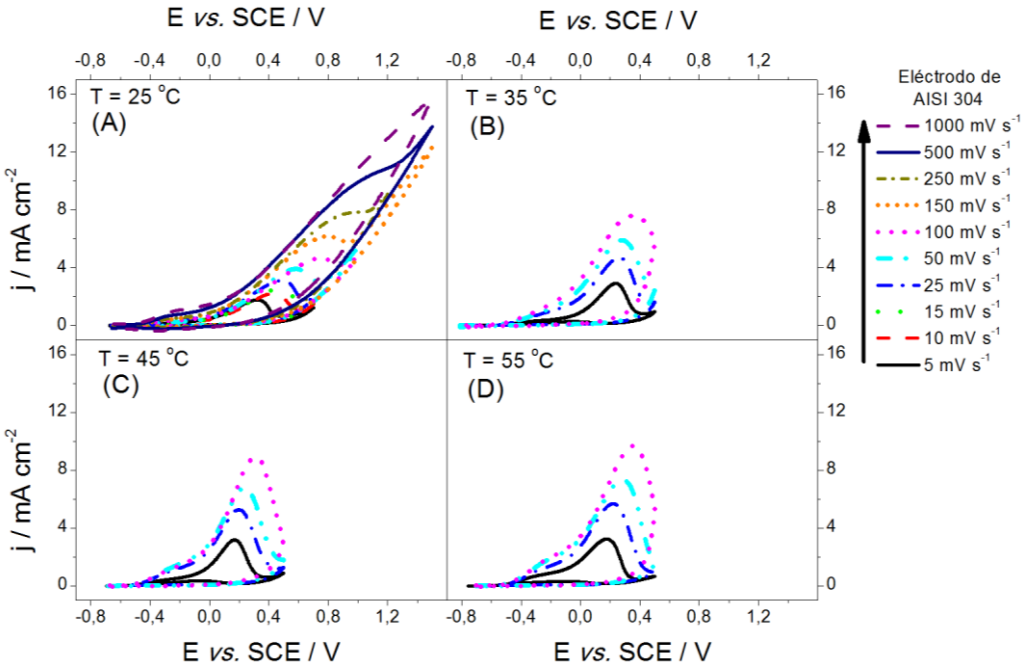

Figura 41 – Voltamogramas cíclicos, utilizando-se o eléctrodo de trabalho de AISI 304, para (A) 25 ºC, (B) 35 ºC, (C) 45 ºC e (D) 55 ºC.

Na Figura 41A, é possível perceber que a janela de potencial, inicialmente entre OCP e 0,5 V, foi alargada para valores mais positivos, com intuito de conseguir englobar o pico de oxidação, que atingia valores cada vez mais altos. Inclusive, a 1000 mV s^{-1}, mesmo realizando-se o varrimento até 1,4 V, não foi possível a visualização do pico, o que revela uma baixa cinética do processo oxidativo neste eléctrodo.

Tal como nos eléctrodos anteriores, também foi feita uma análise do efeito da temperatura. Assim, um gráfico comparativo encontra-se na Figura 42, em que foi utilizada a mesma velocidade de varrimento para temperaturas distintas.

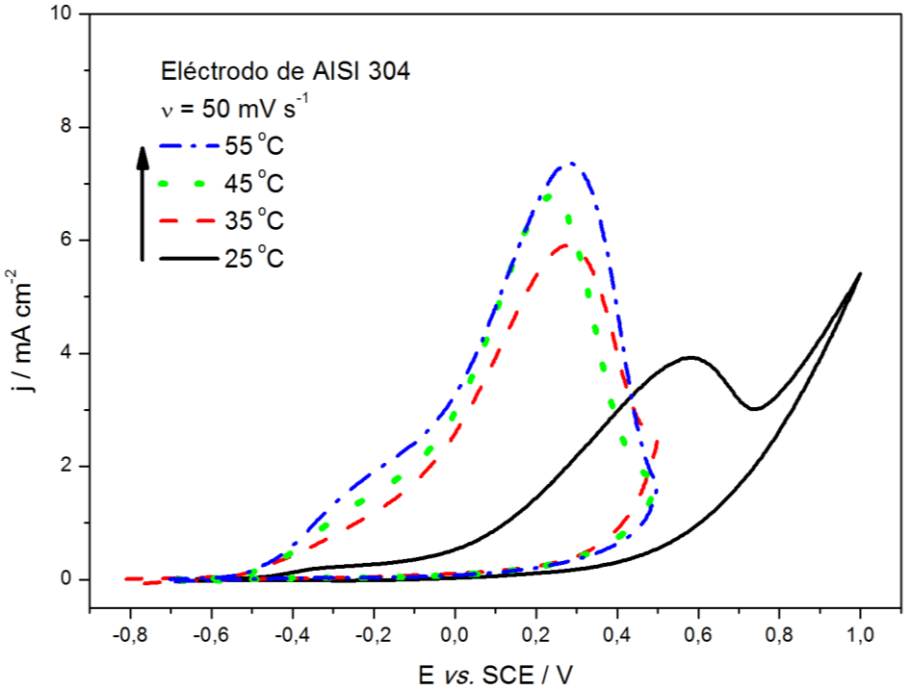

Figura 42 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se AISI 304.

Através da Figura 42 é possível observar-se um aumento de j com o aumento da temperatura. Para além disso, é notório o desvio do pico de oxidação para valores menos positivos, principalmente de 25 para 35 ºC. Isto é indicativo de um claro favorecimento do processo oxidativo a temperaturas mais elevadas, algo que não foi observado nem para a Pt nem para o Ni.

Os parâmetros cinéticos foram retirados de forma análoga aos eléctrodos anteriores. As regressões lineares encontram-se na Figura 43 e os parâmetros referentes a estas nos Anexos A e B, respectivamente para E_p *vs.* ln ν e j_p *vs.* $\nu^{1/2}$.

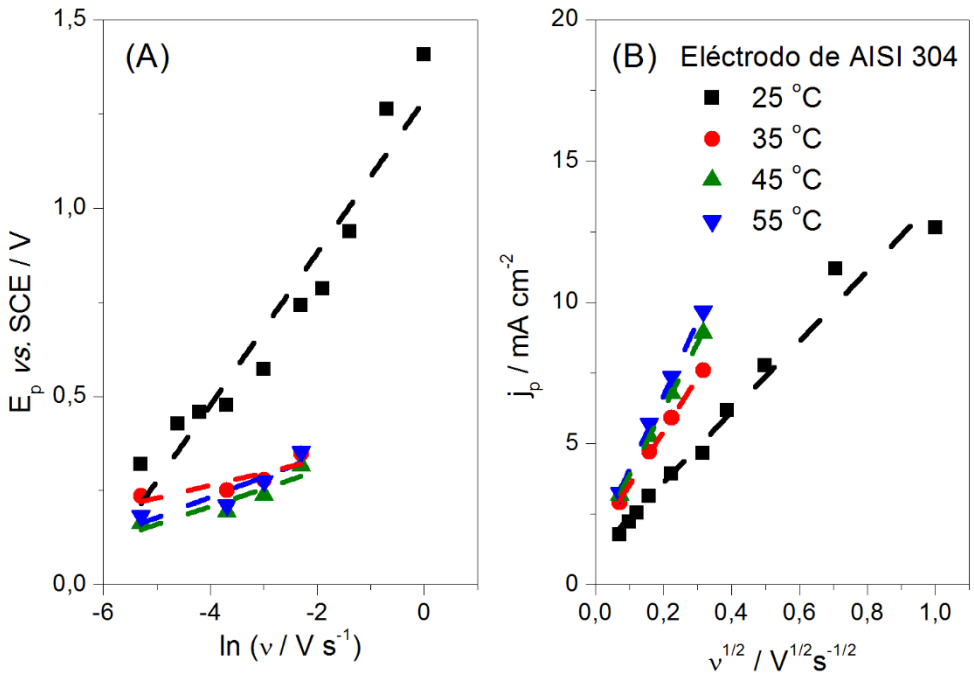

Figura 43 – (A) Regressões lineares E_p *vs.* ln ν e (B) j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para as temperaturas em estudo.

Observa-se na Figura 43A que as regressões correspondentes a 35, 45 e 55 ºC apresentam declives muito semelhantes, ao contrário do ensaio a 25 ºC. Este, para além de apresentar um declive mais acentuado, apresenta alguns pontos que se desviam do comportamento linear.

De forna análoga, na Figura 43B tem-se o mesmo comportamento referido no parágrafo anterior. Entretanto, é pertinente referir o facto de ser observado um aumento gradual do declive com a temperatura, sendo esta mudança mais evidente entre 25 e 35 ºC, algo que era de se esperar tendo em conta a análise comparativa entre temperaturas (Figura 42).

O parâmetro α foi retirado das regressões lineares da Figura 43A, através da Eq. 18, tal como relatado para os outros eléctrodos. Os dados referentes a estas rectas encontram-se no Anexo A. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetro α obtido para as temperaturas estudadas, para o eléctrodo de AISI 304.

	25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**	**55 ºC**
α	0,94	0,60	0,71	0,74

Os resultados levam à conclusão que existe uma diminuição acentuada do coeficiente de transferência de carga entre 25 e 35 ºC. Ou seja, apesar de existirem as melhorias já observadas nos voltamogramas deste eléctrodo, há uma diminuição na proporção de energia despendida na reacção directa, de oxidação. Entre 35 e 55 ºC ocorre um aumento gradual de α.

Em relação ao número de electrões trocados, este foi obtido, analogamente ao Ni e Pt, utilizando-se a Eq. 19. Os dados referentes às regressões utilizadas, presentes na Figura 43B, encontram-se no Anexo B. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Número de electrões trocados nos processos de oxidação utilizando-se AISI 304, para cada uma das temperaturas em estudo.

	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
n	5,7	3,1	3,9	4,2

Observa-se um comportamento análogo ao do coeficiente de transferência de carga, com uma quebra no valor de 25 para 35 ºC. Esta quebra é seguida de um favorecimento do processo de oxidação a temperaturas mais altas, observando-se um alto valor para a troca electrónica.

Entre 45 e 55 ºC a diferença entre os parâmetros α e n não é relevante. Isto leva a crer que, para efeitos de optimização, a utilização de T = 45 ºC será ideal, na medida que não se despende tanta energia para aquecimento e têm-se condições de electrólise semelhantes à temperatura mais elevada. No entanto, caso o licor negro venha do processo industrial a uma temperatura superior (não exigindo qualquer aquecimento), será favorável para o processo oxidativo.

Comparação entre eléctrodos

Tendo em conta os resultados obtidos para cada um dos eléctrodos, é conveniente proceder-se à uma comparação entre os mesmos, de forma a analisar o seu desempenho. Foi escolhida a velocidade de varrimento de 50 mV s^{-1} e as temperaturas de 25 e 45 ºC. O gráfico comparativo encontra-se na Figura 44.

