



INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ÁGUA EM CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA: UMA TECNOLOGIA VERSÁTIL PARA
O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

GOIÂNIA - GO

MARÇO/2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES
E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Thiago Soares Silva Ribeiro

3. Título do trabalho

Água em condição supercrítica: uma tecnologia versátil para o tratamento de efluentes industriais e produção de hidrogênio

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 19/04/2021, às 17:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO, Discente**, em 22/04/2021, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2012563** e o código CRC **75693CDC**.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ÁGUA EM CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA: UMA TECNOLOGIA VERSÁTIL PARA
O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

Químico Industrial, UEG, 2010

M. Sc. Ciências Moleculares, UEG, 2016

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

GOIÂNIA - GO

MARÇO/2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Ribeiro, Thiago Soares Silva

Água em Condição Supercrítica: Uma Tecnologia Versátil para o Tratamento de Efluentes Industriais e Produção de Hidrogênio [manuscrito] / Thiago Soares Silva Ribeiro. - 2021.

xviii, 131 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso; co-orientador Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2021.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Água em condição supercrítica. 2. tratamento de efluentes industriais. 3. hidrogênio. 4. contaminantes orgânicos. 5. energia renovável. I. Alonso, Christian Gonçalves, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 120 da sessão da Defesa de Doutorado de **Thiago Soares Silva Ribeiro**, que confere o título de **Doutor em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **26 (vinte e seis) dias do mês de março de 2021 (dois mil e vinte e um)**, a partir das **14h00m, via videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada "**Água em condição supercrítica: uma tecnologia versátil para o tratamento de efluentes industriais e produção de hidrogênio**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (IQ-UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)**, coorientador, **Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda (EQ-UFRJ)**, **Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho (DEQ-UEM)**, **Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho (IQ-UFG)** e **Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira (IQ-UFG)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) 26 (vinte e seis) dias do mês de março de 2021 (dois mil e vinte e um).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 26/03/2021, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nelson Roberto Antoniosi Filho, Professor do Magistério Superior**, em 26/03/2021, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 27/03/2021, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Roberto de Oliveira, Usuário Externo**, em 29/03/2021, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?



[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **1968854** e o código CRC **139E636B**.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESPACHO

Atesto, na condição de presidente da banca examinadora, conforme o item 04 da instrução normativa da PRPG nº 001, de 27 de março de 2020, que o **Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda (EQ-UFRJ)**, o **Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho (DEQ-UEM)** e o **Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira (IQ-UFG)** participaram como membros avaliadores, titulares, da defesa de tese de doutorado intitulada "Água em condição supercrítica: uma tecnologia versátil para o tratamento de efluentes industriais e produção de hidrogênio" do discente Thiago Soares Silva Ribeiro, ocorrida aos 26 (vinte e seis) dias do mês de março de 2021 (dois mil e vinte e um), a partir das 14h00m, via videoconferência, por meio da plataforma Google Meet.



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 26/03/2021, às 18:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1969935** e o código CRC **5A829DDB**.

Dedico esse trabalho à minha amada esposa Cristiane e aos meus filhos João Augusto e Matheus. Isso tudo é por vocês!

AGRADECIMENTOS

“Porque Dele e por Ele, para Ele são todas as coisas.” Agradeço a Deus por não ter me deixado desistir nos momentos de incertezas e dificuldades. Por ter me dado força, sabedoria e resiliência para chegar até aqui. Cada vírgula desse trabalho é para o Senhor!

A minha família! Pela compreensão em cada ausência, pelo apoio nos momentos de dificuldade, por viver meus projetos e sonhar meus sonhos. O amor de vocês está acima de qualquer “ponto supercrítico”! É altamente energético e pode “degradar” qualquer adversidade que vier, gerando como subprodutos: paz, esperança e abrigo! Amo vocês mais do que a Química consegue explicar! Ao escrever essas palavras meus olhos se enchem de lágrimas e meu coração se enche de alegria para dizer, com todos os clichês possíveis: Gratidão!

Ao meu amigo e orientador Christian. Você mudou minhas concepções em relação ao perfil adequado de um orientador de doutorado. Afinal, quando imaginaria ter a oportunidade de até mesmo lutar jiu jitsu com ele? (*A parte difícil é não poder finalizar o “chefe”*). Obrigado por não desistir de mim ou da minha rotina louca de trabalho. Seu caráter, seu profissionalismo, sua garra por fazer ciência sem, muitas vezes, a estrutura e o apoio necessário me ensinaram a todo momento. Espero um dia ser para os meus futuros orientandos, a metade do que você é como pessoa e como orientador. A você, toda minha sincera admiração!

Ao meu amigo e Co-orientador Sérgio. Obrigado pela confiança nas inúmeras parcerias desenvolvidas que vão desde passeios motociclísticos à trabalhos com biogás! Você foi o responsável por me permitir conhecer o mundo. Conviver e caminhar com pessoas como você é o tipo de aprendizagem que todos deveriam ter! Espero um dia poder retribuir tudo o que fez em prol da minha formação pessoal e profissional!

Aos meus queridos amigos que o Doutorado e a carreira acadêmica me deram! Lucas, Guilherme, Isabela, Gabriel e Paula vocês foram fundamentais para que conseguisse finalizar esse projeto! Das “balbúrdias” às “English Fridays” (que só aconteceu uma vez), obrigado por toda parceria e apoio!

À Prof^a Carolina Maria Goetz (orientadora do meu TCC na graduação em Química Industrial - UEG) e ao Prof. Olacir Alves Araújo (orientador do meu

mestrado em Ciências Moleculares – UEG). Vocês fazem parte desse momento pois tudo começou com vocês! Obrigado por todo apoio e suporte! Minha admiração e gratidão aos dois!

À Universidade Federal de Goiás, à Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda, representada pelo Cassiano, aos técnicos da Central Analítica da UFG, Ao Laboratório do Grupo de Materiais e Catálise do IFG, aos integrantes do LAMES-UFG, à Faculdade FAMA e à UEM por toda estrutura fornecida durante a execução deste trabalho.

As indústrias parceiras desse projeto pelo fornecimento das amostras de efluentes utilizadas.

A banca examinadora, Prof. Dr. Donato Aranda, Prof. Dr. Lúcio Filho, Prof. Dr. Nelson Antoniosi, Prof. Dr. Guilherme Roberto.

Por fim agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente fizeram parte da realização desse sonho!

“A ciência é, portanto, uma perversão de si mesma, a menos que tenha como fim último, melhorar a humanidade.”

(Nikola Tesla)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Métodos De Tratamentos De Contaminantes Persistentes	4
3.2 Processos De Conversão De Biomassas	7
3.3 Processos Com Água Em Condição Supercrítica (SCWP)	8
3.4 Mecanismos Reacionais – Scwp	12
3.5 Catalisadores Utilizados No Processo De Gaseificação.....	15
3.6 Tratamento De Efluentes Industriais Via SCWP.....	16
3.7 Produção De Hidrogênio	21
3.7.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio via Hidrocarbonetos	22
3.7.2 Tecnologias de Produção de Hidrogênio via Eletrólise da Água	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Preparo Das Amostras	25
4.1.1 Efluente Hormonal Sintético – Teste com o Fármaco Desogestrel	25
4.1.2 Efluente Hormonal Industrial	25
4.1.3 Efluente de uma planta industrial produtora de biodiesel (EPB)	26
4.2 Ensaios de Tratabilidade das Amostras	26
4.3 Caracterização Das Amostras	30
4.3.1 Caracterização da Fase Líquida.....	30
4.3.1.1 Carbono Orgânico Total - COT	30
4.3.1.2 Parâmetros Físico-Químicos.....	31
4.3.1.3 Caracterização da Fase Líquida – Análises de Fitotoxicidade	32
4.3.1.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	33
4.3.1.5 Espectrometria de Massas.....	33
4.3.2 Caracterização da Fase Gasosa	34
4.4 Análise Energética.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Efluentes Hormonais	37
5.1.1 Efluente Hormonal Sintético – Desogestrel (EHS)	37
5.1.2 Efluente Hormonal Industrial (EHI)	47
5.1.3 Conclusões Parciais	61
5.2 Efluente de Uma Planta Industrial Produtora de Biodiesel (EPB).....	63

5.2.1	Parâmetros Físico-Químicos	63
5.2.2	Avaliação de Toxicidade e Subprodutos do Processo.....	69
5.2.3	Avaliação Dos Produtos Gasosos	73
5.2.4	Perspectivas de Uso Dos Gases	82
5.2.4.1	Produção de Amônia.....	83
5.2.4.2	Fischer-Tropsch	85
5.2.4.3	Célula a Combustível	88
5.2.4.4	Uso do gás H ₂ como combustível	92
5.2.4.5	Uso de H ₂ no processo de hidrotreamento de óleo vegetal	93
5.2.4.6	Power-to-X (PtX)	96
5.2.5	Conclusões Parciais	97
6	CONCLUSÃO	101
7	REFERÊNCIAS	103
	CURRÍCULO VITAE.....	126

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3-1** – Representação da fórmula estrutural do hormônio desogestrel. 6
- Figura 3-2** – Principais etapas da gaseificação da biomassa. Fonte: Adaptado de (KNOEF, 2003)..... 9
- Figura 3-3** – A) Opções de conversão hidrotérmica; B) Propriedades da água em condições subcríticas, próximas do ponto crítico e supercríticas a 25,3 MPa. (Adaptado de (HE et al., 2014))..... 10
- Figura 4-1** – Unidade experimental de tratamento de efluentes via SCWP..... 27
- Figura 4-2** – Modelo esquemático simplificado da unidade experimental de tratamento de efluentes via SCWP 27
- Figura 4-3** – Fluxograma com as condições de temperatura, vazão e pressão utilizadas nos testes de tratamento das amostras de contaminantes orgânico-industriais 29
- Figura 4-4** - Representação gráfica da disposição das sementes em uma placa de Petri. Fonte: Próprio autor. 33
- Figura 5-1** – a) Efeito da temperatura e da taxa de fluxo de alimentação na redução de COT de amostras de águas residuais hormonais sintéticas ($COT_{inicial} = 589 \text{ mg L}^{-1}$); e b) Amostras de efluentes hormonais sintéticos antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar). 38
- Figura 5-2** – Cromatogramas de HPLC das amostras de desogestrel padrão e amostras de EHS tratadas à 260 bar, faixa de temperatura de 400 à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes taxas de fluxo de alimentação: A) 5 mL min^{-1} e B) 10 mL min^{-1} 39
- Figura 5-3** – Composição e vazão total normalizada (NmL min^{-1}) da fase gasosa em função da temperatura ($^\circ\text{C}$) no tratamento de EHS (260 bar) em diferentes vazões de alimentação de: A) 5 mL min^{-1} ; B) 10 mL min^{-1} ; C) 15 mL min^{-1} ; D) 20 mL min^{-1} ; e E) 25 mL min^{-1} 40
- Figura 5-4** – Representação gráfica da razão $\text{CH}_4/(\text{CO}+\text{CO}_2+\text{C}_2)$ em função da temperatura reacional. 41
- Figura 5-5** - A) Gráfico do abatimento de COT de amostras de EHI em função da temperatura reacional (Vazão de alimentação igual a 10 mL min^{-1} , 260 bar). B) Amostras de EHI antes e após o tratamento via SCWP (10 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar). 48
- Figura 5-6.** A) Comparação da germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EHI não tratadas e tratadas (400 e $700 \text{ }^\circ\text{C}$) em relação ao controle negativo (CN); B) Protrusão da raiz de sementes de pepino expostas à amostra de águas residuais tratadas ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) após 120 h de incubação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 57

Figura 5-7 – Espectro de massas para amostras de EHI.	59
Figura 5-8. Composição e vazão total normalizada (NmL min^{-1}) dos gases produzidos por tratamento via SCWP de amostras de EHI em função da temperatura (vazão de alimentação igual a 10 mL min^{-1} ; 260 bar).	60
Figura 5-9 - a) Abatimento de COT de amostras de efluentes de biodiesel tratadas a diferentes vazões e temperaturas ($p = 260 \text{ bar}$); b) Amostras de efluentes de biodiesel antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar). ...	64
Figura 5-10. A) Destaque da germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EPB não tratadas e tratadas a diferentes temperaturas, 5 mL min^{-1} e 260 bar, frente ao controle negativo (CN); B) Protrusão da raiz de sementes de pepino expostas à amostra de águas residuais tratadas (5 mL min^{-1} , 260 bar, $700 \text{ }^\circ\text{C}$) após 120 h de incubação em $20 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Figura 5-11 – Espectro de massas para amostras de EPB.	73
Figura 5-12 – Composição e vazão total normalizada (NmL min^{-1}) da fase gasosa em função da temperatura ($^\circ\text{C}$) no tratamento de amostras de EPB (260 bar) em diferentes vazões de alimentação de: A) 5 mL min^{-1} ; B) 10 mL min^{-1} ; C) 15 mL min^{-1} ; D) 20 mL min^{-1} ; e E) 25 mL min^{-1}	74
Figura 5-13 – Razão entre a vazão (NmL min^{-1}) de gases gerados no tratamento de amostras de EPB e a vazão de alimentação (5 à 25 mL min^{-1}), em função da temperatura ($400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, à pressão constante de 260 bar). A) H_2 ; B) CO ; C) CO_2 e D) CH_4	75
Figura 5-14 – Representação esquemática do consumo de energia nas transformações isotérmica e isobárica do processo de aquecimento e pressurização do sistema para o tratamento via SCWP.	79
Figura 5-15 – Etapas do processo de hidrotreamento de óleos triglicéridos para obtenção de HVO, propano e derivados (Adaptado de ZHAO et al. (2017)).	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das reações químicas envolvidas nos processos dia SCWP (HE et al., 2014).	14
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos de qualidade das amostras de EHI bruto e tratado via SCWP.....	50
Tabela 3 – Dados comparativos sobre tratamento de efluentes industriais farmacêuticos	54
Tabela 4 - Comprimento médio da protrusão radicular de sementes de pepino (<i>C. sativus</i>) após 120 horas de exposição a amostras tratadas e não tratadas de EHI.	56
Tabela 5 - Principais compostos analisados por espectrometria de massas em amostras de EHI não tratadas e tratadas com SCWP.	58
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos de qualidade das amostras de EPB bruto e tratado via SCWP.....	65
Tabela 7 - Média dos comprimentos das raízes de pepino (<i>C. sativus</i>), após 120 horas de exposição aos efluentes de uma planta produtora de biodiesel antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min ⁻¹ , 260 bar).....	69
Tabela 8 - Principais compostos determinados por espectrometria de massas em amostras de EPB não tratadas e tratadas com SCWP.	72
Tabela 9 – Amostras de biomassas e resíduos utilizados na produção de hidrogênio via SCWP.....	77
Tabela 10 – Projeção da produção de H ₂ obtido por tratamento de efluentes provenientes de uma planta produtora de biodiesel (EPB) via SCWP.....	78
Tabela 11 – Potencial energético gerado da queima dos gases de exaustão provenientes do tratamento de amostras de EPB via SCWP.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