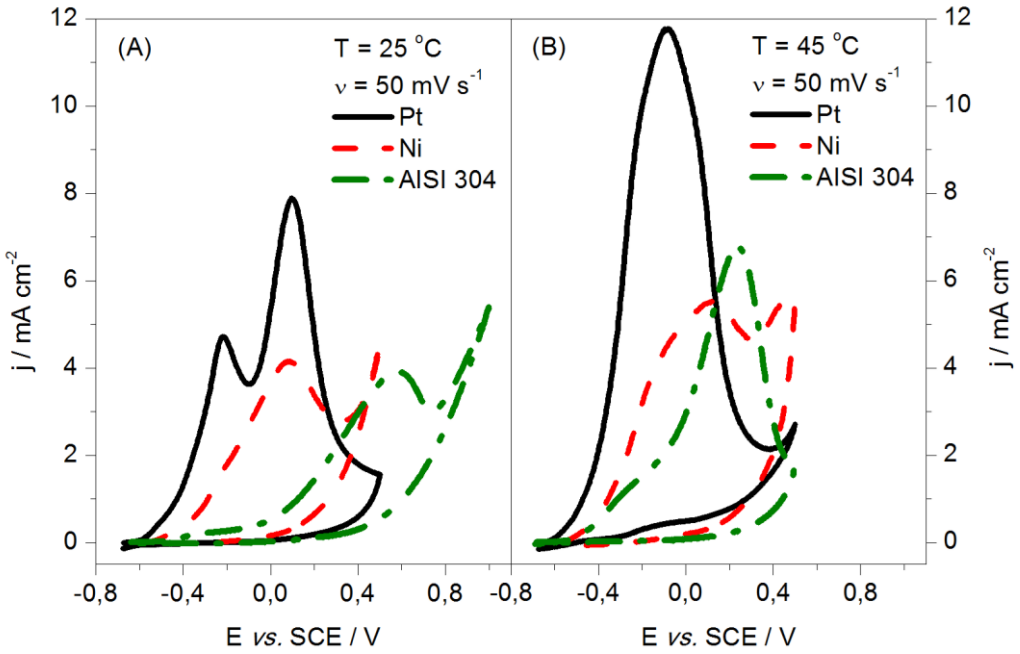

Figura 44 – Comparação entre eléctrodos a 25 e 45 ºC, a ν = 50 mV s^{-1}.

Em todos os casos a Pt apresenta correntes de pico superiores ao Ni e ao AISI 304. A 25 ºC (Figura 44A) observa-se que P_1 surge a -0,2 V, um potencial bastante inferior face ao Ni e ao AISI 304, com potenciais de pico de 0,05 e 0,6 V, respectivamente. Ainda a esta temperatura, é notório que o segundo pico do eléctrodo de Pt surge a um potencial semelhante do pico do Ni.

Em relação à Figura 44B, consegue-se perceber a grande mudança no potencial de pico do AISI 304, já referida anteriormente. O pico único da Pt surge a um potencial de -0,1 V, enquanto o Ni e o AISI 304 apresentam valores de E_p de aproximadamente 0,1 e 0,2 V, respectivamente.

Para além disso, o grande crescimento da densidade de corrente entre as duas temperaturas é de 48,8 % (considerando P_1, $j_{p25ºC, Pt} \approx 8$ mA cm^{-2} → $j_{p45ºC, Pt} \approx 11,9$ mA cm^{-2}), 42,5 % ($j_{p25ºC, Ni} \approx 4$ mA cm^{-2} → $j_{p45ºC, Ni} \approx 5,7$ mA cm^{-2}) e 72,5 % ($j_{p25ºC, AISI\ 304} \approx 4$ mA cm^{-2} → $j_{p45ºC, AISI\ 304} \approx 6,9$ mA cm^{-2}) para Pt, Ni e AISI 304, respectivamente. Este facto vem salientar o efeito de optimização da temperatura de operação, principalmente no caso do eléctrodo de AISI 304.

3.3.2. Estudo da HER e aplicação da equação de Tafel através de voltametria de varrimento linear

3.3.2.1. Procedimento experimental

Os ensaios de voltametria linear foram realizados em uma célula de vidro de 125 mL, banhada com água proveniente de um banho termostatizado da marca P Selecta, modelo Termotronic. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research/EG&G, modelo 273A, controlado pelo *software* PowerSuite. Foi utilizada uma rede de platina (A = 50 cm^2) como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) da marca Metrohm, modelo 60701100, como referência. Utilizaram-se três tipos de eléctrodos de trabalho distintos, um eléctrodo de platina da marca Metrohm, modelo 60305100 (Pt, A = 1 cm^2), um eléctrodo de níquel (Ni, A = 0,79 cm^2) e um eléctrodo de aço inox AISI 304 (A = 8 cm^2). Para cada um dos eléctrodos, foram realizados ensaios às temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ºC. Todos os ensaios foram realizados à velocidade de 0,5 mV s^{-1}, numa janela de potencial entre OCP e -1,5 V *vs.* SCE.

Entre cada um dos ensaios, o electrólito foi agitado com auxílio de uma placa de agitação magnética da marca Thermolyne, modelo Cimarec 2.

3.3.2.2. Resultados e discussão

<u>Eléctrodo de Platina</u>

Os resultados obtidos para o eléctrodo de Pt encontram-se na Figura 45, em que podem ser visualizadas as curvas de polarização (Figura 45A) e as rectas de Tafel (Figura 45B) para cada uma das temperaturas em estudo.

Em relação às curvas de polarização, é observável um comportamento coerente das mesmas, existindo uma tendência da densidade de corrente se tornar cada vez mais elevada (mais negativa) com o aumento da temperatura.

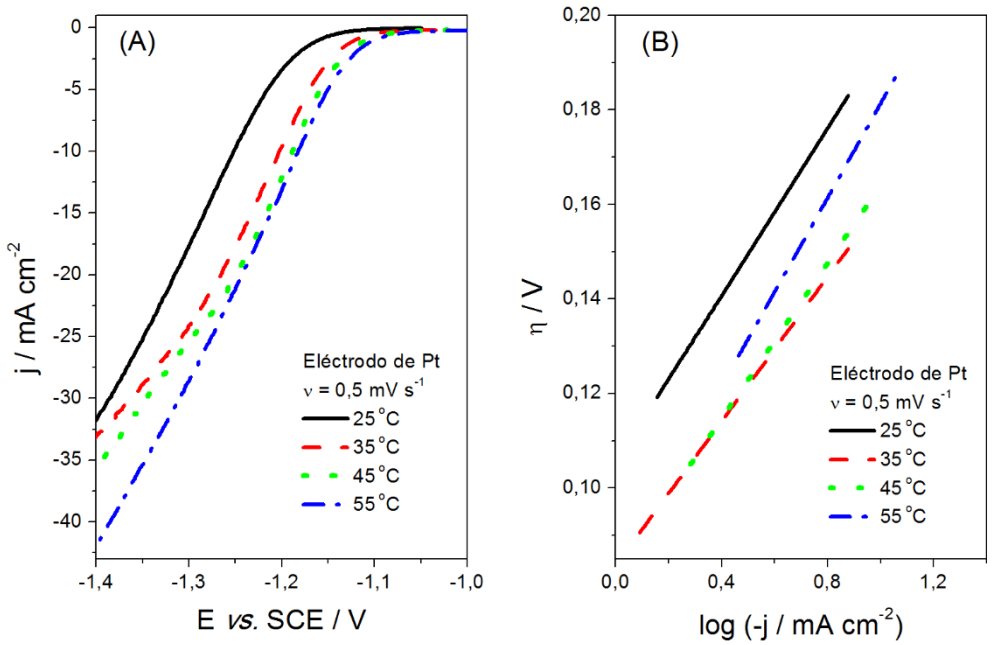

Figura 45 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de Pt.

Em relação às rectas de Tafel (Figura 45B), estas foram ajustadas aos dados experimentais de acordo com a Eq. 20 – os dados referentes a estas encontram-se no Anexo D. Os parâmetros b (coeficiente de Tafel), α e j_0, obtidos tendo em conta as Eqs. 21 e 22, podem ser visualizados na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de Pt, obtidos a partir das rectas de Tafel.

	25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**	**55 ºC**
b (mV dec^{-1})	87,8	76,1	82,3	99,3
α	0,67	0,80	0,77	0,65
j_0 (mA cm^{-2})	6,27 x 10^{-2}	7,95 x 10^{-2}	1,01 x 10^{-1}	1,50 x 10^{-1}

Analisando-se os resultados, é possível perceber-se que, de forma geral, existe um ligeiro aumento do coeficiente de Tafel quando se aumenta a temperatura, enquanto α diminui.

O valor do coeficiente de Tafel a 25 ºC pode ser comparado com a referência [54], em que o autor utilizou um licor negro de eucalipto como electrólito e o mesmo eléctrodo de trabalho, obtendo um valor de 135,3 mV dec^{-1}, maior do que o obtido no presente trabalho (87,8 mV dec^{-1}) obtidos neste trabalho.

<u>Eléctrodo de Níquel</u>

As curvas de polarização e as rectas de Tafel obtidas para o Ni, a cada temperatura de trabalho, encontram-se na Figura 46.

Observa-se, na Figura 46A, que são atingidos valores mais elevados de densidade de corrente à medida que se aumenta a temperatura.

As rectas de Tafel encontram-se na Figura 46B.

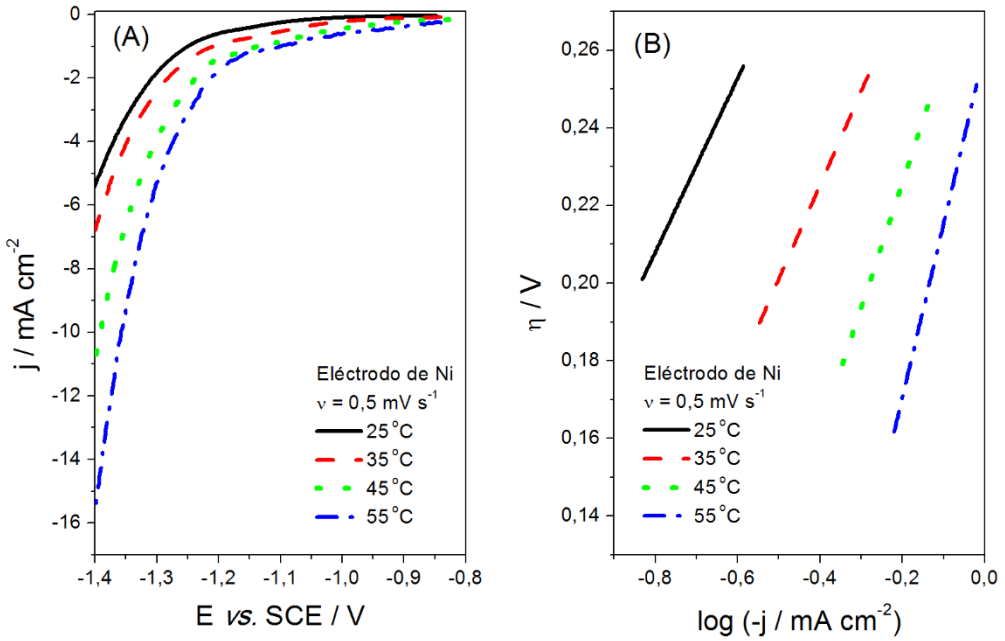

Figura 46 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de Ni.

Os parâmetros b, α e j_0 foram calculados, tal como descrito para o eléctrodo de Pt. Os resultados encontram-se na Tabela 22. Os dados referentes às rectas de Tafel encontram-se no Anexo D.

Tabela 22 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de Ni, obtidos a partir das rectas de Tafel.

	25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**	**55 ºC**
b (mV dec^{-1})	224,3	241,2	321,7	446,9
α	0,26	0,25	0,20	0,15
j_0 (mA cm^{-2})	1,87 x 10^{-2}	4,63 x 10^{-2}	1,25 x 10^{-1}	2,20 x 10^{-1}

É observado um crescimento de b entre 25 e 45 ºC, enquanto α diminui ligeiramente. A 55 ºC há um grande aumento do coeficiente de Tafel, acompanhado pela diminuição de α. Este comportamento é indicativo de um provável desfavorecimento da HER a 55ºC para este eléctrodo.

Note-se que os valores de b para o Ni são muito superiores aos obtidos para a Pt. Em contrapartida, observam-se valores consideravelmente mais elevados de α no eléctrodo de Pt. Estes valores indicam claramente uma inferior actividade electrocatalítica do Ni face à Pt, para a HER em licor negro.

Eléctrodo de Aço Inox AISI 304

Analogamente aos eléctrodos anteriores, apresenta-se na Figura 47 as curvas de polarização e as rectas de Tafel obtidas para o eléctrodo de AISI 304.

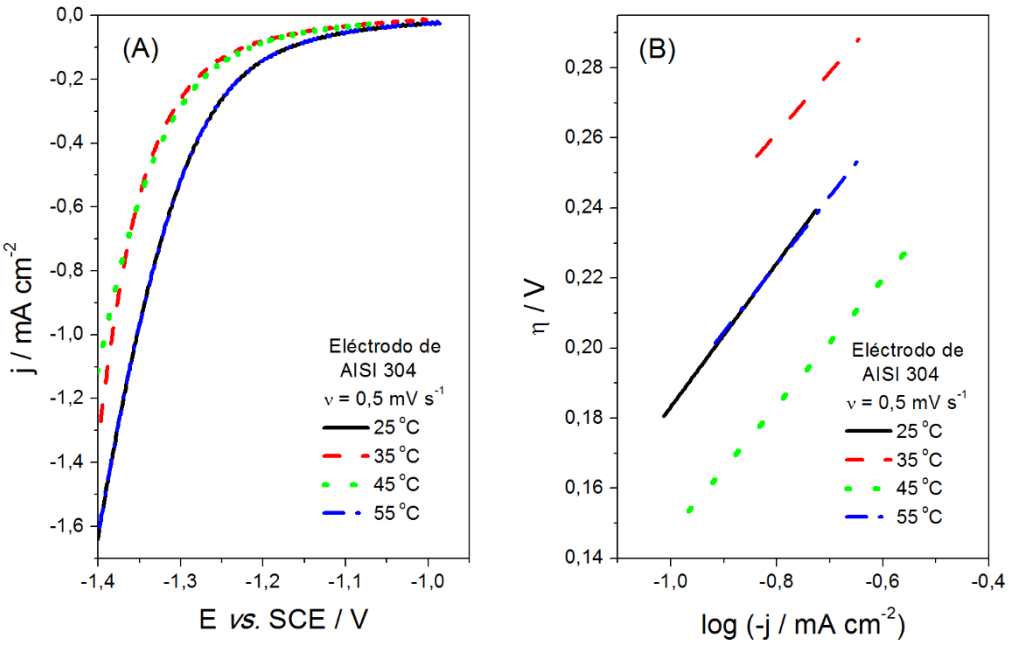

Figura 47 – (A) Curvas de polarização e (B) rectas de Tafel, obtidas para 25, 35, 45 e 55 ºC, utilizando-se o eléctrodo de AISI 304.

Contrariamente aos outros eléctrodos, o AISI 304 apresenta valores de j mais elevados para a temperatura de 25 ºC, sendo possível observar que as curvas de 25 e 55 ºC são praticamente coincidentes.

Os parâmetros b, α e j_0, calculados de acordo com as Eqs. 21 e 22, e baseadas no ajuste dos pontos à equação de Tafel (Eq. 20), encontram-se na Tabela 23 - os dados referentes às regressões podem ser vistos no Anexo D.

Tabela 23 – Parâmetros b, α e j_0 para o eléctrodo de AISI 304, obtidos a partir das rectas de Tafel.

	25 ºC	**35 ºC**	**45 ºC**	**55 ºC**
b (mV dec^{-1})	205,4	174,2	180,7	193,7
α	0,29	0,35	0,35	0,34
j_0 (mA cm^{-2})	1,28 x 10^{-2}	5,01 x 10^{-3}	1,53 x 10^{-2}	1,11 x 10^{-2}

Tal como observado para as curvas de polarização, não se observa um padrão de variação nos parâmetros. São poucas as variações observadas, tanto para b como para α, entre 35, 45 e 55 ºC. Entretanto, nota-se uma diminuição ligeira de b entre 25 e 35 ºC, acompanhado de um aumento do coeficiente de transferência de carga. Ainda assim, o aumento de temperatura não parece trazer grandes benefícios à reacção HER no AISI 304, com um valor de α praticamente constante de 0,3.

Face aos outros eléctrodos, pode-se notar que os parâmetros b e α do Al encontra-se numa situação intermédia entre a Pt e o Ni.

Comparação entre eléctrodos

De forma a poder-se realizar uma comparação entre os três eléctrodos de trabalho, elaborou-se um gráfico comparativo entre os mesmos (Figura 48), escolhendo-se as temperaturas de 25 e 45 ºC para este fim.

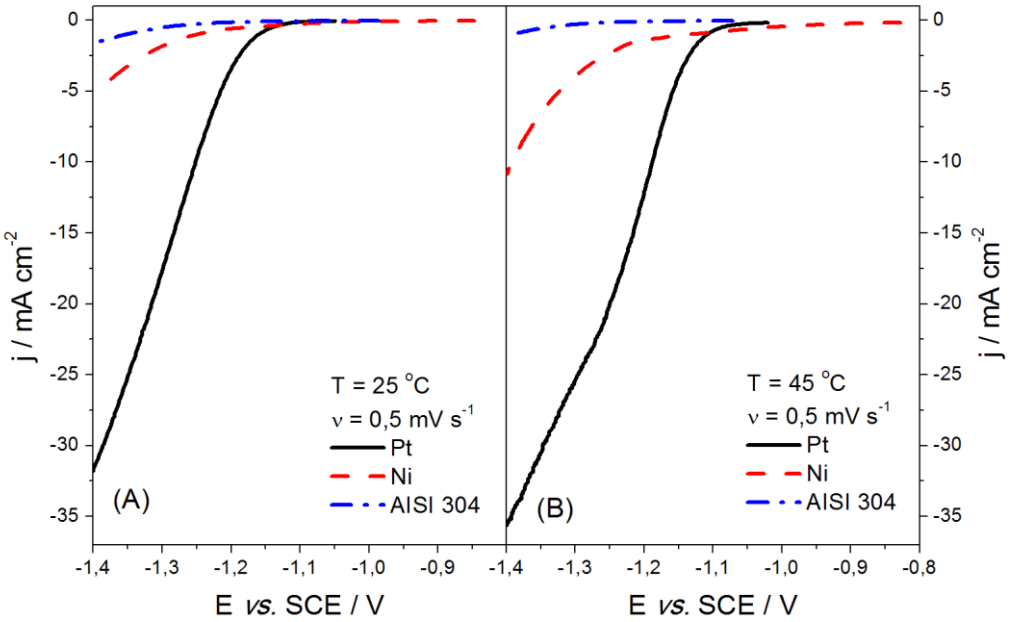

Figura 48 – Gráfico comparativo entre as curvas de polarização dos eléctrodos em estudo para (A) 25 ºC e (B) 45 ºC.

Para ambas as temperaturas é possível notar que a densidade de corrente obtida para a Pt é consideravelmente mais negativa do que no caso dos outros eléctrodos. O Ni mostra-se mais eficiente que o AISI 304, apresentando melhores valores de j para um mesmo potencial.

No estudo da HER não devem ser apenas analisadas densidades de corrente. Como já referido anteriormente, b, α e j_0 são fundamentais nas análises realizadas através da equação de Tafel. Assim, tendo em conta os valores apresentados para estes parâmetros em cada um dos casos, pode-se concluir que, para a gama de temperaturas estudadas, a Pt apresentou melhores resultados.

3.3.3. Cronopotenciometria aplicada à zona anódica

3.3.3.1. Procedimento

Os ensaios de cronopotenciometria (CP) foram realizados numa célula de vidro de 125 mL, banhada com água proveniente de um banho termostatizado da marca P Selecta, modelo Termotronic. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research/EG&G, modelo 273A, controlado pelo *software* PowerSuite. Foi utilizada uma rede de platina (A = 50 cm^2) como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) da marca Metrohm, modelo 60701100, como referência. Utilizaram-se três tipos de eléctrodos de trabalho distintos, um eléctrodo de platina da marca Metrohm, modelo 60305100 (Pt, A = 1 cm^2), um eléctrodo de níquel (Ni, A = 0,79 cm^2) e um eléctrodo de aço inox AISI 304 (AISI 304, A = 8 cm^2). Para o eléctrodo de Pt foram realizados ensaios às seguintes

densidades de corrente: 5; 10; 15; 16; 18; 20; 22 e 24 mA cm^{-2}. Para o eléctrodo de Ni, foram realizados ensaios a 3,8; 5; 6; 7; 8,2; 9; 9,8; 10 e 15 mA cm^{-2}. Em relação ao eléctrodo de AISI 304, os ensaios foram realizados a 2,5; 5; 7,5; 10; 11,3; 12,5; 13; 13,5; 14 e 14,5 mA cm^{-2}. Todos os ensaios foram realizados a 25 ºC e durante um tempo máximo de 15 segundos.

Entre cada um dos ensaios, o electrólito foi agitado com auxílio de uma placa de agitação magnética da marca Thermolyne, modelo Cimarec 2.

3.3.3.2. Resultados e discussão

A título de exemplo, mostra-se na Figura 49, para cada um dos eléctrodos, quatro cronopotenciogramas típicos. Na Figura exemplifica-se, para as densidades de corrente mais baixas, como foi feita a retirada do parâmetro tempo de transição, τ.

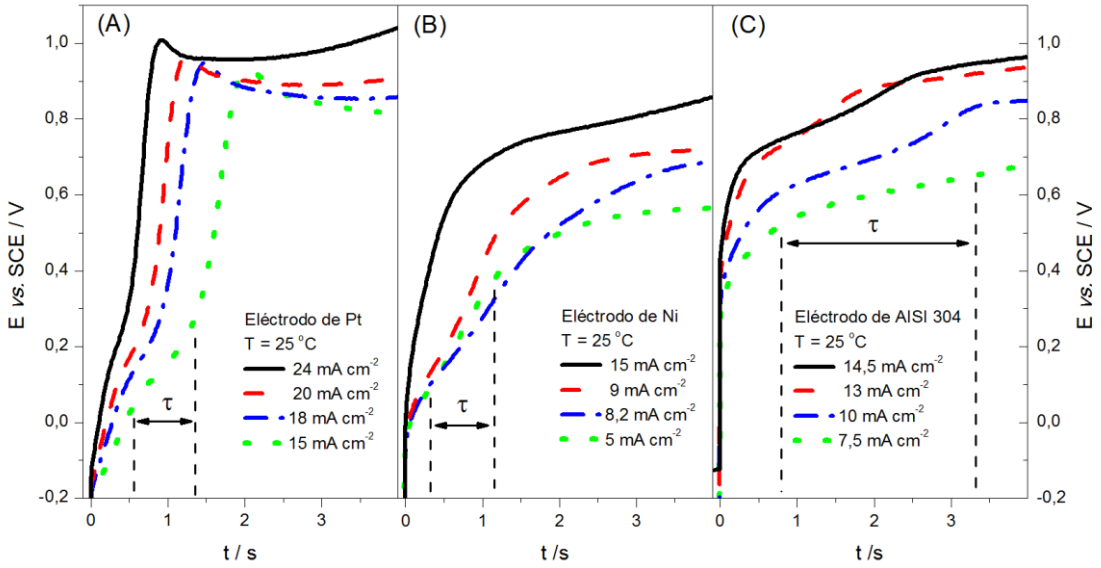

Figura 49 – Cronopotenciogramas para os eléctrodos de (A) Pt, (B) Ni e (C) AISI 304.