COT – Carbono Orgânico Totbal

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

OG – Óleos e Graxas

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes Industriais

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SCWP – Processo com Água em Condição Supercrítica

RESUMO

Os processos industriais trazem consigo uma importante preocupação: o manejo correto dos resíduos gerados sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. Dentre os diversos tipos de efluentes industriais (resíduos líquidos), os que são gerados em indústrias farmacêuticas produtoras de medicamentos hormonais ou em plantas produtoras de biodiesel se destacam pelo seu potencial poluidor e pela elevada carga orgânica, respectivamente. Logo, é fundamental realizar o tratamento adequado desses efluentes industriais, o que não ocorre em muitos dos processos convencionais utilizados em estações de tratamento de efluentes (ETE). É nesse cenário que o objetivo deste trabalho foi tratar amostras de efluentes hormonais (sintéticos (EHS) e industriais (EHI)), além de amostras de efluentes provenientes de uma planta produtora de biodiesel (EPB) utilizando o processo com água em condição supercrítica (SCWP), em um reator de fluxo contínuo na ausência de catalisadores, visando a degradação dos contaminantes e a obtenção de gás hidrogênio, gás de síntese e outros gases combustíveis. A utilização de amostras com composição química tão diferente se justifica pela intenção de avaliar a versatilidade do tratamento de efluentes industriais via SCWP tanto para fins ambientais quanto para fins energéticos. A fase líquida foi caracterizada pela determinação de parâmetros físico-químicos como carbono orgânico total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Óleos e Graxas (OG), pH, compostos nitrogenados, metais, dentre outros, além de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para as amostras de EHS, espectrometria de massas (EM), e testes de fitotoxicidade com sementes de pepino (*Cucumis sativus*). A fase gasosa foi caracterizada por cromatografia gasosa (CG). Em relação à redução de COT, foi possível reduzir entre 80% e 90% de COT nas amostras de EHS para a maioria das condições de vazão de alimentação avaliadas a 700 °C e para as amostras de EHI foi obtido o valor máximo de 89,6% de redução de COT à maior temperatura avaliada. Nas amostras de EPB o valor máximo de redução de COT atingido foi de 98,8%. Os outros parâmetros físico-químicos analisados apontam para a mesma tendência: quanto maior a temperatura e o tempo espacial, maior será a eficiência do processo em relação à redução dos parâmetros físico-químicos. Os testes de fitotoxicidade frente às sementes de pepino, indicam uma redução significativa do efeito tóxico dos compostos químicos presentes nas amostras iniciais, em tratamentos a partir de 600 °C. Os resultados de espectrometria de massas apontam para a predominância de ésteres e ácidos graxos em ambas as amostras analisadas. A caracterização dos gases mostrou que a produção de gás hidrogênio se destaca dentre os outros gases, sendo que a quantidade produzida no tratamento de amostras de EPB (885,9 NmL_(H₂)/mL_(EPB alimentado)) indicam diversas possibilidades do uso desse gás em processos industriais tais como Produção de Amônia, Produção de novos compostos via processo de Fischer-Tropsch, Células a combustível, Queima como combustível, Processos de fabricação de óleo vegetal hidrotratado (HVO), Tecnologias *Power-to-X* (PtX). Diante dos resultados é possível inferir que o tratamento de contaminantes orgânicos via SCWP é bastante promissor tanto para fins energéticos quanto para fins ambientais.

Palavras-Chaves: Água em condição supercrítica, tratamento de efluentes industriais, hidrogênio, contaminantes orgânicos, energia renovável.

ABSTRACT

Industrial processes bring with them an important concern: the correct management of waste generated, whether solid, liquid or gaseous. Among the various types of industrial wastewater, those generated in pharmaceutical industries that produce hormonal drugs or in biodiesel producing plants stand out for their polluting potential and high organic load, respectively. Therefore, it is essential to perform the appropriate treatment of these industrial wastewater, which does not occur in many of the conventional processes used in wastewater treatment stations (WTS). In this scenario that the objective of this work was to treat samples of hormonal (synthetic (EHS) and industrial (EHI)) wastewater, in addition to samples of wastewater from a biodiesel producing plant (EPB) using the process with supercritical water (SCWP), in a continuous flow reactor in the absence of catalysts, aiming at the degradation of contaminants and obtaining hydrogen gas, syngas and other fuel gases. The use of samples with such a different chemical composition is justified by the intention to evaluate the versatility of the wastewater treatment via SCWP for both environmental and energy purposes. The liquid phase was characterized by the determination of physical-chemical parameters such as total organic carbon (TOC), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOD), Oils and Greases (OG), pH, nitrogen compounds, metals, among others, in addition to high performance liquid chromatography (HPLC), for EHS samples, mass spectrometry (EM), and phytotoxicity tests with cucumber seeds (*Cucumis sativus*). The gas phase was characterized by gas chromatography (GC). Regarding the reduction of TOC, it was possible to reduce between 80% and 90% of TOC in the EHS samples for most of the feed flow rate conditions evaluated at 700 °C and for the EHI samples the maximum value of 89 was obtained, 6% reduction in TOC at the highest temperature evaluated. In EPB samples, the maximum TOC reduction value reached was 98.8%. The other physical-chemical parameters analyzed point to the same trend: the higher the temperature and the spatial time, the greater the efficiency of the process in relation to the reduction of physical-chemical parameters. The phytotoxicity tests against cucumber seeds, indicate a significant reduction in the toxic effect of the chemical compounds present in the initial samples, in treatments from 600 °C. The results of mass spectrometry point to the predominance of esters and fatty acids in both samples analyzed. The characterization of the gases showed that the production of hydrogen gas stands out among the other gases, and the amount produced in the treatment of EPB samples (885.9 NmL(H₂)/mL (powered EPB)) indicates several possibilities of using this gas in industrial processes such as Ammonia Production, Production of new compounds via Fischer-Tropsch process, Fuel cells, Burning as fuel, Hydrotreated vegetable oil (HVO) manufacturing processes, Power-to-X technologies (PtX). In view of the results, it is possible to infer that the treatment of organic contaminants via SCWP is quite promising for both energy and environmental purposes.

Keywords: Supercritical water, wastewater treatment, hydrogen, organic contaminants, renewable energy.

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico traz consigo benefícios em contraponto à um aumento da demanda energética, em grande parte, oriunda de combustíveis fósseis. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia e o aprimoramento de processos sustentáveis para produção de combustíveis (vetores energéticos), com maior eficiência e baixo custo é fundamental.

As empresas que participam desse cenário de modernização da sociedade respondem pela geração de resíduos tóxicos em larga escala (sólidos ou líquidos), os quais devem ser tratados antes de sua disposição final. Dentre as atividades industriais potencialmente poluidoras, em especial no parque industrial do Estado de Goiás é possível destacar as indústrias farmacêuticas (hormônios e antibióticos), agroindústrias (alimentos, biodiesel, sucroalcooleira), cosméticas, de polímeros, de papel e celulose. Nesse cenário, a remoção/tratamento de contaminantes presentes em águas residuárias, viabilizando seu reuso, é fundamental não somente por questões ambientais como também para a sustentabilidade hídrica do setor industrial. A utilização desses resíduos como matéria prima para obtenção de compostos de interesse industrial e/ou energético deve ser considerada como alternativa de destinação final, agregando valor à cadeia produtiva (GUPTA et al., 2012; STEINLE-DARLING; SUTHERLAND; SALVESON, 2016).

Dentre as muitas tecnologias e alternativas para destinação final de resíduos orgânicos das mais diversas atividades, aquelas voltadas à obtenção de gases combustíveis (gás de síntese, hidrogênio e metano) é crescente no cenário mundial conforme constatado pelo número de estudos voltados à pirólise, pirólise rápida e a gaseificação hidrotermal com fluidos supercríticos. Em especial, nos processos de gaseificação hidrotermal, em que a biomassa entra em contato com a água na condição supercrítica, que atua não somente como solvente mas também como reagente no processo de oxidação de compostos orgânicos, a utilização de efluentes industriais contendo contaminantes persistentes surge como alternativa interessante tendo em vista a dispensa de tratamentos prévios e a alta carga orgânica presente (ABELLEIRA et al., 2013; MARRONE, 2013; ZHANG et al., 2016).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo principal propor o tratamento de efluentes industriais (hormonais e agroindustriais) empregando-se água na condição supercrítica, no intuito de adequá-los aos padrões regionais de emissão em redes coletoras além da possibilidade de gerar hidrogênio e/ou gás de síntese como produtos do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o tratamento de contaminantes orgânico-industriais (hormonais e agroindustriais) por meio de processos hidrotérmicos de gaseificação com água em condições supercríticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do tempo espacial sobre a eficiência no tratamento para diferentes contaminantes orgânico-industriais (hormonais e agroindustriais) por meio do estudo das vazões de alimentação das amostras no sistema reacional;
- Avaliar o efeito das condições de temperatura à pressão constante (260 bar) sobre o desempenho do tratamento de contaminantes orgânico-industriais (hormonais e agroindustriais), bem como na produção de gases combustíveis e/ou gás de síntese;
- Realizar a análise da qualidade do efluente tratado para possível emissão em redes coletoras, de acordo com padrões estabelecidos pela Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás (CODEGO), Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos);
- Produzir gases combustíveis e/ou gás de síntese a partir do tratamento dos contaminantes orgânico-industriais (hormonais e agroindustriais);
- Realizar a caracterização por meio de cromatografia gasosa dos gases produzidos pelos processos de tratamento com água em condição supercrítica;

3 REVISÃO DA LITERATURA

Os principais tópicos sobre os desafios do tratamento de efluentes industriais (hormonais e agroindustriais), os processos de tratamento com água em condição supercrítica (mecanismos, aplicações e parâmetros operacionais) além da produção de hidrogênio (principal gás produzido nesse processo) foram abordados nesse capítulo.

3.1 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE CONTAMINANTES PERSISTENTES

O tratamento de efluentes industriais é realizado basicamente em 4 etapas: preliminar; primária; secundária; e terciária. A etapa preliminar é constituída por sistemas de gradeamento, peneiras e caixas retentoras de areia ou óleo, no intuito de remover sólidos grosseiros que podem danificar bombas e equipamentos durante o processo de tratamento. Na etapa primária (físico-química) ocorrem principalmente os processos de coagulação e floco-decantação que desestabilizam partículas coloidais em suspensão, gerando o chamado lodo químico que é composto por matéria orgânica, sólidos suspensos/dissolvidos e metais dissolvidos no efluente em tratamento (QASIM, 2017).

Em seguida ocorre a etapa secundária, ou biológica, na qual os microrganismos presentes no meio (anaeróbico ou aeróbico) degradam a matéria orgânica remanescente (NGUYEN et al., 2021; VON SPERLING, 2007). Por fim, quando há a necessidade de obter um efluente tratado com qualidade dentro dos padrões legais de descarte em redes coletoras ou superior para possível reuso (indústrias farmacêuticas, alimentícias, dentre outras), é realizada a etapa terciária, também conhecida como “etapa de polimento”, sendo aplicados os processos de filtração em membranas (ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa), adsorção com carvão ativado, além dos processos de degradação química (CODEGO, 2016; CONAMA, 2011; RIZZO et al., 2015; VON SPERLING, 1996).

O método convencional de tratamento de efluentes industriais não é eficaz na remoção de alguns compostos recalcitrantes ou persistentes, devido à estabilidade química e baixa biodegradabilidade desses materiais. Logo, processos de degradação química realizados na presença de compostos com elevado poder

oxidante se tornam uma opção de grande interesse no cenário ambiental, como é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) (AHMED et al., 2017; BOURGIN et al., 2018).

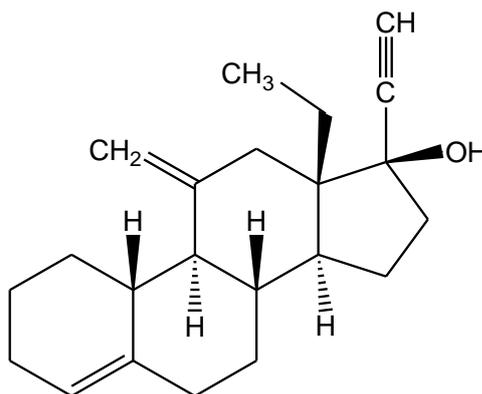
Os POAs são processos que promovem a geração de hidroxilas radicalares ($\bullet\text{OH}$) com elevado potencial reativo, para atuar na degradação de compostos orgânicos. Os processos mais utilizados são o de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{radiação ultravioleta}$) e o de oxidação na presença de Ozônio e radiação UV (O_3/UV) (MARTÍNEZ et al., 2018; MARTINS et al., 2011). Tendo em vista o eminente custo com os reagentes utilizados nos POAs e a possibilidade de geração de subprodutos, provenientes da degradação parcial de contaminantes, com elevado grau de toxicidade, é que se faz necessário o estudo de novos métodos de tratamento desses compostos (OTURAN e AARON, 2014)

Resíduos de medicamentos como antibióticos e hormônios, quando não são tratados de forma adequada nas estações de tratamento, podem ser considerados um problema ambiental significativo tendo em vista os possíveis efeitos adversos causados nos corpos hídricos receptores (SVOJITKA et al., 2017). O estudo feito por Ejhed et al. (2018) mostra que foram encontrados mais de 28 tipos diferentes de resíduos de fármacos, com destaque para Sinvastatina, Estrona, Estradiol, Etinilestradiol, Diclofenaco, Cafeína, Ibuprofeno, dentre outros, o que podem causar um efeito nocivo tanto à flora quanto à fauna.

Os hormônios, especialmente, são conhecidos por causar distúrbios endócrinos que podem afetar o ecossistema (LI; YANG, 2018). Hormônios esteróides, como estrogênios, androgênios, progestogênios, glicocorticóides e mineralocorticóides, são freqüentemente encontrados no meio ambiente (CHANG; WAN; HU, 2009; TRAN; REINHARD; GIN, 2018). Mesmo em níveis baixos, os hormônios podem afetar o crescimento, o desenvolvimento e a reprodução dos organismos aquáticos (NARVÁEZ et al., 2019; YIEN FANG et al., 2019). Geralmente, a presença desses poluentes no meio ambiente está ligada à coleta de esgoto doméstico, escoamento agrícola e efluentes industriais (LEI et al., 2020). Assim, o desenvolvimento de métodos de tratamento eficazes para tais compostos é de grande relevância considerando o impacto ambiental que pode ser causado pelas limitações dos processos convencionais (CHENG et al., 2020; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; YARAHMADI et al., 2018).

Um exemplo específico de hormônio progestagênicos que pode ser um contaminante perigoso em relação à ecotoxicologia é o desogestrel (**Figura 3-1**) (KUMAR et al., 2015), amplamente utilizado no Brasil (BARCELLOS; BOLLMANN; AZEVEDO, 2019). Esses fatores apontam para a necessidade de pesquisas para promoção do tratamento adequado dos resíduos deste composto.

Figura 3-1 – Representação da fórmula estrutural do hormônio desogestrel.