Ao longo dos ensaios, é observado que o tempo de transição é tanto mais curto quanto maior a corrente, tal como era esperado. Na generalidade, também é observável que são atingidos potenciais mais elevados do patamar de oxidação para valores de j maiores.

Em relação à Pt e ao Ni (Figuras 49A e 49B) observa-se que o patamar de interesse, de onde é retirado o valor do tempo de transição, ocorre numa gama de potenciais entre 0 e 0,3 V. Para além disto, observa-se que os patamares não são muito bem definidos, existindo uma inclinação notória em ambos os casos.

O eléctrodo de AISI 304 (Figura 49C) apresenta um patamar definido, na gama de potenciais entre 0,4 e 0,8 V. Observa-se que existe um crescimento rápido nas curvas deste eléctrodo, que atingem valores de 0,3 V logo ao início dos ensaios. Tendo em conta estes factores, é possível concluir que o AISI 304 tem uma actividade catalítica consideravelmente inferior à da Pt e do Ni.

De forma a poder-se aplicar a equação de Sand (Eq. 24), foram traçadas regressões lineares $\tau^{1/2}$ *vs.* j^{-1}. Os resultados encontram-se na Figura 50.

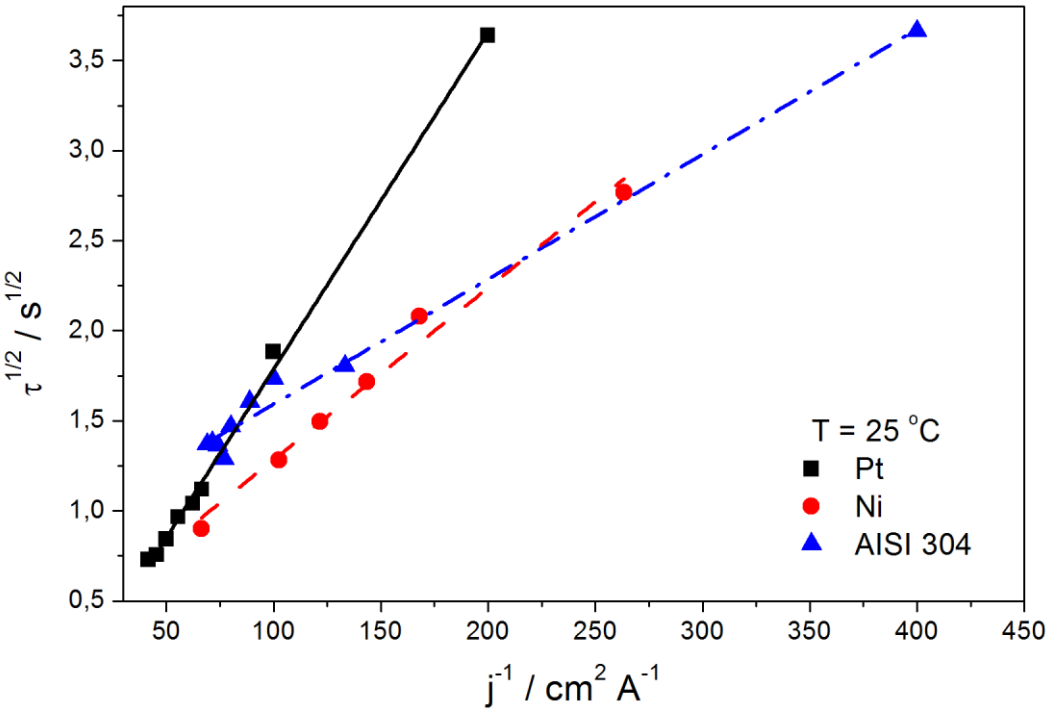

Figura 50 – Regressão de Sand, $\tau^{1/2}$ *vs.* j^{-1}, para cada eléctrodo de trabalho.

Observa-se que existe um comportamento linear dos pontos experimentais, demonstrando a validade da equação de Sand para todos os eléctrodos. É observado um ligeiro desvio no caso do AISI 304, mas que não invalida a aplicação da referida equação.

Os parâmetros referentes às rectas de Sand encontram-se na Tabela 24, em que n é o número de electrões trocados no processo de oxidação que ocorre no patamar de interesse. Também inclui-se na tabela o número de electrões obtido por voltametria cíclica a 25 ºC ($n_{CV\ 25ºC}$), que no caso da Pt considerou-se a soma do número de electrões trocados nos dois picos de CV.

Tabela 24 – Parâmetros das rectas de Sand, R^2 e n (número de electrões trocados) e $n_{CV\ 25ºC}$, número de electrões obtidos por voltametria cíclica (25 ºC) para os eléctrodos de trabalho de Pt, Ni e AISI 304.

Eléctrodo	R^2	n	$n_{CV\ 25ºC}$
Pt	1,00	7,6	7,2
Ni	0,99	3,8	3,8
AISI 304	0,99	5,6	5,7

É possível observar que os valores de n obtidos por cronopotenciometria coincidem com os ensaios de voltametria cíclica.

Esta técnica vem a confirmar os resultados já obtidos anteriormente, verificando-se que o maior valor de n é atribuído à Pt e o valor mais baixo ao Ni. Também é notório que a ocorrência do processo oxidativo no eléctrodo de AISI 304 dá-se a potenciais consideravelmente mais altos dos que o demais, indo novamente de encontro aos resultados de voltametria cíclica.

É conveniente referir que a cronopotenciometria é uma técnica que impõe uma dada corrente a passar no sistema, o que implica que ocorram as reacções de oxidação necessárias para que esta seja gerada. Inicialmente ocorrem as reacções mais fáceis, que se dão a potenciais mais baixos, e gradualmente outras moléculas mais difíceis de se oxidar acabam por reagir. É por este motivo que o valor de n obtido para a Pt, através desta técnica, corresponde à soma do número de electrões trocados nos dois picos visualizados na voltametria cíclica: ambas as espécies reagem quando se impõe a passagem de corrente. É também por este motivo que os patamares de oxidação (de onde se retira o τ) possuem uma inclinação considerável no caso da Pt e do Ni, pois as diferentes etapas electroquímicas dão-se a potenciais distintos e, nos voltamogramas cíclicos destes eléctrodos, observou-se a existência de mais que um processo oxidativo (especialmente no caso da Pt, em que foram observado dois picos muito bem definidos). Em contrapartida, no eléctrodo de AISI 304 (em que apenas um pico é observado no CV), o patamar de oxidação mostrou-se com pouca inclinação.

3.3.4. Cronoamperometria aplicada à zona anódica

3.3.4.1. Procedimento

Os ensaios de cronoamperometria foram realizados em uma célula de vidro de 125 mL, banhada com água proveniente de um banho termostatizado da marca P Selecta, modelo Termotronic. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research/EG&G, modelo 273A, controlado pelo *software* PowerSuite. Foi utilizada uma rede de platina (A = 50 cm^2) como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) da marca Metrohm, modelo 60701100, como referência. Utilizaram-se três tipos de eléctrodos de trabalho distintos, um eléctrodo de platina da marca Metrohm, modelo 60305100 (Pt, A = 1 cm^2), um eléctrodo de níquel (Ni, A = 0,79 cm^2) e um eléctrodo de aço inox AISI 304 (A = 8 cm^2). Para o eléctrodo de Pt foram realizados ensaios na gama de potenciais entre -0,5 e 0,5 V. Para o eléctrodo de Ni, a gama utilizada foi entre -0,5 e 0,3 V. Em relação ao eléctrodo de AISI 304, os ensaios foram realizados na gama -0,2 a 0,6 V. Todos os ensaios foram realizados a 25 ºC e durante um tempo de 60 segundos.

Entre cada um dos ensaios, o electrólito foi agitado com auxílio de uma placa de agitação magnética da marca Thermolyne, modelo Cimarec 2.

3.3.4.2. Resultados e discussão

A título de exemplo, apresenta-se na Figura 51 as curvas de cronoamperometria (CA) para a Pt, Ni e AISI 304 a 0,1 V *vs*. SCE. Refere-se que a escala de tempo foi encurtada para uma melhor visualização.

As densidades de corrente iniciais apresentadas pela Pt e pelo Ni, cerca de 18 mA cm^{-2}, são superiores à do AISI 304 (2,5 mA cm^{-2}). Este facto vem a confirmar que estes dois eléctrodos são catalisadores mais eficientes para reacção de oxidação. Em contrapartida, a corrente residual apresentada é semelhante para os três eléctrodos, sendo superior para a Pt, seguida do Ni e do AISI 304.

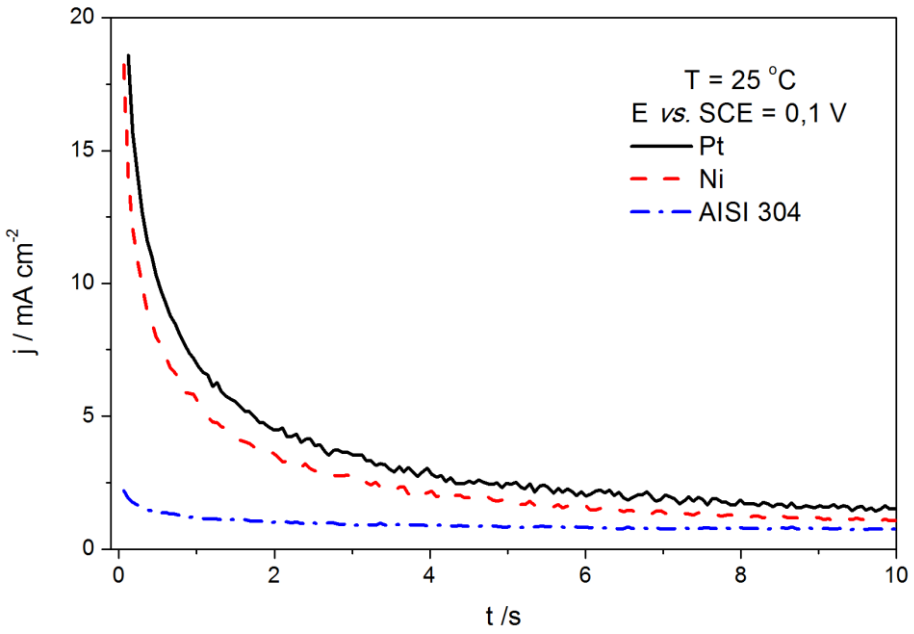

Figura 51 – Curvas de cronoamperometria para os eléctrodos de trabalho (Pt, Ni e AISI 304), a um potencial de 0,1 V *vs.* SCE.

Tendo em conta os resultados experimentais obtidos, e considerando a equação de Cottrell (Eq. 23), foi possível ajustar uma regressão linear de j *vs.* $t^{-1/2}$ à zona controlada por difusão, para cada uma das curvas de cronopotenciometria obtidas (para cada potencial aplicado e para cada eléctrodo de trabalho). A título de exemplo, apresenta-se na Figura 52 a curva de CA obtida para o AISI 304, a um potencial de 0,6 V *vs.* SCE, e a respectiva recta de Cottrell.

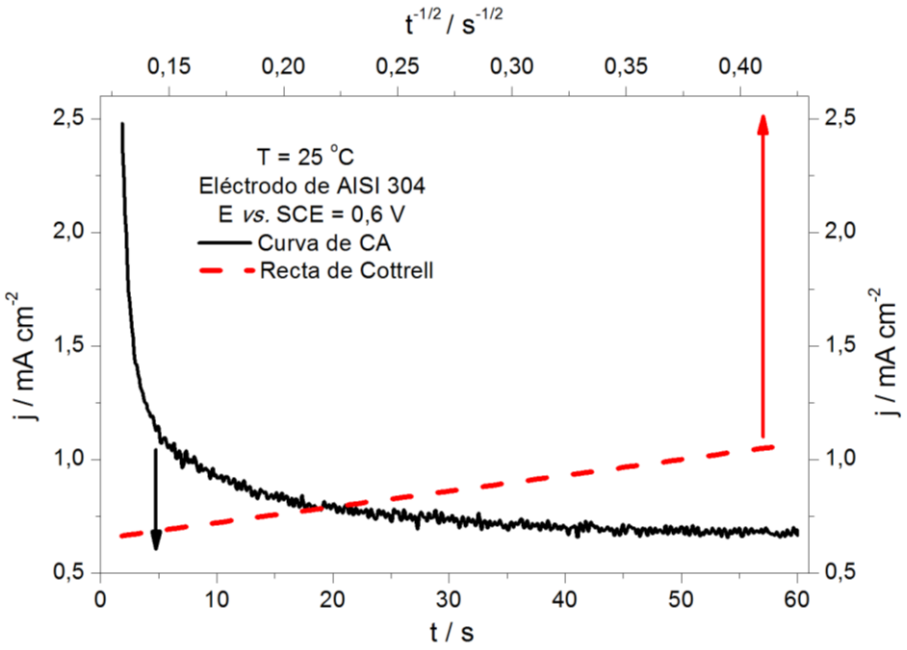

Figura 52 – Curva obtida para o eléctrodo de AISI 304, a um potencial de 0,6 V *vs.* SCE, e respectiva recta de Cottrell, ajustada à zona controlada por difusão.

Após este processo, foi possível a obtenção do número de electrões trocados, n, através do declive das rectas, utilizando-se para este fim a equação de Cottrell. Na Figura 53 é possível visualizar a variação dos valores de n em função do potencial aplicado.

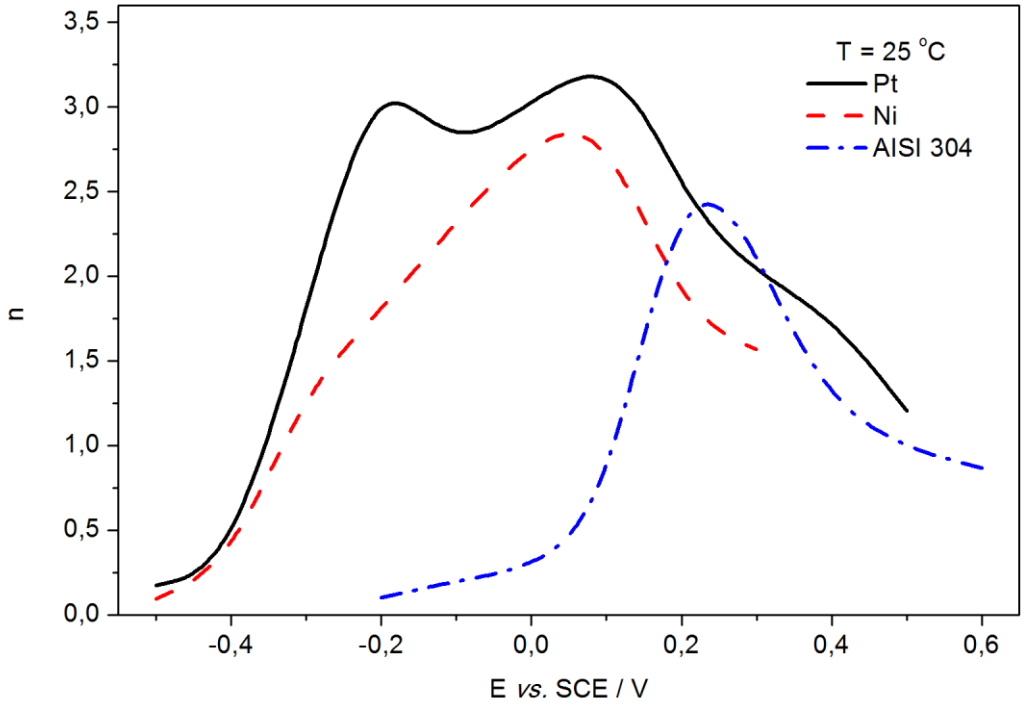

Figura 53 – Número de electrões trocados, n, em função de E *vs.* SCE, para cada um dos eléctrodos de trabalho.

Observa-se que a Pt apresenta dois máximos de n, a -0,1 V (n = 2,5) e a 0,1 V (n = 3,5). Tendo em conta o facto de este eléctrodo apresentar dois picos distintos nos seus voltamogramas, efectuou-se a soma destes dois valores, resultando em n = 6,0 electrões. Este valor encontra-se próximo do n obtido a 25 ºC (n = 7,2) para este eléctrodo na técnica de voltametria cíclica, com um erro de 16,7%.

Em relação ao Ni, observa-se um valor máximo a cerca de 0,1 V, com um valor de n = 2,9. Este número de electrões tem um erro de 23,7% face ao obtido por voltametria cíclica (n = 3,8).

Por último, refere-se que o AISI 304 apresenta um pico a 0,2 V, com n = 2,7. Este valor é consideravelmente inferior aos 5,7 electrões trocados obtidos na voltametria cíclica, apresentando um erro de 52,6%.

Tendo em conta os resultados referidos, é conveniente dizer-se que os resultados obtidos por esta técnica, especialmente para os eléctrodos de Ni e AISI 304, conduzem a valores de n inferiores aos obtidos pelas duas técnicas anteriores (CV e CP).

Note-se que as reacções electroquímicas ocorrem geralmente a potenciais restritos. Desta forma, a cada potencial aplicado existe uma resposta distinta do sistema, consoante os processos de oxidação que estão envolvidos. Como a lenhina é uma molécula de grandes dimensões e o seu processo de oxidação completo envolve uma elevada troca electrónica (como se observa através dos valores de n, obtidos nas técnicas anteriormente apresentadas) é possível que esta reacção ocorra de uma forma

fraccionada, ou seja, em várias etapas. Isto leva a que haja um dado potencial em que o número de electrões trocados é superior, sendo o n inferior para valores de potencial acima e abaixo desse valor, como se demonstra na Figura 53.

3.3.5. Electrolisador

3.3.5.1. Procedimento

Os ensaios foram realizados numa célula de PVC, utilizando-se um volume de electrólito igual a 250 mL. Foram utilizadas duas placas de níquel, uma como cátodo e outra como ânodo, ambas com área igual a 19,2 cm^2, e uma fonte de alimentação da marca BK Precision, modelo 1621A. A montagem foi mantida à uma temperatura de 25 ºC durante os ensaios.

3.3.5.2. Resultados e discussão

Cronoamperometria

A electrólise do licor negro foi testada num electrolisador de níquel de pequena escala. Para que a electrólise fosse possível, inicialmente foram feitos alguns estudos.

De forma a observar-se o comportamento deste sistema, optou-se pela realização de cronoamperometria. Assim, foram aplicadas diferenças de potencial, ΔE, entre 0,5 e 2,5 V, sendo registadas as correntes correspondentes – recorde-se que ΔE corresponde à diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, uma vez que nesta montagem estes são os únicos eléctrodos presentes. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 54, em que podem ser vistas as curvas ΔE *vs.* j e potência específica *vs.* j. A potência específica é dada pelo produto entre a diferença de potencial e a densidade de corrente.

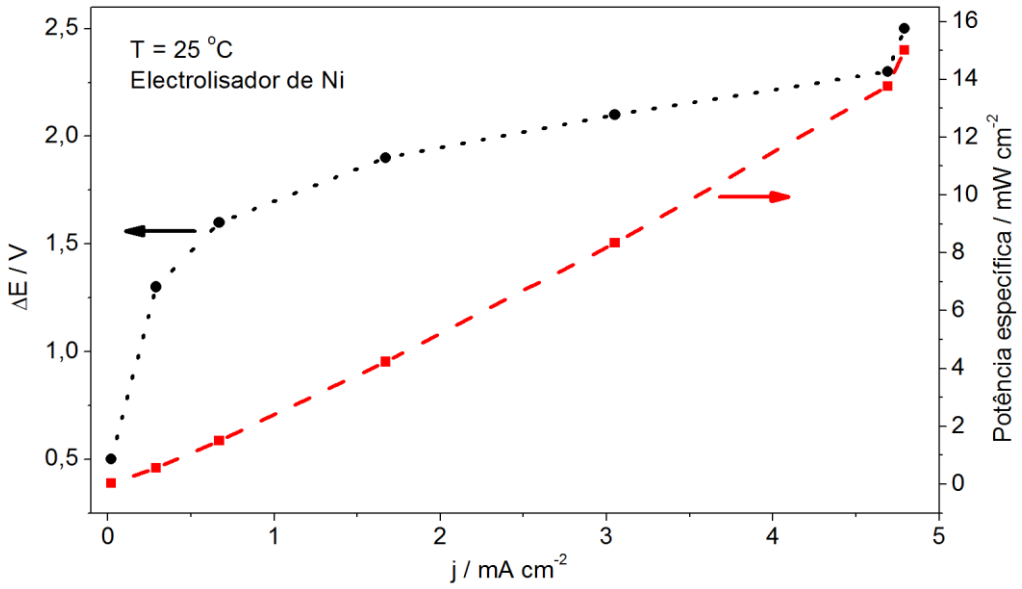

Figura 54 – Tensão da célula (à esquerda) e potência específica (à direita) em função de j, para o electrolisador de Ni, a 25 ºC.

Em relação à curva correspondente à tensão aos terminais, observa-se que existe um crescente aumento de corrente com ΔE, sendo este mais acentuado a partir dos 1,6 V. A 2,5 V (correspondente a uma potência específica de 13,8 mW cm^{-2}) observa-se uma mudança de comportamento, notando-se que existe uma tendência para a estabilização da corrente a partir deste ponto – ou seja, um aumento no valor ΔE não induziria a um aumento considerável da densidade de corrente, j.