Adaptado de (IBRAHIM et al., 2020)

Outro tipo de efluente industrial de difícil tratamento é o gerado por plantas produtoras de biodiesel. Eles se caracterizam por elevadas concentrações de óleos e graxas, metanol, ácidos graxos, metil ésteres e glicerol, com concentrações de DQO entre 250.000 e 450.000 mg L⁻¹. Na Tailândia, por exemplo, algumas plantas de produção são mais propensas a encaminhar seus resíduos líquidos para outras empresas especializadas no tratamento de efluentes devido à sua incapacidade de tratá-los, pagando cerca de 160 dólares por metro cúbico de efluente (KUMJADPAI et al., 2011). Outras técnicas utilizadas são a flotação como pré-tratamento (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009), coagulação (KUMJADPAI et al., 2011; NGAMLERDPOKIN et al., 2011), processos biológicos (SUEHARA et al., 2005), adsorção (PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2013), eletrofloculação (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009), e eletrofloculação seguida por ozonólise (PINAR TANATTI et al., 2019).

A redução da eficiência nos sistemas de tratamento físico-químicos e microbiológicos, mostram a necessidade de se desenvolver tecnologias que

consigam reduzir a carga orgânica do material (DAUD et al., 2015), como ocorrem nos processos de gaseificação de biomassas (KIPÇAK; SÖĞÜT; AKGÜN, 2011).

3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSAS

A conversão de biomassas em gases combustíveis pode ser realizada por diversos processos. Dentre eles, destacam-se os processos à altas temperaturas (~600°C) realizados na ausência de oxidantes, como por exemplo, a pirólise (biomassa seca) e a pirólise rápida conhecida como “*fast pyrolysis*” (biomassa seca), bem como a gaseificação hidrotérmica (possibilidade de utilização de biomassa úmida). A realização de pesquisas para a viabilização técnica desses processos em grande escala é de grande relevância industrial (ANTAL et al., 2000; BOUKIS et al., 2006; GUO et al., 2012; MATSUMURA et al., 2007).

O processo de pirólise consiste na degradação termoquímica que ocorre quando se aplica calor à uma substância ou material, em atmosfera com ausência de oxigênio. Trata-se de um processo endotérmico que necessita de uma fonte externa de energia térmica para que ocorra seu desenvolvimento. Pode-se obter produtos de interesse industrial tanto na fase líquida ou gasosa quanto na fase sólida remanescente. Santos et al. (2018) realizaram a pirólise do lodo de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), na ausência e presença do catalisador, óxido de cálcio (CaO). Os experimentos de pirólise do lodo, previamente seco em um forno, ocorreram no tempo de residência de 120 minutos, temperatura de 450 °C e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹. A fração gasosa obtida foi constituída de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (GÓMEZ et al., 2018).

Similarmente, a pirólise rápida também ocorre na ausência de oxigênio. O que a difere da pirólise convencional é que partículas relativamente pequenas são rapidamente aquecidas até atingirem temperaturas em torno de 600 °C e pressões discretamente acima da atmosférica, o que na maioria das vezes, apresenta um rendimento superior de bio-óleo (BRUNNER, 2009; TRUBETSKAYA et al., 2018). Félix et al. (2017), por exemplo, testaram resíduos de eucalipto previamente secos à 90 °C em um reator de pirólise rápida na ausência e presença de catalisador à

base de sílica e alumina. O experimento mostrou que foi possível obter três fases: bio-óleo (44,6%), biocarvão (38,5%) e biogás (16,9%), na ausência do catalisador.

Analisando os processos de pirólise convencional e pirólise rápida, a etapa de secagem prévia da biomassa pode elevar drasticamente o custo do processo, inviabilizando-o (ALVAREZ et al., 2014; TRUBETSKAYA et al., 2018). Desta forma, estudos envolvendo processos de conversão que utilizam biomassas úmidas podem ser de grande relevância. Dentre esses processos, a gaseificação em meio contendo fluidos em condição supercrítica figuram como alguns dos mais promissores (IBRAHIM; AKILLI, 2019; NANDA et al., 2016a; OKOLIE et al., 2019; RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018).

3.3 PROCESSOS COM ÁGUA EM CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA (SCWP)

A gaseificação pode ser definida como um processo de conversão de biomassas sólidas ou líquidas (que contenham carbono em sua composição) em gases com destaque para hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O processo envolve a oxidação parcial da matéria em condições com elevados valores de temperatura e pressão na presença de um agente de gaseificação que pode ser o ar, dióxido de carbono, vapor d'água ou sua mistura (ARENA et al., 2015). O processo de gaseificação apresenta, dentre outras vantagens, maior eficiência em relação aos processos oxidativos convencionais e menor custo quando comparado ao processo de destruição térmica via incineração (THOMASON; MODELL, 1984).

A **Figura 3-2** mostra as etapas de gaseificação de biomassas. Primeiramente ocorre a pirólise, etapa na qual pode se formar carvão vegetal, alcatrão e gases. Paralelamente, uma pequena fração da biomassa é oxidada, no intuito de elevar a temperatura do sistema reacional até a faixa ideal de operação, o que varia principalmente com o tipo de agente de gaseificação utilizado. Posteriormente ocorre a gaseificação dos produtos obtidos na pirólise convertendo-os em gás de síntese e outros possíveis gases combustíveis na presença ou não de catalisadores (KNOEF, 2003).

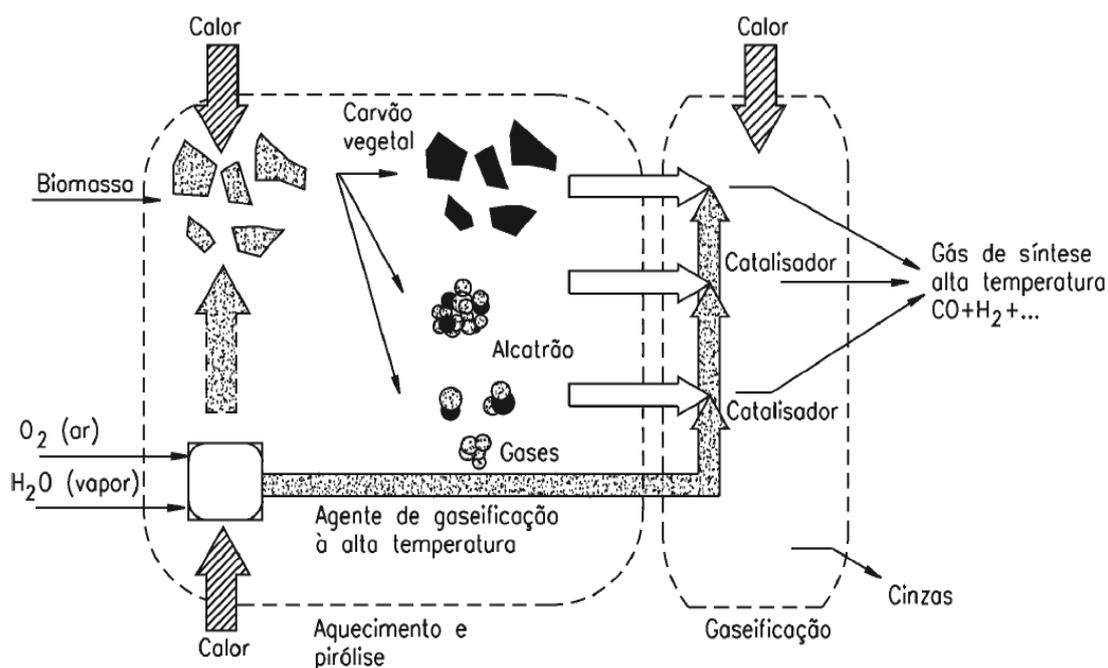


Figura 3-2 – Principais etapas da gaseificação da biomassa. Fonte: Adaptado de (KNOEF, 2003).

Em relação aos agentes de gaseificação, cada opção possui vantagens e desvantagens em sua aplicação. Estudos mostram que a água em condição supercrítica surge como uma das opções mais interessantes, tendo em vista que há a possibilidade de realizar a limpeza do gás “*in situ*”, a maior parte do CO₂ e de outros contaminantes como H₂S, NH₃ e HCl podem ficar retidos na fase líquida, obtendo alto teor de hidrogênio no gás (> 50%) e o mais interessante para viabilização de processos industriais: a gaseificação de biomassas úmidas ou em fase líquida (WANG et al., 2008).

Quando um fluido atinge condições específicas de temperatura e pressão pode-se encontrá-lo no estado supercrítico, onde assume características tanto de líquido quanto de gás. A água em condição supercrítica ($T \geq 374,3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P \geq 22,1 \text{ MPa}$), é considerada um gás denso com propriedades de transporte, menor valor de massa específica, viscosidade reduzida, alto coeficiente de difusão e capacidade de solubilizar matéria orgânica devido à diminuição de sua constante dielétrica, parâmetro usado para medir a polaridade e a solubilidade do fluido. A constante dielétrica mais baixa reflete no aumento da solubilidade de compostos orgânicos e na redução da solubilidade de compostos inorgânicos. Na **Figura 3-3** é ilustrado o diagrama de fases da água com as regiões mais adequadas para

obtenção de produtos químicos de interesse energético e algumas de suas propriedades físico-químicas (HE et al., 2014; JAPAS e FRANCK, 1985)

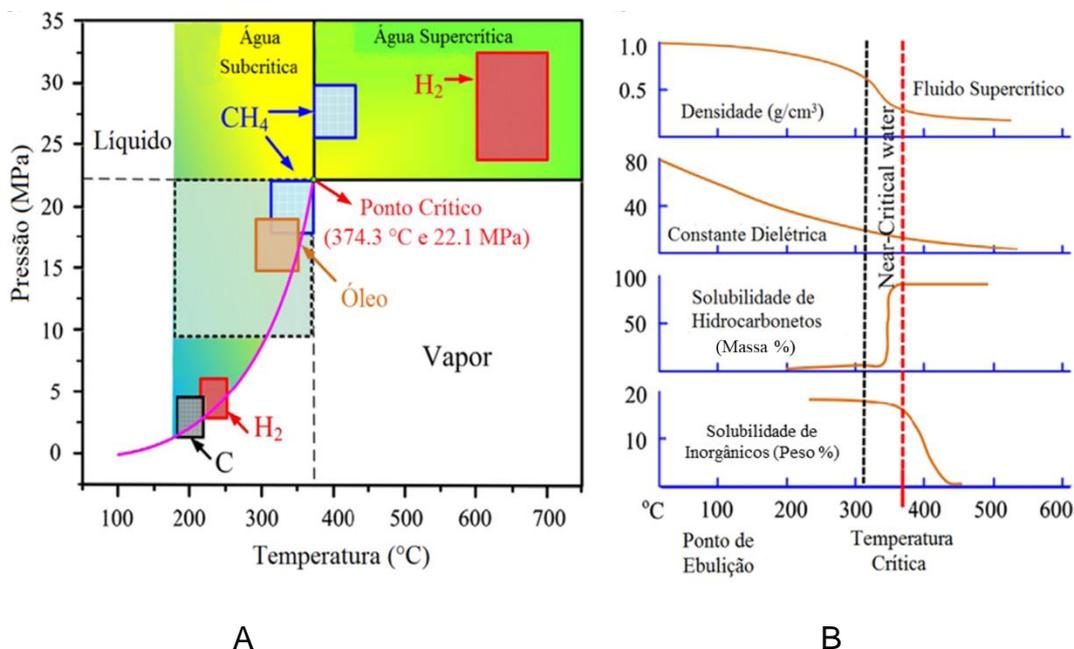


Figura 3-3 – A) Opções de conversão hidrotérmica; B) Propriedades da água em condições subcríticas, próximas do ponto crítico e supercríticas a 25,3 MPa. (Adaptado de (HE et al., 2014))

Para a produção de hidrogênio, existem duas regiões de destaque. A primeira é observada em pressão entre 3 e 5 Mpa (temperatura entre 200 e 250 °C) enquanto que a segunda está na região de 23 e 35 MPa (temperatura entre 600 e 700 °C), sendo que a segunda região é a mais discutida neste trabalho tendo em vista que foi utilizada a água em condição supercrítica no tratamento de efluentes industriais.

Diversos estudos são realizados para uma maior compreensão dos parâmetros reacionais envolvidos quando água no estado supercrítico é utilizada. Halstead (2016) estudou o efeito da água supercrítica no grau de dissociação dos ácidos acético e oxálico, tendo em vistas que espécies com baixos valores de pH influenciam diretamente no processo de corrosão de reatores. A partir de seus resultados, foi possível concluir que a dissociação desses ácidos é favorecida em valores menores de temperatura, o que viabiliza a possível utilização da água

nessas condições para utilização de biomassas contendo resíduos de ácidos orgânicos (HALSTEAD, 2016), o que pode ocorrer em resíduos de biodiesel tendo em vista a presença de ácidos graxos, por exemplo (PINAR TANATTI et al., 2019).

Kang et al. (2016) estudaram o processo de obtenção de hidrogênio por meio da conversão de biomassas contendo lignina e celulose, utilizando subprodutos como farelo de canola, palha de trigo e grama selvagem. Os dados experimentais mostraram que os catalisadores de K_2CO_3 e à base de níquel foram as melhores opções nas condições estudadas. Na produção de hidrogênio, observaram que os principais parâmetros de controle são a temperatura, o catalisador e o tipo de biomassa, sendo que os melhores resultados de produção de hidrogênio foram obtidos para as amostras de farelo de canola.

Chen et al. (2016) utilizaram água sub e supercrítica no tratamento de efluentes contendo metais pesados e matéria orgânica. Os primeiros testes foram realizados com efluentes sintéticos contendo soluções de etanol (simulando a matéria orgânica) e acetato de zinco (simulando metais pesados). A cinética de degradação foi realizada com base na redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) nas amostras. Após a realização dos testes preliminares, os pesquisadores observaram a degradação da matéria orgânica, reduzindo a DQO de 1000 mg L^{-1} (antes do tratamento) para 29 mg L^{-1} após 30 minutos de reação à $390 \text{ }^\circ\text{C}$ e 221 bar.

Um dos grandes entraves na utilização dos Processos com Água em Condição Supercrítica (do inglês *Supercritical Water Process* - SCWP) em escala industrial, é o elevado consumo energético dos reatores (AHMAD et al., 2016). Com base nessa preocupação, Chen et al. (2010) desenvolveram um sistema de produção de hidrogênio via SCWP usando energia solar. Os testes de gaseificação foram realizados com sucesso em amostras de glicose, farinha de milho e trigo. Dentre os resultados mais expressivos, a gaseificação da mistura entre farinha de milho e carboximetilcelulose se destaca, com a geração de 43% de H_2 em relação ao total dos outros gases produzidos (CO , CO_2 e CH_4). Os resultados experimentais confirmaram a viabilidade do sistema e suas vantagens, o que mostra que estudos direcionados para integração energética no processo são de grande relevância (CHEN et al., 2010).

Para a realização de propostas de tratamento de biomassas diversas (incluindo os efluentes industriais), é fundamental entender como ocorre o mecanismo de reação via SCWP, a ser abordado a seguir.

3.4 MECANISMOS REACIONAIS – SCWP

As reações envolvidas no SCWP podem ocorrer por dois mecanismos: o iônico e o radicalar. Existem diversos caminhos reacionais possíveis no tratamento de biomassas via SCWP e a complexidade dessas reações aumenta diretamente com a complexidade dos compostos a serem tratados/gaseificados. Nesse cenário, se destacam as Equações Químicas 1 à 5, conforme **Tabela 1** (HE et al., 2014).

Abaixo do ponto crítico (subcrítico), o produto iônico da água (K_w) aumenta com o aumento da temperatura em três ordens de magnitude, passando de $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (25 °C) para $10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (300 °C). Acima dessa temperatura, o K_w diminui drasticamente para $10^{-20} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (380 °C) (MÖLLER et al., 2011). Isso indica que no subcrítico, as reações iônicas são favorecidas pelas concentrações mais elevadas das espécies H^+ e HO^- . Outro fator importante é que a água em condições subcríticas possui massa específica mais elevada do que na condição supercrítica, logo, os processos de hidrólise são favorecidos. Desta forma, compostos de elevada massa molar podem ser hidrolisados em fragmentos menores e dissolvidos em água para posterior oxidação e gaseificação (HE et al., 2008).

Em contraste com a hidrólise, as condições de temperaturas elevadas, baixa massa específica e o enfraquecimento das ligações de hidrogênio, fazem com que os mecanismos de reações radicalares prevaleçam (KRUSE; DINJUS, 2007). O mecanismo radicalar é composto pela geração de radicais livres e a rápida reação dessas espécies químicas com outros compostos presentes no meio (GUO et al., 2010), com destaque para o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), fundamental no processo. As reações 6 à 12, em que ocorrem a formação e o consumo de $\cdot\text{OH}$ contribuem significativamente para a cinética geral.

Como o H_2O_2 formado na reação 9 pode subsequentemente gerar dois radicais ($\cdot\text{OH}$), o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), que é um oxidante menos reativo,

pode gerar efetivamente três radicais ($\cdot\text{OH}$) na presença de água (AKIYA; SAVAGE, 2002).

Tabela 1 – Resumo das reações químicas envolvidas nos processos dia SCWP (HE et al., 2014).

Descrição da Reação	Equação Química Balanceada	Número
Reação geral de gaseificação via SCWP	$CH_xO_y + (2 - y)H_2O \rightarrow CO_2 + (2 - y + 0.5x)H_2$	1
Reforma com vapor d'água (<i>Steam reforming reaction – SRR</i>)	$CH_xO_y + (1 - y)H_2O \rightarrow CO + (1 - y + 0.5x)H_2$	2
Deslocamento água-gás (<i>Water-gas Shift - WGS</i>)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	3
Metanação do CO	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	4
Metanação do CO ₂	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	5
Vias de formação e de reação de compostos radicalares (<i>R representa um composto químico que participará da reação</i>)	$H_2O \rightarrow H\cdot + \cdot OH$	6
	$H_2O + \cdot O \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$	7
	$\cdot OH + \cdot HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	8
	$H_2O + \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + \cdot OH$	9
	$R + H\cdot \rightarrow \cdot R^1 + R^2$	10
$RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$	11	
$\cdot R + \cdot R^1 \rightarrow R - R^1$	12	

3.5 CATALISADORES UTILIZADOS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

A gaseificação de compostos via SCWP pode ocorrer na ausência ou na presença de catalisadores (via catálise homogênea ou catálise heterogênea), sendo que essa escolha impacta diretamente nos valores de rendimento e na seletividade dos subprodutos da reação (AZADI; FARNOOD, 2011)

A utilização de catalisadores homogêneos possui como principal vantagem a eficiência na produção de H_2 além da praticidade em aplicá-los em escala industrial, tendo em vista que estarão solubilizados no meio reacional. Como desvantagem é possível destacar a difícil recuperação do catalisador no efluente tratado, o que resulta em um possível problema de poluição ambiental. Já a catálise heterogênea possui como vantagem a possibilidade de recuperação do material após o processo, porém, possui como desvantagem a rápida saturação do catalisador quando entra em contato com soluções de elevada viscosidade, além de problemas técnicos para empacotar leitos em reatores ou inserir os materiais em solução no meio reacional, trazendo consigo possíveis danos às bombas e equipamentos industriais (NANDA, DALAI e KOZINSKI, 2016)

Louw; Schwarz e Burger (2016) realizaram o estudo comparativo do processo de gaseificação via catálise homogênea e heterogênea. A biomassa utilizada foi o lodo da estação de tratamento de uma indústria de papel. O catalisador homogêneo utilizado foi uma solução de K_2CO_3 e o catalisador heterogêneo foi sintetizado à base de $Ni/Al_2O_3-SiO_2$, ambos utilizados nas mesmas condições de temperatura e pressão (400 – 500 °C e 27 MPa). A partir dos dados experimentais os pesquisadores verificaram que o uso de uma solução de K_2CO_3 como catalisador aumenta a reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift* – WGS), resultando em altos rendimentos de H_2 (7,5 mol/kg de lodo), enquanto o uso de $Ni/Al_2O_3-SiO_2$ favoreceu as reações de hidrogenação e de reforma com vapor d'água, resultando em rendimentos elevados de CH_4 (14,9 mol/kg de lodo) e H_2 (5,8 mol/kg de lodo).

Nanda et al. (2016) realizaram o estudo da utilização de catalisadores de níquel para conversão de amostras de biomassas de pinhal e palha de trigo. Foram avaliados o efeito da temperatura (300, 400 e 500 °C), a razão mássica biomassa:água (1:5 e 1:10) e o tempo de residência no reator (15, 30 e 45 minutos).

Os resultados indicaram produção de cerca de 2,8 – 5,8 mmol g⁻¹ de gás hidrogênio. As partículas de níquel dopadas na matriz lignocelulósica agiram como nanocatalisadores fornecendo sítios ativos para aumentar a produção de hidrogênio em água supercrítica.

Dileo e Savage (2006) verificaram o efeito do catalisador na gaseificação de amostras de metanol. Por meio dos ensaios realizados constataram que na ausência de níquel, que atua como catalisador, a conversão de metanol foi em torno de 20% em 2 horas de testes. Já na presença de um filamento de níquel, obtiveram uma conversão de 90% em 5 minutos, o que comprova a relevância da utilização de catalisadores em processos de gaseificação. Os principais gases obtidos no experimento à 500 °C na presença de fios de Ni foram H₂ (65%), CO (21%) e CO₂ (14%).

Desenvolver processos eficientes no tratamento de efluentes industriais e/ou outros compostos orgânicos, que sejam viáveis é fundamental para a aplicação em escala industrial. Desta forma, caso seja possível, trabalhar na ausência de catalisadores pode reduzir custos financeiros e operacionais, sendo necessária uma avaliação minuciosa para verificar as vantagens e desvantagens de processos com essa característica (SUSANTI et al., 2012).

3.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS VIA SCWP

Os processos industriais trazem consigo benefícios para o desenvolvimento da economia, porém deve-se direcionar uma atenção especial para os resíduos gerados em todas as suas etapas. Existem diversos métodos de remoção e/ou degradação de contaminantes em meio aquoso, porém muitos apresentam falhas e baixa eficiência, alto custo e ainda a possível geração de subprodutos com alto grau de toxicidade (AHMED et al., 2016; BOURGIN et al., 2017; OTURAN e AARON, 2014) Desta forma, o tratamento de efluentes via SCWP surge como uma tecnologia em potencial. Dentre outras vantagens, o processo promove ações de remediação ambiental, aliado à possibilidade de obtenção de insumos químicos de interesse industrial e à obtenção de gases combustíveis (KAMLER e SORIA, 2012; TYAGI e LO, 2013).

Griffith e Raymond (2002) desenvolveram uma planta industrial (*HydroSolids*) utilizando água supercrítica para tratar o lodo de uma estação de tratamento municipal de esgoto doméstico. O reator foi instalado em Harlingen, Texas, para processar até 9,8 toneladas de lodo por dia. Com base em uma revisão da literatura, este sistema é um dos pioneiros em escala industrial no mundo todo. Os resultados iniciais indicaram taxas de abatimento de DQO superiores a 99,9% apenas com a utilização da água supercrítica. O *Harlingen Waterworks System* (empresa de saneamento americana), estimou que o sistema *HydroSolids* custou menos do que outras alternativas, como a digestão aeróbica e formas mais tradicionais de digestão que ainda requerem posterior desidratação e disposição final.

Ferreira-Pinto et al. (2015) realizaram o estudo da redução do carbono orgânico total (COT) a partir da oxidação da lactose em água supercrítica na presença ou ausência de compostos alcalinos (NaOH, KOH e Na₂CO₃) ou oxidantes (H₂O₂ e terc-butil-hidroperóxido (t-BHP)) em um reator de fluxo contínuo, construído em inonel 625. A redução de COT foi verificada variando os parâmetros: pressão, concentração mássica, temperatura, vazão de alimentação, catalisadores e agentes oxidantes. Os testes foram realizados em uma faixa de temperatura de 550 - 700 °C, pressão de 22,5 MPa, concentrações de lactose na faixa de 0,5 - 2,5 % (em massa), fluxos de alimentação de 5 e 7 g min⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos. A redução de COT variou entre 50 – 99%. Os pesquisadores também realizaram a redução de DQO (demanda química de oxigênio) de lixiviados (chorume) em água supercrítica. As reações de oxidação foram realizadas na faixa de temperatura de 350 – 600 °C, pressão de 15,0 e 22,5 MPa, concentração de DQO~1580 mg L⁻¹, fluxo de alimentação de 5 g min⁻¹ e tempo de reação de 40 minutos. A redução de DQO variou entre 50 - 98%. A melhor condição de redução da DQO ocorreu na maior temperatura e na maior pressão (600°C e 22,5 MPa) com redução de aproximadamente 98%. Contudo, à 350 °C e 15,0 MPa a redução do DQO foi de 55%.

Xu et al. (2017) realizaram o estudo da gaseificação oxidativa parcial do lodo de esgoto em água supercrítica com catalisadores multicomponentes à base de Mn-Cu, sintetizados via método de coprecipitação, juntamente com carvão ativado e Na₂CO₃. O processo foi realizado à 450 °C e 25 MPa, com tempo de residência

de 5 horas. Os resultados mostraram que na presença de catalisadores o rendimento de H₂ obtido foi de 202,4 mL L⁻¹ alido à redução de 95,6% de DQO. Já em testes realizados na ausência de catalisadores, foi observado um rendimento de H₂ de 48,7 mL L⁻¹ e redução de 86,2% de DQO.

Ferreira-Pinto et al., (2017) realizaram o tratamento de lixiviados de aterro sanitário via processos de oxidação em água supercrítica (OASC). O material foi previamente filtrado e posteriormente inserido no reator com pressão de 225 bar, tempo espacial de 60 segundos e temperatura entre 550 °C e 600 °C, na ausência de catalisador. Na melhor condição de temperatura (600 °C), os parâmetros pH, cor verdadeira, turbidez, sólidos dissolvidos totais, DBO₅, nitrato e fósforo total, ficaram dentro do recomendado pela legislação, o que mostra que essa é uma técnica promissora para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Cengiz et al. (2017) realizaram o tratamento de águas residuais provenientes de uma planta de produção de alcalóides, utilizando o processo de gaseificação com água supercrítica, uma vez que os processos convencionais (biológicos e físico-químicos) não são efetivos para esse tipo de efluente. Foi utilizado Na₂CO₃ como catalisador, em temperaturas entre 400 e 600 °C e pressões de trabalho variando entre 235 e 440 bar. O reator foi previamente selado e o ar dentro dele foi purgado com nitrogênio, em seguida, aquecido. Os valores iniciais de COT e DQO foram de 15.000 mg L⁻¹ e 35.000 mg L⁻¹, respectivamente, obtendo-se reduções de 85,6% (COT) e 91,2% (DQO), com rendimentos na produção de 33 mmol (H₂) e 25,1 mmol (CH₄) em reações não catalisadas. Para as reações catalisadas, a redução foi de 90,3% (COT) e 93,3% (DQO) com rendimentos de 37,2 mmol (H₂) e 29,8 mmol (CH₄).

Shin et al. (2009) utilizaram água supercrítica na oxidação de efluentes industriais provenientes de uma usina de fabricação de acrilonitrila, composto de baixa biodegradabilidade em condições naturais. Os experimentos foram realizadas com temperaturas variando de 299 à 552 °C e uma pressão fixa de 25 MPa. O valor inicial de COT da solução contendo o efluente industrial foi ajustado de 0,27 à 2,10 mol L⁻¹ com tempos de residência variando de 3 à 30 s. Como auxiliar no processo de oxidação, foi utilizada uma solução de 30% (em

massa) de H_2O_2 . De acordo com os resultados, a maior taxa de redução de COT (97%) ocorreu na temperatura de 552 °C e 15 s de tempo de residência.

Erkonak, Söğüt e Akgün (2008) realizaram o tratamento de águas residuais de moinho de azeitona (OMW), material com alto potencial de poluição ambiental em países mediterrâneos. Os testes foram realizados com água em condição sub e supercrítica (10-30 MPa, 400-650 °C) em um reator tubular usando peróxido de hidrogênio como fonte de oxigênio. A concentração inicial de COT do OMW estava na faixa de 23,64 - 291,86 mmol L⁻¹. Os resultados demonstraram que a eficiência do tratamento da OMW aumentou significativamente com a temperatura, mas diminuiu com o aumento na pressão. O processo de oxidação em água supercrítica (SCWO) diminuiu o COT em até 99,96% em tempos de reação muito curtos (5-30 s).

Söğüt, Yildirim e Akgün (2011) avaliaram o desempenho do processo de SCWO no tratamento de diferentes tipos de resíduos líquidos (efluentes contendo corantes, pesticidas, resíduos do óleo de azeitona e soro de queijo), cujas cargas orgânicas são bastante elevadas. Os experimentos foram realizados com água em condições sub e supercríticas em um reator de fluxo contínuo, usando H_2O_2 como fonte de oxigênio. Em várias condições experimentais o processo fornece elevadas taxas de abatimento de matéria orgânica (até 100%) em tempos de residência relativamente curtos (em torno de 30 s para cada amostra de águas residuárias). A degradação da matéria orgânica ocorre em duas etapas simultâneas: decomposição térmica e a oxidação. A decomposição térmica é a transformação das substâncias orgânicas em hidrocarbonetos menores (favorecida em altas temperaturas). Segundo os resultados, mesmo na ausência do H_2O_2 , as condições severas de temperatura e pressão vencem as limitações de transferência de massa, favorecendo assim o abatimento de COT presente nas águas residuárias.