Estudo inicial de electrólise

Após o estudo cronoamperométrico, optou-se pela realização de um ensaio de electrólise durante um tempo mais alargado, com intuito de se observar a quantidade de lenhina depositada. É conveniente referir-se que não foi possível a recolha de gás, uma vez que na altura não se disponibilizava de equipamento apropriado.

O ensaio foi realizado durante 190 minutos, a ΔE = 2,2 V. A densidade de corrente foi registada ao longo deste período de tempo, sendo que manteve-se estável no valor de 5,7 mA cm^{-2} a partir dos 62 minutos (Figura 55). A massa total de lenhina obtida foi de 1,9768 g.

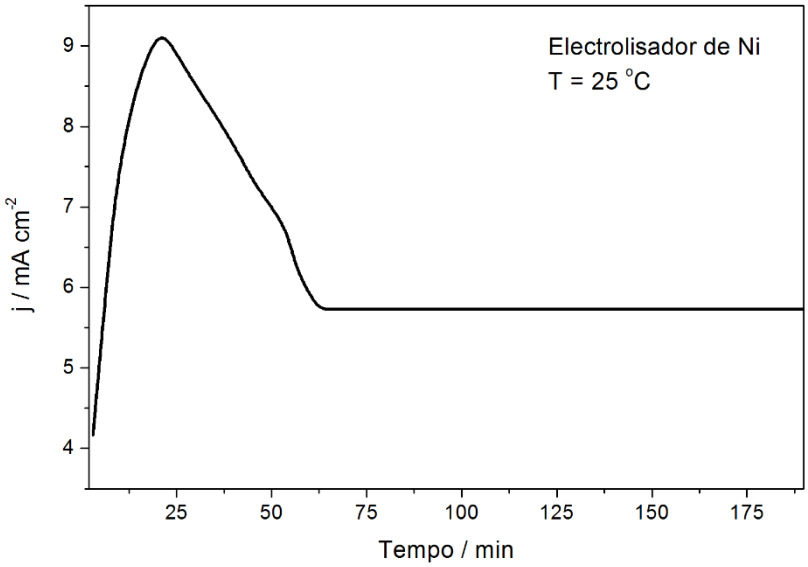

Figura 55 – Resultados obtidos para o electrolisador de Ni, em um ensaio de 190 min (ΔE = 2,2 V).

Nas Figura 56 é possível observar-se a lenhina depositada no ânodo, após lavagem com água destilada para remoção de licor.

Figura 56 – Lenhina depositada no ânodo, após lavagem com água destilada.

A lenhina depositada no eléctrodo foi raspada, ficando sob a forma de um sólido com granulometria fina, de cor castanho-escura (Figura 57) e isenta de qualquer odor. Para além disto, refere-se que este sólido se mostrou insolúvel em água, etanol e acetona, apenas solubilizando ligeiramente em meio alcalino (solução de KOH 1 M).

Figura 57 – Lenhina obtida após raspagem do eléctrodo.

As referidas características são factores indicativos do seu alto teor de pureza, principalmente a sua insolubilidade em água, que indica a ausência de sais, que se encontram presentes na composição do licor negro.

3.4. Caracterização das amostras de lenhina

3.4.1. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR – *Mid InfraRed*)

3.4.1.1. Procedimento e equipamento

As amostras de lenhina foram analisadas por Espectroscopia MIR (Mid InfraRed). Para tal, recorreu-se a um espectrofotómetro FT-MIR da BOMEM FTLA2000-100, ABB CANADA, equipado com uma fonte de luz de SiC e um detector DTGS (*Deuterated Tryglicine Sulfate*).

A aquisição dos espectros (em duplicado) foi feita utilizando o *software* BOMEM Grams/32. O acessório utilizado foi um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), equipado com um cristal de ZnSe de 2 mm de diâmetro, da PIKE Technologies. Cada espectro foi obtido a partir da média de 32 scans. O espectro cobre uma gama de 4000-650 cm^{-1}, com uma resolução espectral de 16 cm^{-1}.

3.4.1.2. Resultados e discussão

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 58.

Os espectros obtidos mostram uma grande semelhança entre a lenhina liofilizada e a lenhina Klason. Em relação à lenhina obtida por electrólise, é conveniente referir que, apesar das semelhanças observadas entre o espectro desta e das demais, apresenta uma maior quantidade de grupos guaiacil na sua composição.

Para além disto, o espectro da lenhina de electrólise comprova que o seu grau de pureza é superior às demais, algo que já era esperado, dadas as suas características, já referidas no ponto 3.3.5.

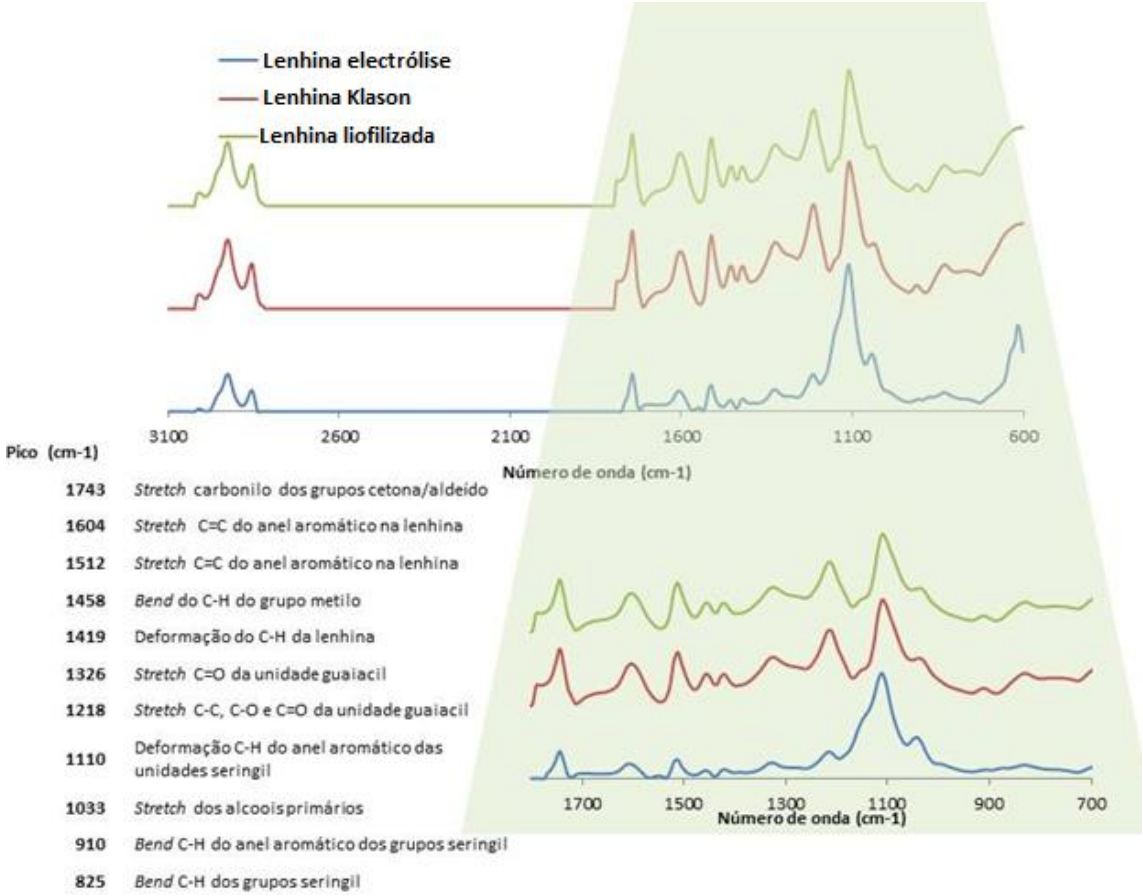

Figura 58 – Espectros de MIR obtidos para as amostras de lenhina de electrólise, Klason e liofilizada.

4. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objectivo o estudo da valorização energética do licor negro fraco, efluente da indústria papeleira, por via electroquímica. Atendendo à pouca informação existente, foram realizados estudos fundamentais de forma a analisar-se o comportamento deste electrólito, utilizando voltametria cíclica e linear, cronoamperometria e cronopotenciometria.

Análises preliminares ao licor negro indicaram que este reunia óptimas condições para o seu aproveitamento por via electroquímica, nomeadamente pH > 12 (alcalino) e alta condutividade. Para além disso, a análise termogravimétrica dos seus sólidos indicou um teor de lenhina, polímero orgânico com alto valor económico, de 29%. Considerando que a literatura sugeria a possibilidade de deposição de lenhina durante a electrólise do licor negro, pôde-se perceber que um aprofundamento deste estudo seria de extrema importância e teria grande impacte a nível científico e industrial.

Desta forma, foram realizados estudos fundamentais para estudo da oxidação da lenhina (CV, CA e CP) e da HER (LSV), utilizando-se para este fim três eléctrodos de trabalho distintos, Pt, Ni e aço inox AISI 304.

Em relação ao estudo da oxidação da lenhina por voltametria cíclica, observou-se que a Pt mostrava-se um melhor catalisador para a reacção a todas as temperaturas de trabalho, na medida em que apresentava densidades de correntes mais elevadas, para além de potenciais de oxidação mais baixos que os demais eléctrodos (com o primeiro pico surgindo a -0,2 V *vs.* SCE, a 25 ºC). O Ni, apesar de apresentar uma densidade de corrente consideravelmente inferior à platina, apresentou actividade anódica, sob a forma de um pico único, a cerca de 0,1 V (25 ºC). Por último, o AISI 304 apenas mostrou o processo de oxidação a 0,6 V (25 ºC), um potencial já muito positivo.

O aumento da temperatura levou geralmente a um aumento da densidade de corrente. A Pt mostrou uma alteração no seu voltamograma, apresentando, a temperaturas superiores a 35 ºC, um único pico, a um potencial ligeiramente superior a -0,2 V. Observou-se um grande favorecimento do AISI 304 a temperaturas mais elevadas, com diminuição do potencial de pico, que passou a ser de 0,2 V. O Ni não mostrou alterações substanciais no seu potencial de oxidação.

Os ensaios de cronopotenciometria mostraram-se concordantes com os obtidos por voltametria cíclica, apresentando patamares de oxidação com potenciais semelhantes aos dos picos de oxidação observados em CV. Nesta técnica foi possível a confirmação da actividade catalítica inferior do AISI 304 face aos outros eléctrodos de trabalho.

Em relação à cronoamperometria, esta mostrou resultados um pouco diferentes das duas técnicas anteriormente referidas, na medida que foram obtidos números de electrões trocados inferiores. Pôde-se concluir que isto poderá estar atribuído à uma oxidação gradual da molécula de lenhina, com várias etapas de transferência electrónica, uma vez que esta tem grandes dimensões.

De uma forma geral e, tendo-se em conta o valor de mercado da Pt e do Ni, é possível concluir-se que a utilização de um ânodo de Ni para a electrólise será o mais adequado. Note-se que esta conclusão apenas tem em conta os materiais utilizados neste trabalho.

A zona catódica, onde foi estudada a HER, foi analisada através de voltametria de varrimento linear. Os resultados obtidos mostraram um melhor desempenho da Pt, obtendo-se densidades de corrente muito elevadas, o que é indicativo de que este material é um excelente catalisador para a HER em soluções de licor negro. Para além disso, começa a apresentar densidades de corrente consideráveis a potenciais menos negativos (ou seja, sobretensões inferiores) às obtidas com os outros dois eléctrodos. Refere-se ainda que o Ni mostrou-se melhor que o AISI 304.