Efluentes provenientes de indústrias farmacêuticas também podem ser tratados via SCWP. Mylapilli e Reddy (2019) realizaram o tratamento de efluentes industriais contendo analgésicos, antibióticos, antipiréticos, dentre outros. Os testes foram realizados em condições sub e supercrítica em processos em batelada e de forma contínua. A amostra inicial possuía um COT de 2017 mg L⁻¹ antes do tratamento e a condição ótima foi atingida em 550 °C, 230 bar, utilizando um

processo em batelada com tempo de residência de 60 segundos, e redução de 97,8% em relação ao COT inicial, na presença de H₂O₂.

Thakur, Kumar e Reddy (2019) obtiveram 99,5% de redução de COT em relação à amostra inicial (1.392 mg L⁻¹) de efluentes industriais farmacêuticos, operando um reator em batelada à 400 °C, 250 bar, tempo de residência de 5 minutos, na presença de H₂O₂. Já Stavbar et al. (2017) atingiram 63% de redução de COT em amostras de efluente hospitalar contendo amoxicilina e ciprofloxacina (COT_{inicial} = 400 mg L⁻¹). Esse valor foi obtido com o sistema operando de forma contínua em 500 °C, 300 bar e tempo de residência de 60 minutos.

Liao et al. (2019) realizaram o tratamento de amostras de efluentes produzidos pela escola de Engenharia Biológica na Universidade de Nanjing Tech. Eles observaram uma redução de 99,70% da DQO em relação à amostra inicial (DQO_{inicial} = 60.000 mg L⁻¹). O sistema, que tem capacidade de tratar de forma contínua até 200 kg_(Amostra) h⁻¹, operou a 475 °C, 260 bar e excesso de oxigênio. Além disso realizaram estudos que mostram que ao se projetar corretamente a planta de SCWP, o layout e as possíveis integrações energéticas podem viabilizar o processo.

Dessa forma, o tratamento de efluentes industriais via SCWP surge como uma alternativa, tendo em vista fatores como:

- Alta taxa de degradação da matéria orgânica;
- Rapidez no processo (o que reduz custos operacionais como tamanho de tanques, tubulações, energia elétrica, espaço físico, dentre outros);
- Possível geração de gases combustíveis (como CH₄ e H₂) ou gases de interesse industrial (H₂, gás de síntese dentre outros);
- Possível integração energética para realizar o aquecimento dos reatores até a faixa ideal de operação.

3.7 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O gás hidrogênio pode ser obtido por diversos processos, como reações químicas, biológicas, eletrolíticas e termoquímicas, cada qual apresentando vantagens e desvantagens relativas. Esses processos possuem como fonte principal água ou combustíveis fósseis, e o uso de biomassas (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). O custo da matéria prima utilizada, do catalisador (caso seja aplicável), a pureza do gás e a quantidade de energia térmica e/ou elétrica utilizada são alguns dos fatores mais relevantes na escolha da tecnologia mais viável. Dentre as possibilidades, se destacam a reforma com vapor d'água, a eletrólise e a gaseificação. O hidrogênio obtido pode ser utilizado como matéria prima para obtenção de diversos produtos como amônia, metanol, etanol, ácido acético, hidrocarbonetos (CHEN, CHEN e LEE, 2011).

Estima-se que anualmente os Estados Unidos produzam em média 10 milhões de toneladas de hidrogênio, proveniente em sua grande maioria do processo de reforma do metano com vapor d'água (EERE, 2019). Porém é no Japão que foi inaugurada a maior unidade de produção de hidrogênio do mundo, da ordem de 10MW. Ela é movida a energia renovável e está instalada em Fukushima – Japão. O processo será realizado via eletrólise, alimentado por energia solar e eólica, e tem capacidade para produzir, armazenar e fornecer até 1.200 Nm³ de hidrogênio por hora em potência nominal, o suficiente para abastecer 560 veículos por dia. O H₂ produzido pode ser utilizado para alimentar pilhas a combustível, carros e ônibus a pilhas a combustível, dentre outras possibilidades (ABH2, 2020; FCW, 2020). Os principais obstáculos à comercialização de tecnologias envolvendo o hidrogênio como combustível estão relacionados com o armazenamento do gás e a quase inexistência de infraestrutura de transporte e distribuição (CURTIN; GANGI, 2017; SHARMA; GHOSHAL, 2015).

O Departamento de Energia dos EUA (DOE) anunciou um financiamento de 64 milhões de dólares para promover inovações que criarão novos mercados para a iniciativa H2@Scale. Esse investimento apoiará a pesquisa e o desenvolvimento de conceitos inovadores relacionados ao hidrogênio que incentivarão a expansão do mercado e aumentarão a escala de produção, armazenamento, transporte e uso desse gás. De acordo com o DOE, as células de hidrogênio e combustível representam uma indústria com o potencial de permitir resiliência financeira,

segurança energética, redução de emissões e crescimento econômico em todos os setores. O hidrogênio pode agregar valor a setores industriais, como a produção de aço e amônia, além de acelerar a integração de fontes renováveis no sistema de energia. Também existem oportunidades em aplicações de grande consumo de energia para mobilidade, como caminhões, ferrovias e marítimos, bem como no armazenamento de energia (EERE, 2019).

3.7.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio via Hidrocarbonetos

Existem diversas técnicas para obtenção de hidrogênio via hidrocarbonetos como Reforma à Seco ou Reforma com CO₂ (do inglês, *Dry Reforming*), Reforma com Vapor D'água (do inglês, *Steam Reforming*), Oxidação Parcial, Reforma Autotérmica e Pirólise (IBRAHIM, 2018).

- **Método de Reforma a Seco**

Nesse processo, o gás metano reage com dióxido de carbono gerando gás hidrogênio e monóxido de carbono. Esse método tem o destaque de utilizar dois dos principais gases do efeito estufa em gás de síntese. Catalisadores derivados de resíduos sólidos podem ser utilizados como uma forma de reduzir os custos de preparação do catalisador e também aplicar os conceitos de valorização de resíduos, ampliando ainda mais as possibilidades de produção de hidrogênio de forma sustentável (GAO et al., 2018).

- **Método de Reforma com Vapor D'água**

Nesse processo ocorre a conversão de hidrocarbonetos em gás hidrogênio e monóxido de carbono pela ação de vapor d'água. As fontes de matéria-prima mais utilizadas são gás natural, metano e hidrocarbonetos leves (propano, butano, etano, pentano dentre outros). Quando a alimentação está contaminada com compostos orgânicos de enxofre, uma etapa de dessulfurização deve preceder a etapa de reforma para contornar a desativação do catalisador de reforma (MIRONOVA et al., 2013). Mesmo que a reforma com vapor d'água seja realizada em alta temperatura (>1000 K), um catalisador ainda é necessário para acelerar a

reação. A razão para isso é a altíssima estabilidade do metano (MOULIJN; MAKKEE; VAN DIEPEN, 2013; RANJEKAR; YADAV, 2021).

- **Técnica de Oxidação Parcial**

A técnica de oxidação parcial se baseia na transformação da reação de hidrocarbonetos, oxigênio e vapor em gás de síntese. Gás metano e nafta são frequentemente usados tanto em processo na presença de catalisadores (950 °C), quanto em processos não catalíticos (1150 à 1315 °C). Essa técnica, juntamente com a reforma com vapor d'água, pode ser considerada uma das rotas mais atraentes para a produção de hidrogênio ou gás de síntese para uso em aplicações de células a combustível (SENGODAN et al., 2018).

- **Reforma Autotérmica**

Na técnica de reforma autotérmica, vapor d'água, ar ou oxigênio são alimentados ao reformador, iniciando as reações de oxidação, bem como a reforma. É uma combinação da reforma com vapor d'água e dos processos de oxidação parcial em que a energia térmica exigida pelas reações de reforma é fornecida internamente pela queima de uma porção do combustível processado com ar sob uma razão subestequiométrica. Os principais parâmetros operacionais do processo são a temperatura, a proporção de vapor d'água:carbono e a proporção de oxidante:carbono. A conversão de hidrocarbonetos é melhorada conforme a temperatura de reforma aumenta (MINUTILLO; PERNA; SORCE, 2020).

- **Pirólise de Hidrocarbonetos**

A decomposição térmica de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio (pirólise) produz hidrogênio e carbono sólido em vez de água e óxidos de carbono. Uma das principais fontes de H₂ é o metano tendo em vista que é o composto químico que possui a maior quantidade de hidrogênio por mol de carbono. A pirólise do metano foi desenvolvida comercialmente para a produção de carbono de alta pureza a partir do gás natural. Ocorre que a pirólise para produção de hidrogênio em grande escala produziria muito mais carbono do que as demandas do mercado. Além disso, como o processo de reforma com vapor d'água produz duas vezes

mais hidrogênio por unidade de alimentação de metano, a produção de H₂ via pirólise acaba se tornando menos atrativa (PALMER et al., 2020).

3.7.2 Tecnologias de Produção de Hidrogênio via Eletrólise da Água

Grande parte do hidrogênio produzido no mundo é gerado a partir de gás natural e carvão. O hidrogênio renovável (ou hidrogênio verde) pode ser produzido através da eletrólise usando fontes de energia renováveis e uma rota de produção de carbono quase zero. De forma geral, quando uma molécula de água passa pelo processo eletroquímico, ela se decompõe nos gases hidrogênio e oxigênio, processo conhecido como eletrólise da água. Esse “hidrogênio verde” tem um potencial de descarbonização significativo e é, portanto, uma opção bastante atrativa para o controle climático do planeta. O custo para operação do eletrolisador, o fator de utilização (horas de operação) e o preço da eletricidade são os principais parâmetros que determinam o custo de produção de hidrogênio via eletrólise (KAKOULAKI et al., 2021).

Uma forma de viabilizar a produção de hidrogênio por eletrólise da água, é utilizando fontes renováveis de energia como é o caso da energia solar fotovoltaica ou da energia eólica. Essas tecnologias podem operar tanto de forma isolada quanto em sistemas combinados de geração de energia renovável capaz de subsidiar o processo de eletrólise (QI; ZHANG; CAO, 2018).

Tendo em vista os desafios e possibilidades apresentados nesse tópico é que esse trabalho teve como um dos seus principais objetivos a produção de hidrogênio desenvolvendo na prática os conceitos de energias provenientes de fontes alternativas e renováveis, como ocorre na utilização de efluentes provenientes de plantas produtoras de biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de efluentes hormonais sintéticos, efluentes hormonais industriais e efluentes agroindustriais provenientes de uma planta produtora de biodiesel nos testes de tratamento via SCWP.

4.1.1 Efluente Hormonal Sintético – Teste com o Fármaco Desogestrel

Para o preparo das amostras de efluente hormonal sintético (EHS), foram pesados 1,000 g de comprimidos contendo o fármaco desogestrel (Sandoz®, 0,075 mg; Brasil), previamente triturados em graal com pestilo e diluídos em água deionizada com o auxílio de um balão volumétrico de vidro de 1 L de capacidade, obtendo concentrações de 1 g L⁻¹ (massa de comprimido por litro de suspensão) ou 1,25 mg L⁻¹ (massa do hormônio desogestrel por litro de suspensão) com COT_{inicial} = 589,5 mg L⁻¹.

A amostra foi preparada sob agitação mecânica constante e evitando a presença de particulados na suspensão para não danificar a bomba utilizada no sistema. O mesmo procedimento foi realizado para o preparo de todas as amostras utilizadas nos testes com EHS.

4.1.2 Efluente Hormonal Industrial

Após a realização dos testes preliminares com amostras de EHS, foram realizados testes de tratabilidade de efluentes hormonais industriais (EHI) com COT_{inicial} = 1.419,0 mg L⁻¹. Neste caso, as amostras foram filtradas para remoção de particulados antes da realização dos testes.

As amostras foram coletadas no tanque de Equalização e Homogeneização da ETE de uma indústria de medicamentos hormonais (geração média de 3,0 m³_{efluente} dia⁻¹) situada no Estado de Goiás, de forma simples (de acordo com a

NBR 9.898/1987) em um dia sem chuva, totalizando 50 L do efluente hormonal bruto (sem tratamento) armazenados em um recipiente de polietileno de alta densidade (PEAD) para que em todo o experimento fossem mantidas as características físico-químicas das amostras.

4.1.3 Efluente de uma planta industrial produtora de biodiesel (EPB)

Com o objetivo de testar a versatilidade do módulo reacional no tratamento de diversos tipos de contaminantes orgânico-industriais e atender as diferentes indústrias instaladas na região, foram realizados testes de tratamento via SCWP de amostras de efluente bruto gerado pelo processo de produção de biodiesel em uma indústria instalada no estado de Goiás.

Semelhante ao procedimento adotado para os testes com EHI, as amostras de efluente de uma planta industrial produtora de biodiesel (EPB) foram coletadas no tanque de Equalização e Homogeneização da planta produtora de biodiesel, de forma simples em um dia sem chuva, totalizando 50 L de efluente bruto (sem tratamento) armazenados em um recipiente de PEAD para que em todo o experimento fossem mantidas as características físico-químicas. Essas amostras apresentaram $COT_{\text{inicial}} = 80.175,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2 ENSAIOS DE TRATABILIDADE DAS AMOSTRAS

Os ensaios de tratabilidade foram conduzidos em uma unidade experimental (Figura 4-1) predominantemente construída em aço inoxidável 316. O reator usado é semelhante a vários outros sistemas relatados na literatura (CASADEMONT et al., 2018; FERREIRA-PINTO et al., 2015; PINKARD et al., 2019; SCANDELAI et al., 2018).



Figura 4-1 – Unidade experimental de tratamento de efluentes via SCWP

A unidade consiste em uma bomba de alta pressão para alimentar as amostras de efluente bruto, um pré-aquecedor, um reator de fluxo contínuo (Comprimento = 30 cm, Diâmetro Interno = 1,1 cm, totalizando 28,51 mL), um trocador de calor e um separador de fases (500 mL de capacidade), conforme ilustrado na **Figura 4-2**. A unidade possui 73 mL de capacidade (do início da tubulação de alimentação até a o final da tubulação que antecede o separador de fases).

Por razões de segurança, considerando o uso de temperaturas de até 700 °C, o reator foi feito de liga de aço inoxidável VRC-625.

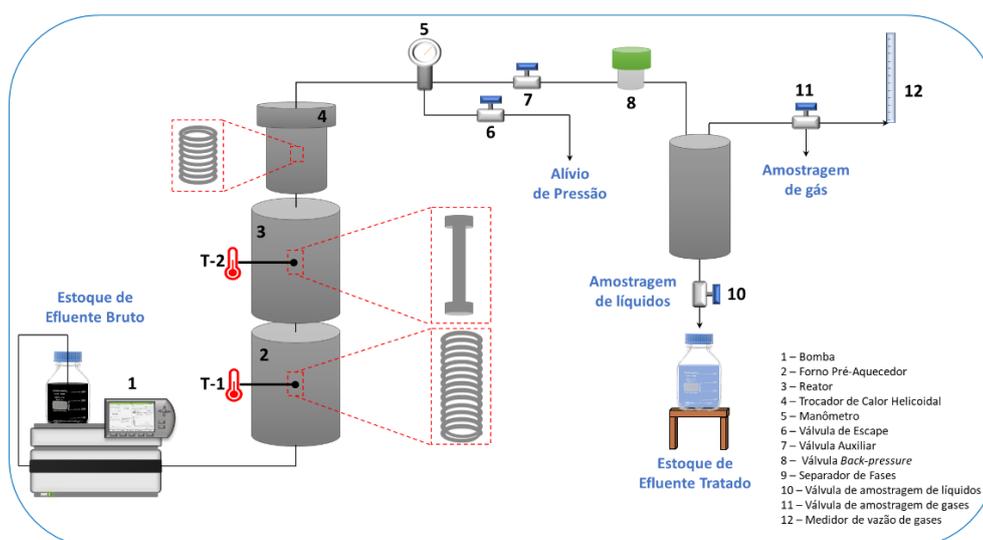


Figura 4-2 – Modelo esquemático simplificado da unidade experimental de tratamento de efluentes via SCWP

O efluente bruto foi bombeado por uma bomba isocrática (Agilent, modelo 1361) para o sistema reator. A amostra foi recalçada por um tubo helicoidal instalado no pré-aquecedor com controle de temperatura (350 °C). Em seguida, a amostra passou pelo reator tubular posicionado em um forno com temperatura controlada (400 a 700 °C). Os sistemas de aquecimento (pré-aquecedor e reator) são equipados com resistências infravermelhas côncavas (Corel, modelo RCIV-02 60 x 245 mm - 1000 W), controladores de temperatura (Novus, modelo N1200) e termopares tipo K em contato direto com a parede dos tubos no centro da zona radiante.

Após passarem pelo reator, os fluidos foram imediatamente resfriados em um trocador de calor helicoidal e mantidos pressurizados até a válvula *backpressure* (Swagelok, modelo KHB1W0A4C6P20000). Por fim, os fluidos foram expandidos na saída da válvula *backpressure* e, em seguida, direcionados a um separador de fases para amostragem e medição das vazões das fases líquida e gasosa. O trocador de calor helicoidal e o separador de fases são conectados a um banho de resfriamento (Cole-Parmer, modelo Polystat) com circulação de água à temperatura de 6 °C (omitido na **Figura 4-2**)

Amostras de ambas as fases, líquida e gasosa, foram coletadas do sistema separador de fases após pelo menos 20 minutos de estabilidade das condições operacionais. As taxas de fluxo de gás são representadas pela média de pelo menos três medições, enquanto as taxas de fluxo de líquido correspondem à média resultante do acúmulo de líquido em 10 minutos.

Os testes foram realizados variando as condições de vazão e temperatura, à pressão constante de 260 bar, de acordo com o Fluxograma da **Figura 4-3**.

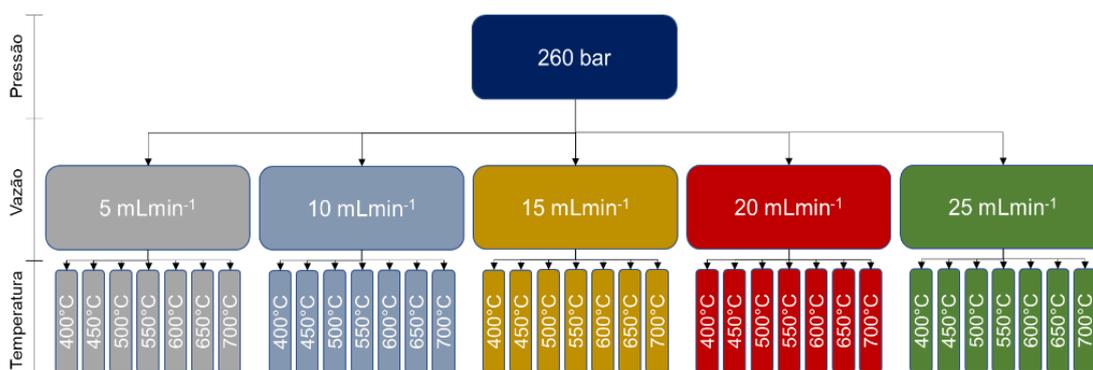


Figura 4-3 – Fluxograma com as condições de temperatura, vazão e pressão utilizadas nos testes de tratamento das amostras de contaminantes orgânico-industriais

Inicialmente foi realizado o tratamento de amostras de EHS para verificar o comportamento do sistema reacional nas condições descritas pela Figura 4-3. Após essa avaliação preliminar, as amostras de EHI e EPB também foram submetidas ao tratamento via SCW.

Para garantir a qualidade dos testes de tratabilidade foi realizada a limpeza do sistema seguindo o procedimento:

- A) Limpeza com água deionizada na temperatura e vazão de operação do momento;
- B) Limpeza com água à temperatura ambiente (25°C) e vazão de 10 mL min⁻¹;

Antes de avaliar novas condições de tratamento foram realizados “testes de branco” como um método qualitativo para verificar a presença de matéria orgânica remanescente de testes anteriores. Desta forma, após a limpeza da unidade experimental, o módulo foi programado para as novas condições de operação e após a estabilidade (temperatura e pressão) foram avaliadas as vazões no medidor de vazão de gases da seguinte forma:

- Vazão de gás igual à vazão de alimentação: Sistema liberado para novos testes;
- Vazão de gás superior à vazão de alimentação: Provável matéria orgânica remanescente. Nesse caso o processo de limpeza deveria ser realizado novamente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foi realizada antes do tratamento (fase líquida) e pós-tratamento (fases líquida e gasosa).

Os procedimentos adotados para essa caracterização estão descritos nos tópicos a seguir.

4.3.1 Caracterização da Fase Líquida

4.3.1.1 Carbono Orgânico Total - COT

Foram realizadas análises de COT das amostras antes e depois do tratamento via SCWP, com o auxílio de um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo COT-L), instalado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. O cálculo do abatimento de COT foi realizado conforme **Equação 1**.

$$\text{Abatimento de COT} = \frac{COT_{inicial} - COT_{Final}}{COT_{inicial}} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Realizar a análise de COT é interessante pois se trata de um procedimento rápido além da possibilidade de medida direta da concentração de matéria orgânica presente na amostra (ERKONAK, SÖGÜT, E AKGÜN, 2008; SHIN et al., 2009; DUBBER e GRAY, 2010; SÖGÜT, YILDIRIN E AKGÜN, 2011; FERREIRA-PINTO et al., 2014; CENGIZ et al., 2017).

No analisador de COT, após a remoção de compostos purgeáveis como CO₂ e substâncias voláteis, ao chegar ao forno, a amostra sofre oxidação a 680 °C, na presença de catalisador de platina em ambiente rico em O₂ puro, até sua total combustão. O dióxido de carbono gerado segue para o NDIR (Detector de Infravermelho Não Dispersivo) onde sua concentração é mensurada conforme a absorção do composto em questão e a comparada com uma curva de calibração interna, desta forma determinando o carbono orgânico não purgeável (Método NPOC) (SHIMADZU, 2016).

4.3.1.2 Parâmetros Físico-Químicos

Vários parâmetros físico-químicos, como pH, compostos nitrogenados, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Óleos e Graxas (OG), sulfatos e metais foram determinados para avaliar a conformidade das amostras em relação aos parâmetros legais de lançamento de efluentes tratados em redes coletoras regionais.

Para efeito de comparação com outros trabalhos, além da possibilidade de avaliação da conformidade com os parâmetros legais de lançamento de efluentes tratados em redes coletoras regionais, foi realizada a determinação da DQO por digestão em refluxo fechado com quantificação via método colorimétrico com auxílio de um Colorímetro (HACH, modelo DR-900) e soluções reagentes de DQO (HACH, modelo TNT 822 com range entre 20–1500 mg L⁻¹), no laboratório de pesquisa da Faculdade Metropolitana de Anápolis - FAMA.

Para a análise, foram adicionados 2mL de amostra em cada tubo com auxílio de uma pipeta volumétrica, submetendo-os à digestão por 2 horas (temperatura do bloco digestor a 150 °C). Em seguida realizou-se a determinação da DQO no Colorímetro DR-900 configurado na função “435 DQO HR”.

A identificação e quantificação dos metais foram realizadas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, Perkin Elmer modelo 7300 DV). A quantificação de nitrito e nitrato foi realizada por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS (PerkinElmer, modelo 365). As análises de DBO foram realizadas utilizando um oxímetro óptico acoplado à um medidor multiparâmetros (Hach, modelo HQ40D) em uma incubadora BOD fornecida pela Tecnal. A determinação do pH foi realizada em um medidor multiparâmetros (Hach, modelo HQ40D) e a análise do teor de óleos e graxas foi realizada em extrator Soxhlet fornecido pela Tecnal.

Todas as análises, com exceção de DQO, foram realizadas no Laboratório Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda, com amostras de efluentes bruto e tratados nas condições de temperatura e vazão que apresentaram melhores valores de abatimento de COT. A metodologia utilizada foi baseada no manual

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2012)

4.3.1.3 Caracterização da Fase Líquida – Análises de Fitotoxicidade

Ensaio preliminares de fitotoxicidade frente à sementes de pepino (*Cucumis sativus*) foram realizados a fim de avaliar os efeitos do SCWP no tratamento de amostras de efluentes industriais em relação à germinação das sementes e ao crescimento das raízes.

As sementes de pepino (Topseed®; Brasil) foram adquiridas em um comércio local e selecionadas como recomendado pelo manual *Ecological Effects Test Guidelines* (STATES; PREVENTION, 2012). Previamente aos testes, as sementes foram assepsiadas em solução de hipoclorito de sódio 0,1 % e lavadas com água deionizada. Sementes consideradas danificadas e/ou sem capacidade germinativa foram descartadas.

Os testes foram conduzidos utilizando 10 sementes, distribuídas uniformemente em placas de Petri (Figura 4-4), cobertas com discos estéreis de papel de filtro (Unifil), umedecidos com um volume de 2,5 mL das amostras de efluente industrial bruto e dos tratamentos realizados via SCWP. Todos os testes foram realizados em triplicata e na presença dos controles negativo (água destilada) e positivo (sulfato de zinco heptahidratado, Synth, 10 mg mL⁻¹).

Finalizada a etapa de preparo, as placas de Petri foram incubadas a 20 °C em uma estufa de secagem (Marconi, modelo MA033) na ausência de luz. Após 120 h, as sementes foram observadas quanto aos parâmetros de germinação e crescimento radicular e comparadas estatisticamente (teste de Dunnet, com intervalo de confiança de 95 %) com o controle negativo, utilizando o programa GraphPad Prism 5.0® (version 5.0, GraphPad Software, San Diego, CA, EUA). Foi adotado como critério de validação que 80 % das sementes do controle negativo devem germinar e ter pelo menos 5 mm de protusão radicular.

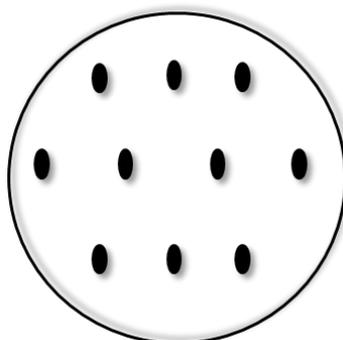


Figura 4-4 - Representação gráfica da disposição das sementes em uma placa de Petri. Fonte: Próprio autor.

4.3.1.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O fármaco desogestrel foi identificado nas amostras não-tratadas e tratadas com SCWP por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês: *High Performance Liquid Chromatography*). Foi utilizado um cromatógrafo da marca Agilent (Modelo 1200; detector UV-Vis), equipado com coluna C18 (150 x 4,6 mm; 5 μ m) mantida a 50 °C. A fase móvel foi preparada na proporção 73:27 de ACN:H₂O, modo isocrático, a 1 mL min⁻¹ com tempo de corrida igual a 20 minutos e volume de injeção de 20 μ L. Nessas condições, o desogestrel foi identificado no tempo de retenção de 14 minutos. Foram analisadas apenas as amostras de Efluente Hormonal Sintético tendo em vista a complexidade e as limitações do equipamento para análises de Efluente Hormonal Industrial.

4.3.1.5 Espectrometria de Massas

As análises de espectrometria de massa foram realizadas com auxílio de um cromatógrafo à gás (Agilent, modelo 7890B) acoplado à um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (Agilent, modelo 7000D), equipado com uma coluna UI HP-5ms (30 m x 250 μ m, 0,25 μ m). As amostras foram previamente aquecidas via headspace a 80 °C por 30 minutos e um volume de 2,5 mL foi injetado no cromatógrafo.

O modo split foi usado com uma proporção de 500:1 com um tempo de equilíbrio de 3 minutos. O forno foi programado para uma temperatura inicial de

50 °C seguida de aquecimento até 250 °C à uma taxa de 5 °C min⁻¹. O tempo total de análise foi de 40 minutos.

O gás hélio 5.0 foi utilizado como gás de arraste na pressão de 4,7 psi, vazão de 0,79 mL min⁻¹ e velocidade linear de 32,4 cm s⁻¹. As temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram mantidas em 250 °C. O espectrômetro de massas operou no modo de varredura registrando íons na faixa de 25 a 500 m/z com um tempo de varredura de 150 ms.

Apenas as amostras de EHI e EPB foram avaliadas por espectrometria de massas. A escolha das amostras analisadas foi feita considerando os resultados menos promissores e os melhores verificados nos ensaios experimentais, usando como parâmetro principal o abatimento de COT.

4.3.2 Caracterização da Fase Gasosa

Os gases gerados foram caracterizados em um cromatógrafo gasoso (PerkinElmer, modelo Clarus 580) equipado com um metanador (400 °C) e com detectores FID (250 °C) e TCD (200 °C) em linha. O uso do cromatógrafo foi viabilizado pelo Laboratório do Grupo de Materiais e Catálise do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG, Campus Goiânia.

Uma mistura de gás padrão com a seguinte composição (v/v): H₂ (50,01%), CO₂ (2,04%), C₂H₄ (9,95%), C₂H₆ (10,02%), N₂ (21,11%), CH₄ (4,86%) e CO (2,01%) foi utilizada na calibração do equipamento. As amostras foram injetadas por uma válvula de injeção (10 vias) com *loop* de volume constante (500 µL) em uma peneira molecular 13X e colunas Col Pack HaySep N60/80.

À medida em que os analitos atingem o FID, eles são queimados na chama de hidrogênio e convertidos em íons que produzem uma corrente elétrica proporcional à concentração de analito. O FID detecta hidrocarbonetos, já o TCD é um detector universal. A resposta do TCD baseia-se na diferença da condutividade térmica do analito presente no gás transportador (argônio) e do gás transportador puro (a referência). À uma taxa de fluxo e temperatura específicas, as áreas de pico

ou alturas de pico são proporcionais à concentração do analito de interesse no gás de arraste (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2017).