Tendo em conta o facto de que o cátodo será o eléctrodo que sofrerá um menor desgaste no processo de electrólise, uma vez que não terá materiais depositados, poderia ser estudada a possibilidade de ser feito de platina. Neste trabalho não foi possível efectuar esta análise, uma vez que os custos associados à utilização deste material é elevada. Assim, optou-se pela utilização de um cátodo de Ni. Foi feito um teste em pequena escala (250 mL de licor negro fraco), utilizando-se para este fim um electrolisador de chapas de níquel, ambas com área de 19,2 cm^2, obtendo-se aproximadamente 2 g de lenhina após um ensaio de 190 minutos. A lenhina obtida por electrólise era inodora e apresentava solubilidade apenas em solução alcalina (1 M KOH), sendo indicativo de que o processo proposto mostrava-se eficiente na obtenção de lenhina de Kraft com alto teor de pureza.

Estes resultados puderam ser comprovados através dos espectros de MIR, onde que foi possível comparar a lenhina de electrólise e as lenhinas de Klason e liofilizada. Os resultados mostraram grandes semelhanças entre estas amostras. Entretanto, a lenhina de electrólise mostrou uma maior quantidade de grupos guaiacil, para além de conter menos impurezas que as demais.

Em suma, é possível dizer-se que o licor negro é adequado para um aproveitamento por electrólise. A obtenção de um polímero de alto valor económico através de um efluente que estaria destinado à queima mostra-se extremamente interessante. Para além disto, neste processo existe geração de hidrogénio, um combustível limpo e com alto poder calorífico, que pode ser aproveitado para geração integrada de energia.

A utilização da electrólise é não só útil do ponto de vista económico como também é ecologicamente aceitável, uma vez que elimina consideravelmente a emissão de CO e CO_2, gases de combustão provenientes da queima do licor negro.

5. Trabalho futuro

Tendo em conta os resultados deste trabalho, são sugeridos mais alguns estudos fundamentais semelhantes aos efectuados recorrendo-se à utilização de outros materiais como catalisadores da HER e da reacção de oxidação da lenhina.

Uma optimização do electrolisador de níquel, já estudado neste trabalho, é fortemente indicada. Isto deve-se ao facto de ser necessário encontrar um tempo óptimo para a obtenção de uma dada massa de lenhina, visto que a deposição deste composto leva a uma diminuição da área de trabalho do eléctrodo, baixando a eficiência da electrólise.

A obtenção de tempos óptimos de deposição de lenhina para diferentes tensões aos terminais do electrolisador levará a valores que poderão ser utilizados em uma maior escala com grande eficiência, não havendo desperdício de energia eléctrica durante o processo.

Para que o processo possa funcionar em regime contínuo sugere-se a introdução de um raspador junto à superfície do eléctrodo.

Além disso, é sugerida a recolha de hidrogénio, que não foi possível realizar neste trabalho, uma vez que a contabilização do seu caudal também é importante no processo de optimização.

Por fim, uma análise a nível económico é aqui sugerida, efectuando-se os balanços entre os gastos energéticos despedidos na célula electrolítica e o lucro que poderia ser obtido (através da venda da lenhina e do uso do hidrogénio para fins de geração de energia).

6. Referências Bibliográficas

[1] CELPA - Associação da Indústria Papeleira, Boletim Estatístico 2013 - Indústria Papeleira Portuguesa (CELPA), 2013.

[2] Portal da Indústria Brasileira, Papel, celulose e madeira - Perspectiva do consumo de papel mundial, (2014). www.cni.org.br (acedido 10 de Agosto de 2015).

[3] CEPI - Confederation of European Paper Industries, Key Statistics 2012, 2012.

[4] CEPI - Confederation of European Paper Industries, Key Statistics 2014, 2014.

[5] Jornal de Negócios, Pasta e papel - Aposta na diferenciação de mercados, (2013).

[6] M.E.C.M. Silva, Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais - Composição Química da Madeira, 2010.

[7] Global Wood, O significado de softwood e hardwood, (2015). http://www.globalwood.com.br/ (acedido 14 de Agosto de 2015).

[8] R. M. Roweell, Handbook of wood chemistry and wood composites, 1st. ed., CRC Press, 2005.

[9] L. D. Shackford, A Comparison of Pulping and Bleaching of Kraft Softwood and Eucalyptus Pulps, em: 36th. International Pulp and Paper Congress and Exhibition, São Paulo, Brasil, 2003.

[10] Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa, Lenho de reacção, 2015.

[11] Florestal Química, Análise Química da Madeira, (2014). http://florestalqumica.webnode.com/problema-com-a-analise-na-madeira-/ (acedido 13 de Agosto de 2015).

[12] H.F. de Castro, Processos Químicos Industriais II - Apostila 4 - Papel e Celulose, São Paulo, Brasil, 2009.

[13] C.J. Biermann, Handbook of pulping and papermaking, 2nd. ed., Academic Press (Elsevier), 1996.

[14] Polpação Química - Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande, Brasil, 2007.

[15] H. Gonçalves, P. Carapina, R. Silva, S. Freitas, Estudo Preliminar de uma unidade de produção de pasta branca para papel - Processo Kraft, 2007.

[16] RENOVA S.A., Introdução aos processos de produção de celulose e papel, 2013.

[17] M.T. Andreuccetti, Caracterização do licor negro de Eucalipto na etapa de evaporação e correlação das suas propriedades, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, 2010.

[18] M. Cardoso, É.D. de Oliveira, M.L. Passos, Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills, Fuel. 88 (2009) 756–763.

[19] T.D. Barros, Licor Negro, (2013). http://www.agencia.cnptia.embrapa.br (acedido 27 de Fevereiro de 2015).

[20] A.C. Fortunatto, Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose, Universidade de São Paulo, 2014.

[21] S.P. dos S. Teixeira, Análise e potencialidades de espécies químicas presentes no licor negro, Universidade de Aveiro, 2008.

[22] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, 1st. ed., Deutsche Nationalbibliothek, 2009.

[23] I. Brodin, Chemical properties and thermal behaviour of Kraft lignins, KTH Royal Institute of Technology, 2009.

[24] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, Industrial Crops and Products. 20 (2004) 131–141.

[25] D. Stewart, Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics, Industrial Crops and Products. 27 (2008) 202–207.

[26] International Lignin Institute, About Lignin, (2015). http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php (acedido 25 de Agosto de 2015).

[27] H.R. Ghatak, Study and evaluation of electrolysis as a treatment option for non sulfur black liquor, Sant Longowal Institute of Engineering and Technology, 2012. http://hdl.handle.net/10603/3339.

[28] J. Li, Isolation of lignin from wood, Saimaa University of Applied Sciences, 2011.

[29] P. Tomani, The lignoboost process, Cellulose Chemistry and Technology. 44 (2010) 53–58.

[30] F. Öhman, Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor, Chalmers University of Technology, 2006. http://swepub.kb.se/bib/swepub:oai:services.scigloo.org:17039?vw=short&tab2=abs.

[31] M.A. Blanco, C. Negro, J. Tijero, a. C.M.P. De Jong, D. Schmal, Electrochemical Treatment of Black Liquor from Straw Pulping, Separation Science and Technology. 31 (1996) 2705–2712.

[32] W. Jin, R. Tolba, J. Wen, K. Li, A. Chen, Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach, Electrochimica Acta. 107 (2013) 611–618.

[33] S.C.S. Paula, Precipitation of lignin from kraft black liquor, Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia (FEUP), 2010.

[34] J. Geisen, Isolation of lignin from black liquor, CH 318820, 1957.

[35] V.C. Uloth, J.T. Wearing, Kraft lignin recovery: Acid precipitation versus ultrafiltration. I: Laboratory test results, Pulp & paper Canada. 90 (1988) 67–71.

[36] S. De, P.K. Bhattacharya, Flux prediction of black liquor in cross flow ultrafiltration using low and high rejecting membranes, Journal of Membrane Science. 109 (1996) 109–123.

[37] A.S. Jönsson, A.K. Nordin, O. Wallberg, Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration, Chemical Engineering Research and Design. 86 (2008) 1271–1280.

[38] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes., Chemical Society reviews. 35 (2006) 1324–1340.

[39] X. Zhang, C. Xu, H. Wang, Pretreatment of bamboo residues with Coriolus versicolor for enzymatic hydrolysis., Journal of bioscience and bioengineering. 104 (2007) 149–151.

[40] R. Grover, S.S. Marwaha, J.F. Kennedy, Studies on the use of an anaerobic baffled reactor for the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors, Process Biochemistry. 34 (1999) 653–657.

[41] A.P. Buzzini, E.C. Pires, Cellulose pulp mill effluent treatment in an upflow anaerobic sludge blanket reactor, Process Biochemistry. 38 (2002) 707–713.

[42] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology. 38 (2004) 11–41.

[43] M. Zaied, N. Bellakhal, Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry, Journal of Hazardous Materials. 163 (2009) 995–1000.

[44] N. Rastegarfar, R. Behrooz, N. Bahramifar, Electrocoagulation treatment of black liquor from soda-AQ pulping of wheat straw, Environmental Monitoring and Assessment. 187 (2015) 45.

[45] Lenntech, Electrodialysis, (2013). http://www.lenntech.com/electrodialysis.htm (acedido 5 de Agosto de 2015).

[46] A.K. Mishra, P.K. Bhattacharya, Alkaline black liquor treatment by batch electrodialysis, The Canadian Journal of Chemical Engineering. 62 (1984) 723 – 727.

[47] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C.N. Christodoulou, G.N. Karagiorgis, A review on water electrolysis, Pikermi, Grécia, 2004.

[48] C.J. Winter, Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 1–52.

[49] Engineering Tool Box, Fuels - Higher Calorific Values, (2015). http://www.engineeringtoolbox.com/ (acedido 5 de Julho de 2015).

[50] A.M. Kennedy, J.M. Jernigan, Process and apparatus for electrolytically treating black liquor, US2905604, 1959.

[51] D.M.K. Azarniouch, S.B. Prahacs, Recovery of NaOH and other values from spent liquors and bleach plant effluents, US5061343, 1991.

[52] P. Claire, Electrolysis of weak black liquor Part II : Effect of process parameters on the energy efficiency of the electrolytic cell, Journal of Applied Electrochemistry. 25 (1995) 472–478.

[53] H.R. Ghatak, Electrolysis of black liquor for hydrogen production: Some initial findings, International Journal of Hydrogen Energy. 31 (2006) 934–938.

[54] H.R. Ghatak, K. Satish, K. P.P., Electrode processes in black liquor electrolysis and their significance for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy. 33 (2008) 2904–2911.

[55] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd. ed., John Wiley & Sons, Inc., Texas, United States, 2001.

[56] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2011.

[57] J. Briones, Electrolytic Cells, (2012). http://chemwiki.ucdavis.edu/ (acedido 4 de Setembro de 2015).

[58] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. Almeida, a. G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, Voltammetry: A Brief Review About Concepts, Revista Virtual de Química. 5 (2013) 516–537.