A aferição dos gases em todos os experimentos foi realizada nas condições ambientes do laboratório de Reatores e Processos Catalíticos (LRPC) situado na Universidade Federal de Goiás. Desta forma, os valores de vazões encontrados foram normalizados, considerando os dados barométricos de Goiânia (média das pressões medidas em 2020 igual a $932,43 \pm 2,73$ hPa, (INMET, 2021)), temperatura ambiente igual a 25°C e a pressão atmosférica de $1.013,25$ hPa condizente com as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

Esta conversão é de grande relevância na padronização dos dados obtidos. Utilizando a equação dos gases ideais ($pV = nRT$), considerando que número de mols (n), a temperatura (T) e a constante universal dos gases ideais (R) são constantes, é possível calcular a vazão normalizando conforme **Equação 2**.

$$Vazão_{normalizada} = \frac{p_{goiânia} \cdot Vazão_{medida}}{p_{CNTP}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

- $Vazão_{normalizada}$ = Vazão nas CNTP (NL min^{-1} ou NmL min^{-1})
- $p_{goiânia}$: pressão atmosférica no Laboratório de Reatores e Processos Catalíticos (hPa)
- $Vazão_{medida}$: Vazão de gás aferida com auxílio de um bolhometro no laboratório LRPC (L min^{-1} ou mL min^{-1})
- p_{CNTP} = pressão atmosférica ao nível do mar (hPa)

Substituindo os valores na **Equação 2**, é possível reescrevê-la conforme **Equação 3**. Essa equação foi utilizada para normalizar todos os valores de vazões utilizadas nesse trabalho.

$$Vazão_{normalizada} = 0,9202 \cdot Vazão_{medida} \quad \text{Equação 3}$$

4.4 ANÁLISE ENERGÉTICA

Tendo em vista a elevada quantidade de hidrogênio e outros gases combustíveis produzidos no tratamento de amostras de EPB e a necessidade de se calcular a demanda energética para operação do sistema via SCWP, foi realizada a projeção da energia produzida em uma planta hipotética alimentada com $1.000 L_{(EPB)} h^{-1}$.

As aferições das vazões volumétricas e todos os cálculos foram realizados considerando as condições ambientes (25 °C e 1 bar). Para o cálculo da quantidade de H₂ produzido (mol) foi utilizada a equação dos gases ideais ($n = \frac{pV}{RT}$

Equação 4) tendo em vista que o cálculo realizado é apenas para se ter uma ideia inicial do potencial energético do sistema.

$$n = \frac{pV}{RT} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo:

- n = Número de mol do gás hidrogênio produzido (mol)
- p = Pressão Atmosférica (1 atm ~ 1 bar)
- V = Volume de hidrogênio produzido no tratamento (L)
- R = Constante universal dos gases ideais (0,082 L atm K⁻¹ mol⁻¹)
- T = Temperatura ambiente (25 °C = 298,15 K)

Para o cálculo da quantidade de energia produzida em uma queima hipotética de H₂ ou outros gases combustíveis, foi utilizado o Poder Calorífico Superior (PCS). O PCS é utilizado quando a combustão se efetua a volume constante, a água formada durante o processo é condensada e o calor latente do vapor de água não é perdido. Já o poder calorífico inferior (PCI) é obtido sem levar em consideração o calor latente do vapor da água. A água gerada é perdida sob forma de vapor pelo sistema, levando consigo uma parte da energia liberada pelo material. Os valores foram extraídos de (PERRY; CHILTON, 1980).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como citado anteriormente, um dos grandes objetivos das novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais é desenvolver metodologias eficientes, rápidas e viáveis tanto economicamente quanto tecnicamente. Quando se trata de efluentes de difícil tratamento via metodologias convencionais, desenvolver técnicas alternativas é ainda mais importante.

Nesse cenário, amostras de efluentes hormonais (EHS e EHI) e de biodiesel (EPB) foram tratadas via SCWP. As condições ótimas dos parâmetros reacionais foram determinadas e os resultados serão apresentados nos tópicos a seguir.

5.1 EFLUENTES HORMONAIIS

Os testes com efluentes hormonais foram realizados devido a necessidade de desenvolver uma tecnologia que possa ser agregada nas diversas indústrias farmacêuticas com destaque àquelas instaladas no Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA), um dos maiores do país. Rodriguez-Narvaez et al. (2017) relataram em seu trabalho, os problemas provenientes das falhas no tratamento de fármacos em efluentes. Segundo os autores, hormônios podem atuar como desreguladores endócrinos até mesmo em pequenas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$). Desta forma, o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento para esses compostos é de grande relevância não só para empresas como também para a sociedade.

5.1.1 Efluente Hormonal Sintético – Desogestrel (EHS)

Testes experimentais foram realizados para avaliar o efeito da vazão de alimentação e da temperatura do reator na redução do carbono orgânico total (COT) de amostras de EHS. Os resultados obtidos estão relatados na **Figura 5-1**. Para todas as situações avaliadas, foi observado um efeito notadamente positivo na redução do COT para temperaturas mais elevadas. Por outro lado, o aumento na vazão de alimentação resultou em um efeito negativo na redução do COT em

todas as temperaturas avaliadas, indicando uma dependência do processo de degradação dos contaminantes com o tempo espacial.

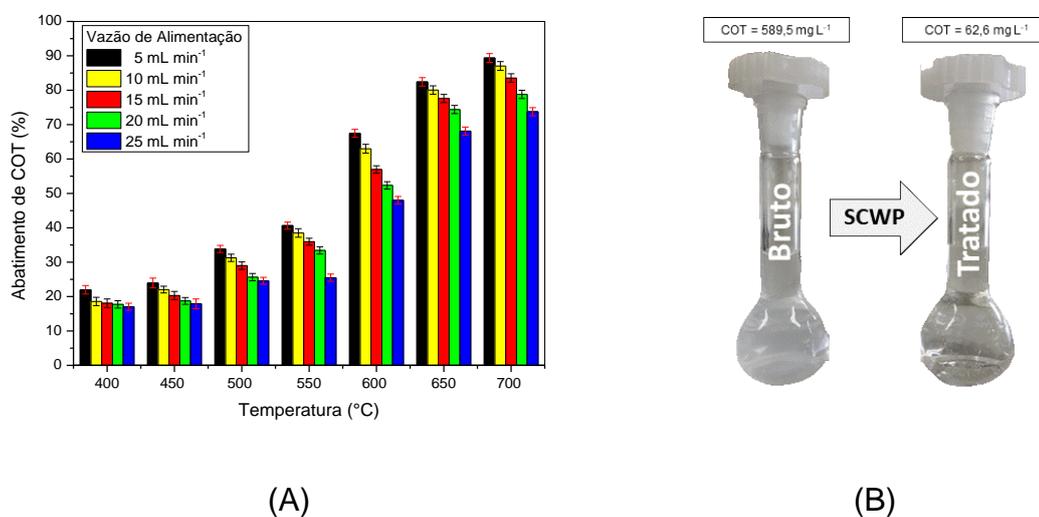


Figura 5-1 – a) Efeito da temperatura e da taxa de fluxo de alimentação na redução de COT de amostras de águas residuais hormonais sintéticas ($COT_{\text{inicial}} = 589 \text{ mg L}^{-1}$); e b) Amostras de efluentes hormonais sintéticos antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min^{-1} , $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 260 bar).

A maior eficiência no abatimento de COT (89,4 %) foi obtida à vazão de 5 mL min^{-1} e temperatura igual a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Já a condição menos favorável para a degradação do poluente foi observada para a vazão de 25 mL min^{-1} e temperatura de $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (17% de abatimento de COT). É evidente a tendência favorável ao tratamento em função do aumento da temperatura e da diminuição na vazão de alimentação. Tais resultados indicam um efeito sinérgico entre tempo espacial e temperatura, sugerindo a possibilidade de otimização e adequação do processo em relação aos limites legais de disposição desse tipo de resíduo em redes coletoras de distritos industriais.

De fato, relatos da literatura mostram que a degradação de compostos orgânicos em meio contendo água sob condição supercrítica começa com os processos de hidrólise e desalquilação, ambos favorecidos pelo aumento da temperatura (ANTAL et al., 1985).

A elevação da temperatura do meio de reação também proporciona um aumento na ocorrência de radicais hidroxilas, o que favorece a dissolução de compostos orgânicos e sua posterior degradação (OKOLIE et al., 2019). Os dados relatados corroboram com a relação experimentalmente observada de temperatura e redução de COT neste trabalho (QIAN et al., 2019; YANIK et al., 2007, 2008).

O efeito da vazão no tratamento das amostras de EHS via SCWP também foi avaliado. Este parâmetro está intrinsecamente relacionado ao tempo espacial, que é definido como o tempo necessário para que um volume de amostra equivalente ao volume do reator flua de sua entrada até sua saída. Um maior tempo espacial significa um maior tempo de contato entre as moléculas dos contaminantes orgânicos e as moléculas de água em condições supercríticas dentro do reator, o que aumenta a probabilidade de reação e favorece o processo de tratamento via SCWP. Para todas as temperaturas, um incremento na vazão de alimentação causou uma diminuição na taxa de abatimento de COT.

As análises por HPLC do padrão de desogestrel (em destaque no cromatograma) e das amostras de EHS tratadas (5 e 10 mL min^{-1} , 260 bar , $400 \text{ °C} \leq \text{temperatura} \leq 700 \text{ °C}$) foram realizadas para avaliar a presença de desogestrel após o tratamento via SCWP, informação importante para se garantir a eficiência do tratamento. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5-2.

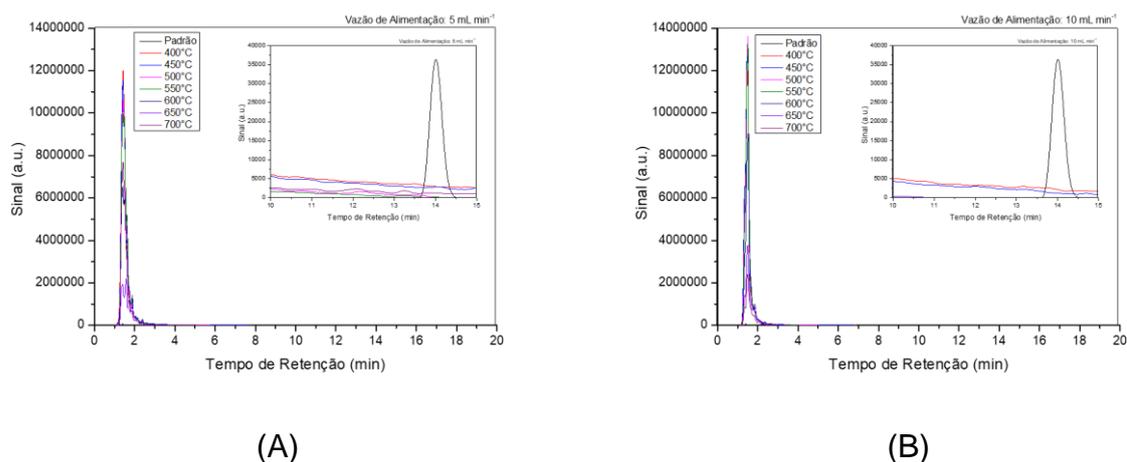


Figura 5-2 – Cromatogramas de HPLC das amostras de desogestrel padrão e amostras de EHS tratadas à 260 bar, faixa de temperatura de 400 à 700 °C e diferentes taxas de fluxo de alimentação: A) 5 mL min^{-1} e B) 10 mL min^{-1} .

Não foram observados picos referentes à molécula de desogestrel nas amostras após o tratamento, o que sugere sua total degradação em todas as condições analisadas. Os resultados corroboram a redução observada nos valores de COT e mostram a eficiência do processo de tratamento para a degradação do fármaco analisado.

Uma das possíveis vantagens do tratamento de efluentes via SCWP é a geração de gases de interesse industrial. Amostras de gases produzidos durante o processo foram analisadas por CG possibilitando a identificação e quantificação dos gases H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Os resultados são apresentados na forma de gráficos na **Figura 5-3**.

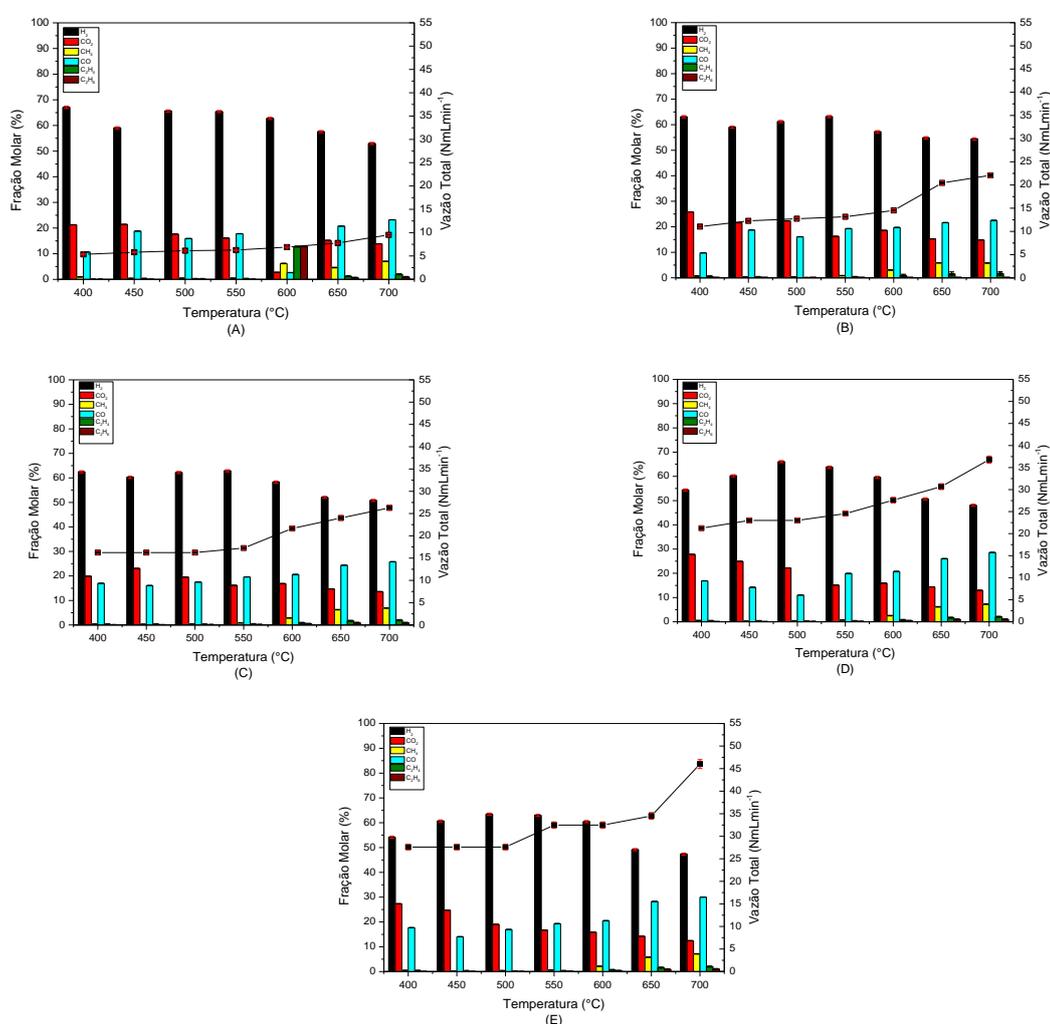


Figura 5-3 – Composição e vazão total normalizada (NmL min⁻¹) da fase gasosa em função da temperatura (°C) no tratamento de EHS (260 bar) em diferentes vazões de alimentação de: A) 5 mL min⁻¹; B) 10 mL min⁻¹; C) 15 mL min⁻¹; D) 20 mL min⁻¹; e E) 25 mL min⁻¹

De acordo com os resultados, o gás hidrogênio foi o principal produto da fase gasosa em todas as condições experimentais avaliadas. A produção de hidrogênio foi favorecida seletivamente nas temperaturas intermediárias de 500 e 550 °C. Gases como CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ também foram observados entre os produtos. Variações insignificantes foram observadas na composição dos produtos gasosos para todas as condições avaliadas, exceto para os resultados sob vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹ e temperatura de 600 °C. Nessas condições de operação, observou-se um comportamento anômalo do sistema com a produção das frações C₂ (moléculas com 2 carbonos) e minimização das frações oxigenadas (CO e CO₂).