[59] Everything Maths, Picture, (2013). http://everythingmaths.co.za/science/grade-12/13-electrochemical-reactions/pspictures/298a30711940232617a05f2338c2dac1.png (acedido 31 de Agosto de 2015).

[60] Wikipedia, Potenciostato, (2015). https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato (acedido 5 de Setembro de 2015).

[61] Autolab Application Note EC08, Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup, 2011.

[62] M. Devengenzo, Standart Electrodes, (2013). http://chemwiki.ucdavis.edu/ (acedido 7 de Setembro de 2015).

[63] E.M. Gross, R.S. Kelly, D.M.C. Jr., Analytical Electrochemistry: Potentiometry, 2014.

[64] Elétrodo Calomelano, (2013). http://image.slidesharecdn.com/seminriopotenciometria-110515211755-phpapp01/95/seminrio-potenciometria-3-728.jpg?cb=1305494365 (acedido 7 de Setembro de 2015).

[65] Elétrodo Ag/AgCl, (2013). http://image.slidesharecdn.com/seminriopotenciometria-110515211755-phpapp01/95/seminrio-potenciometria-5-728.jpg?cb=1305494365 (acedido 7 de Setembro de 2015).

[66] Princeton Applied Research, OCP, (2013). http://www.princetonappliedresearch.com/ (acedido 8 de Setembro de 2015).

[67] Electrochemist's Guide to AfterMath, Open Circuit Potential, (2015). http://www.voltammetry.net/pine/aftermath/echem/open_circuit_potential (acedido 10 de Setembro de 2015).

[68] L. Pereira, Potenciostatos, registradores e osciladores, (2015). http://www.ebah.pt/content/ABAAAfWdQAH/cap7-potenciostatos-registradores-osciladores-outros (acedido 8 de Setembro de 2015).

[69] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, The Handbook of Graphene Electrochemistry, 1st. ed., Springer London Heidelberg, 2014.

[70] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. Almeida, A.G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos, Revista Virtual de Quimica. 5 (2013) 516–537.

[71] R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward, Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes, 2nd. ed., Imperial College Press, 2013.

[72] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode, Electrochimica Acta. 55 (2010) 6775–6781.

[73] D.S.P. Cardoso, L. Amaral, D.M.F. Santos, B. Šljukić, C.A.C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 4295–4302.

[74] Fundamentos teóricos de eletrocoagulação, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

[75] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts Jr., Electrochemistry for chemists, 2.ª ed., Wilen-Interscience, 1995. http://books.google.com/books?id=a6R1QgAACAAJ.

[76] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, Determination of Kinetic and Diffusional Parameters for Sodium Borohydride Oxidation on Gold Electrodes, Journal of The Electrochemical Society. 156 (2009) F67.

[77] A. Sluiter, B. Hames, R.O. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. of Energy, Determination of Ash in Biomass, Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure. (2004) 1–6.

[78] Millipore Water Purification System, (2015). http://www.che.iitb.ac.in/ (acedido 1 de Maio de 2015).

[79] F. Aldaeus, Protocol for round robin test of lignin content in lignin samples (COST FP0901), Tappi. 3 (2010) 14–16.

[80] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Análise instrumental aplicada à polímeros, (2015). https://chasqueweb.ufrgs.br/ (acedido 10 de Setembro de 2015).

[81] T. Sebio-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 109 (2012) 1163–1167.

[82] T.M. Garver, P.T. Callaghan, Hydrodynamics of Kraft Lignins, Macromolecules. 24 (1991) 420–430.

7. Anexos

Anexo A

Os dados presentes neste anexo referem-se às regressões E_p *vs.* ln ν, para cada um dos eléctrodos de trabalho. Nas tabelas que se seguem estão explicitados os seus declives, ordenadas na origem e coeficientes de correlação (R^2).

Refere-se que a nomenclatura utilizada segue a expressão (A1).

$$E_p = A \times \ln \boldsymbol{\nu} + B \qquad \textbf{(A1)}$$

Tabela A1 – Parâmetros das regressões E_p *vs.* ln ν para o eléctrodo de Pt.

Temperatura	25 ºC		35 ºC		45 ºC	55 ºC
Pico	**Pico 1**	**Pico 2**	**Pico 1**	**Pico 2**	**Pico 1**	**Pico 1**
A (V dec^{-1}) (x10^2)	2,73	4,63	4,68	3,29	5,97	0,39
B (V) (x10^2)	13,2	24,6	-3,51	18,0	9,28	-8,91
R^2	0,98	0,97	0,97	1,00	0,94	0,28[4]

Tabela A2 – Parâmetros das regressões E_p *vs.* ln ν para o eléctrodo de Ni.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
A (V dec^{-1}) (x10^2)	4,83	2,18	13,8	10,3
B (V) (x10^2)	24,8	11,7	45,3	28,3
R^2	0,89	0,95	0,75	0,82

Tabela A3 – Parâmetros das regressões E_p *vs.* ln ν para o eléctrodo de Al.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
A (V dec^{-1}) (x10^2)	20,2	3,34	4,73	5,41
B (V) (x10^2)	129	39,7	39,7	44,9
R^2	0,98	0,75	0,84	0,84

[4] Obteve-se um valor demasiado baixo de coeficiente de correlação da regressão de potencial de pico para Pt, a 55 ºC. Este facto levou a que os dados desta recta não fossem utilizados para fins de obtenção de α, uma vez que os pontos não mostram seguir uma tendência linear.

Anexo B

Os dados deste anexo referem-se às regressões j_p *vs.* $\nu^{1/2}$, para cada um dos eléctrodos de trabalho. Nas tabelas que se seguem estão explicitados os seus declives, ordenadas na origem e coeficientes de correlação (R^2).

Refere-se que a nomenclatura utilizada segue a Eq. A2.

$$i_p = \left(D \times \boldsymbol{\nu}^{1/2} + E\right) \times A \qquad \textbf{(A2)}$$

Tabela A4 – Parâmetros das regressões j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para o eléctrodo de Pt.

Temperatura	25 ºC		35 ºC		45 ºC	55 ºC
Pico	**Pico 1**	**Pico 2**	**Pico 1**	**Pico 2**	**Pico 1**	**Pico 1**
D (A V^{-1} s) (x10^2)	1,31	2,30	2,46	3,27	2,46	3,14
E (A) (x10^2)	0,17	0,24	0,30	0,22	0,30	0,33
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,92

Tabela A5 – Parâmetros das regressões j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para o eléctrodo de Ni.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
D (A V^{-1} s) (x10^2)	1,34	1,66	1,12	0,74
E (A) (x10^2)	0,02	0,04	0,19	0,26
R^2	1,00	1,00	1,00	0,89

Tabela A6 – Parâmetros das regressões j_p *vs.* $\nu^{1/2}$ para o eléctrodo de AISI 304.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
D (A V^{-1} s) (x10^2)	9,99	15,2	18,7	20,9
E (A) (x10^2)	0,89	1,30	1,24	1,17
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00

Anexo C

Este anexo aborda os cálculos da concentração molar e do coeficiente de difusão da lenhina no licor negro fraco utilizado ao longo deste trabalho.

O licor negro utilizado ao longo dos ensaios electroquímicos foi exclusivamente o licor negro fraco proveniente do segundo lote, LNFraco2. Assim, os dados e propriedades utilizados ao longo do processo de cálculo referem-se exclusivamente a este efluente.

C.1. Concentração molar de lenhina no licor negro fraco

A concentração molar de lenhina (mol cm^{-3}) no licor negro foi calculada utilizando-se a Eq. A3,

$$C = TSS \times C_{S,\ lenhina} \times \rho_{licor} \times MM_{lenhina}^{-1} \times 10^{-3} \qquad \textbf{(A3)}$$

em que TSS (%) é o teor de sólidos secos do LNFraco2 (igual a 16,7 %), $C_{S,\ lenhina}$ (%) é a fracção de lenhina existente nos sólidos secos (igual a 29%), $MM_{lenhina}$ é massa molar de lenhina e ρ_{licor} é a massa volúmica do licor negro (g dm^{-3}).

O valor de ρ_{licor} foi determinado através da Eq. A4, retirada da referência [18],

$$\rho_{licor} = \left[\left(\frac{TSS}{\rho_S}\right) + \frac{1\text{-}TSS}{\rho_L}\right]^{-1} \qquad \textbf{(A4)}$$

em que ρ_S = 1936 g dm^{-3} e ρ_L = 1012 g dm^{-3} são as densidades do líquido e do sólido presentes no licor negro.[18]

O valor $MM_{lenhina}$ = 1111 g mol^{-1} foi retirado da referência [18], que considerava uma lenhina de licor negro de Kraft proveniente de eucalipto, semelhante ao utilizado neste estudo.

Foram obtidos os valores de C = 4,8 x 10^{-5} mol cm^{-3} e ρ_{licor} = 1100 kg m^{-3}.

C.2. Coeficiente de difusão da lenhina em licor negro

A determinação do coeficiente de difusão da lenhina (D, em cm^2 s^{-1}) foi feita através da relação de Einstein-Stokes, dada pela Eq. A5,

$$D = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \mu_{licor,\ T} \times R_L} \qquad \textbf{(A5)}$$

em que k_B = 1,38 x 10^{-23} J K^{-1} é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta (K), μ_{licor} é a viscosidade do licor (Pa s) e R_L é o raio hidráulico da lenhina (cm).

O valor de R_L foi retirado da referência [82] e μ_{licor} (Pa s) foi estimado através da Eq. A6,

$$\mu_{licor,\ T} = \mu_{licor,\ 298\ K} \times \frac{\mu_{água,\ T}}{\mu_{água,\ 298\ K}} \qquad \textbf{(A6)}$$

em que $\mu_{água,\ T}$ e $\mu_{água,\ 298\ K}$ são as viscosidades da água a temperatura de trabalho (T) e a 298 K, respectivamente – ou seja, utilizou-se assumiu-se que a viscosidade do licor diminui com a temperatura

na mesma proporção que a água (uma aproximação razoável, tendo-se em conta que este efluente é composto em mais de 80% pela mesma).

Anexo D

Os dados deste anexo referem-se às rectas de Tafel, η *vs.* log j (Eq. A7), para cada um dos eléctrodos de trabalho. Nas tabelas que se seguem estão explicitadas declives, ordenadas na origem e coeficientes de correlação (R^2).

$$\eta = |E^0 - E| = a + b \log(-j) \quad \text{(A7)}$$

Tabela A7 – Ordenadas na origem e coeficientes de correlação para o eléctrodo de Pt, a cada temperatura de trabalho.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
b (mV dec^{-1})	87,8	76,1	82,3	99,3
a (mV)	105,6	83,7	81,8	81,9
R^2	1,00	1,00	1,00	0,99

Tabela A8 – Ordenadas na origem e coeficientes de correlação para o eléctrodo de Ni, a cada temperatura de trabalho.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
b (mV dec^{-1})	224,3	241,2	321,7	446,9
a (mV)	387,5	321,8	290,2	294,1
R^2	1,00	0,99	0,99	0,99

Tabela A9 – Ordenadas na origem e coeficientes de correlação para o eléctrodo de AISI 304, a cada temperatura de trabalho.

Temperatura	25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
b (mV dec^{-1})	205,4	174,2	180,7	193,7
a (mV)	388,6	400,7	328,2	379,0
R^2	0,99	0,99	1,00	1,00