Os resultados obtidos foram melhor representados na forma gráfica da razão molar de CH₄/(CO + CO₂ + C₂) em função da temperatura, que conforme mostrado na **Figura 5-4**, indicam um aumento na seletividade do CH₄ em temperaturas mais altas.

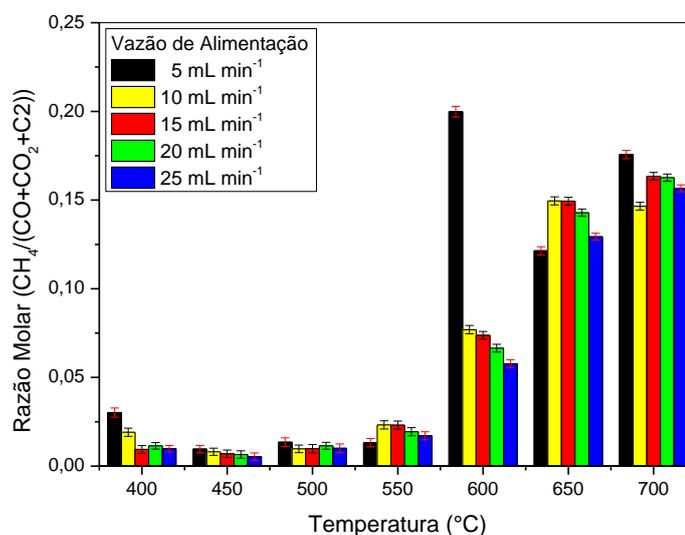


Figura 5-4 – Representação gráfica da razão CH₄/(CO+CO₂+C₂) em função da temperatura reacional.

Estudos envolvendo análises termodinâmicas com previsões de equilíbrio químico e de fase relatam com frequência a composição de vários sistemas H₂O/biomassa considerando os efeitos das principais variáveis do processo, como temperatura, pressão e razão molar H₂O/biomassa (GUTIÉRREZ ORTIZ; OLLERO;

SERRERA, 2011; LETELLIER et al., 2010; LU et al., 2007; VOLL et al., 2009; YANG et al., 2020). Apesar da dificuldade de prever os intermediários reacionais do tratamento via SCWP, é comum nesses estudos utilizar métodos não estequiométricos para minimizar a energia livre de Gibbs assumindo a gaseificação completa da matéria orgânica com a formação de H₂, CO, CO₂, CH₄ (GUTIÉRREZ ORTIZ; OLLERO; SERRERA, 2011; LETELLIER et al., 2010), C₂H₄, C₂H₆ e C_{sólido} (LU et al., 2007; VOLL et al., 2009) entre os principais produtos.

A avaliação da composição no equilíbrio relatado nestes trabalhos indica um comportamento dos sistemas de gaseificação (água + biomassa) diferente do comportamento que foi observado para o EHS no que diz respeito ao efeito da temperatura nas seletividades de CO₂, CO, CH₄ e H₂, indicando que o sistema avaliado não atingiu a condição de equilíbrio.

É difícil estabelecer o quão longe do equilíbrio o sistema operava, especialmente considerando que apenas alguns produtos formados, os mais comuns ou aqueles em concentrações detectáveis experimentalmente, são considerados no processo de uma análise termodinâmica.

Nesse sentido, é possível considerar que a maior seletividade de formação de CO₂ em baixas temperaturas estaria associada à gaseificação/reforma completa de compostos de fácil degradação. Por outro lado, o aumento da seletividade para CO e CH₄ em altas temperaturas resultou da aceleração das reações de decomposição produzindo essas moléculas em taxas superiores às de suas reações de consumo para produzir CO₂ e H₂.

Portanto, embora os resultados indiquem o oposto da maioria dos estudos (OKOLIE et al., 2019; REDDY et al., 2014; RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018) que investigaram o efeito da temperatura na eficiência de gaseificação, é necessário considerar que as características do sistema em fluxo contínuo, a ausência de catalisadores e agentes oxidantes auxiliares e o tempo em que os reagentes permaneceram expostos às condições de reação, possivelmente cooperaram para o desempenho observado.

Normalmente, o processo de gaseificação/degradação de compostos orgânicos com água em condição supercrítica na ausência de espécies oxidantes

(H₂O₂, por exemplo) é baseada principalmente no mecanismo de reação radicalar. Em condições supercríticas, a água produz radicais hidrogênio e radicais hidroxilas, conforme mostrado na Equação Química A (DINARO et al., 2000; SAVAGE, 1999).

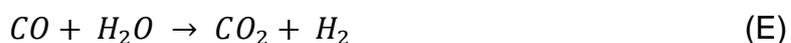


Em seguida, os radicais formados irão “atacar” a molécula orgânica para decompô-la em novos radicais, conforme mostrado nas Equações Químicas B e C. Por fim, no estágio de terminação da cadeia, os radicais livres se recombinaem para formar novos compostos, conforme mostrado na Equação Química D (LI; XU, 2020; LI; ZHANG; XU, 2019).

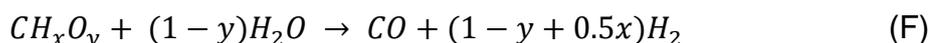


Além disso, o comportamento de decomposição e as vias de reação da gaseificação via SCWP são importantes para entender a complexidade do mecanismo de degradação de compostos orgânicos de elevada massa molar. Assim, algumas das sub-reações esperadas que ocorrem durante a gaseificação via SCWP são ilustradas pelas Equações Químicas E à L (OKOLIE et al., 2019; REDDY et al., 2014; RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018).

Reação de deslocamento água-gás (*Water-gas shift reaction*):



Reação de Reforma com vapor d'água (*Steam reforming reaction*):



Reação de hidrogenação:



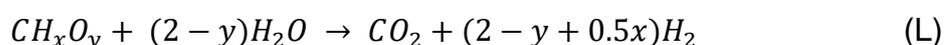
Reação de Metanação:



Reação de Boudouard:



Reação geral de gaseificação via SCWP:



Pelas reações é possível obter uma visão geral das etapas de reação potencialmente favorecidas. Considerando a formação de compostos do tipo C1, o CO₂ foi o principal produto em temperaturas mais baixas, enquanto que em temperaturas mais altas, a produção de CO foi favorecida. Esses resultados indicam que as reações (E) e (J) seriam favorecidas em temperaturas mais baixas, enquanto que, em altas temperaturas, o favorecimento seria para as reações (F) e reverso WGS (reverso E).

A presença de CH₄ em concentrações sempre inferiores às de CO e CO₂ (abaixo de 8%) ocorreu em temperaturas acima de 600 °C para todas as vazões de alimentação estudadas. Considerando o mecanismo genérico, a seletividade do CH₄ poderia indicar duas possibilidades: *i*) a ocorrência de reações radicalares e/ou *ii*) reações de hidrogenação. Na primeira possibilidade, favorecida pelo aumento da temperatura (reações (A) e (B)) (OKOLIE et al., 2019), enquanto a segunda seria justificada pela presença de níquel (da parede do reator) no meio reacional promovendo as reações (G), (H) e (I) (GONG et al., 2018).

Com relação às concentrações de compostos do tipo C2 na fase gasosa, C₂H₄ e C₂H₆ aumentaram em temperaturas mais altas e diminuíram em vazões de alimentação menores. Isso indica a maior capacidade de quebrar moléculas complexas em outras mais simples (hormônio → C2), o que corrobora as características do mecanismo de reações radicalares representadas pela

sequência de reações (A), (B), (C) e (D) (GRIFFITH; RAYMOND, 2002; IBRAHIM; AKILLI, 2019; QIAN et al., 2019). Portanto, é importante notar que é difícil fornecer um mecanismo de reação detalhado para reações via SCWP de compostos orgânicos de elevada massa molar, devido à diversidade das vias de reação. Nesses casos, a presença e a concentração são geralmente monitoradas em massa, em termos de DQO e/ou COT conforme escolhido para este trabalho (FANG; XU, 2014).

Finalmente, é importante notar que o aumento da temperatura no processo levou ao aumento na vazão total dos gases em todas as condições de vazão de alimentação (tempo espacial) avaliadas. Os resultados também indicam que o aumento da vazão de alimentação levou a um aumento da vazão de gás em todas as condições de temperatura, possivelmente devido às condições mais favoráveis de degradação/decomposição da matéria orgânica presente. Conforme a vazão de alimentação é aumentada, um efeito praticamente de mesma ordem de magnitude foi observado na vazão do gás efluente do sistema.

É sabido que a temperatura possui uma influência significativa no abatimento de COT enquanto o efeito da vazão, apesar de existir foi menos pronunciado. Nesse sentido, temperaturas mais altas e taxas de fluxo mais baixas fornecem um melhor cenário para a remoção de COT. Ao mesmo tempo, pela observação dos resultados de geração de gases (**Figura 5-3**), notou-se que na vazão de alimentação de EHS igual a 10 mL min^{-1} e temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, a relação de produção H_2/CO é de 2,4, o que se aproxima da proporção estequiométrica ideal para utilização como gás de síntese em reações de Fischer-Tropsch (valor recomendado: maior que 2) (AHMED; NIPATTUMMAKUL; GUPTA, 2011; ALVAREZ et al., 2014; LIU et al., 2019; RODRIGUES et al., 2020).

Esses efeitos não se repetem quando se considera o aumento gradual na taxa de fluxo (de 10 mL min^{-1} para 15 mL min^{-1} , de 15 mL min^{-1} para 20 mL min^{-1} , ou de 20 mL min^{-1} para 25 mL min^{-1}). Portanto, os produtos gasosos do tratamento via SCWP de efluentes hormonais sintéticos na vazão de alimentação de 10 mL min^{-1} podem ser utilizados como gás de síntese para a obtenção de compostos de maior valor agregado, como olefinas e outros combustíveis (QIN et al., 2018, 2019).

Para elucidar o efeito da temperatura em amostras de efluentes hormonais industriais (EHI), foram realizados testes experimentais com vazão de alimentação de 10 mL min^{-1} e pressão de 260 bar.

5.1.2 Efluente Hormonal Industrial (EHI)

Testes experimentais com amostras de EHI foram conduzidos em uma faixa de temperatura de 400 a 700 °C, pressão constante (260 bar) e vazão de alimentação 10 mL min⁻¹. A escolha da vazão de alimentação para os testes de tratamento experimental de águas residuais hormonais industriais é justificada pelas observações sobre os resultados obtidos anteriormente para o tratamento via SCWP de amostras de EHS, como segue:

- A redução de COT alcançada na vazão de alimentação de 10 mL min⁻¹ foi ligeiramente inferior à obtida para a vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹;
- A produção de gás na vazão de 10 mL min⁻¹ é praticamente duas vezes maior do que a observada na vazão de 5 mL min⁻¹ com uma razão molar H₂/CO apropriada para a síntese Fischer-Tropsch;
- Aumentos proporcionais na produção de gás não foram observados para outras vazões de alimentação, especialmente em temperaturas mais altas.

Os valores de abatimento de COT na amostra de EHI em função da temperatura são reportados na **Figura 5-5**. Os resultados indicam que o aumento na temperatura do sistema influencia positivamente no tratamento da amostra de EHI, alcançando o valor máximo de 89,6% no abatimento de COT à maior temperatura avaliada (700 °C).

Devido às limitações técnicas do sistema como conservação das resistências e constituição do reator, não foram realizados testes experimentais em temperaturas acima de 700 °C para determinar o limite de redução de COT. No entanto, os resultados obtidos no tratamento de amostras de EHS indicaram que o tempo espacial impacta na redução do COT. Portanto, o efeito desse parâmetro no processo de tratamento foi avaliado por meio de passagens duplas e triplas no reator.

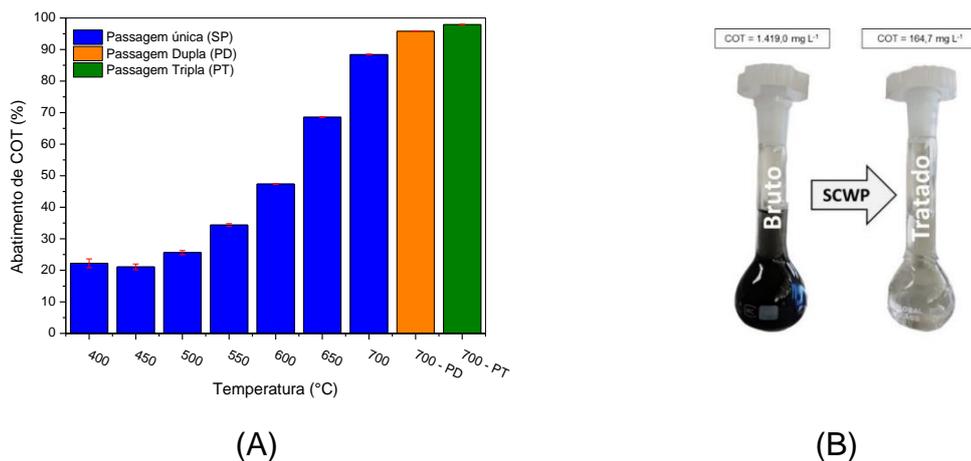


Figura 5-5 - A) Gráfico do abatimento de COT de amostras de EHI em função da temperatura reacional (Vazão de alimentação igual a 10 mL min^{-1} , 260 bar). B) Amostras de EHI antes e após o tratamento via SCWP (10 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar).

Desta forma, após o retratamento das amostras de EHI, passando-as duas vezes pelo reator, o COT foi reduzido do valor inicial de $1.419,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $29,8 \text{ mg L}^{-1}$, o que representa uma redução de 97,9% e mostra a eficácia do tratamento VIA SCWP. Os resultados obtidos viabilizam a proposição de futuros projetos em que as dimensões do reator podem reduzir significativamente o COT de efluentes hormonais industriais.

Parâmetros físico-químicos de amostras de EHI (bruto e tratado via SCWP) foram determinados. A amostra de EHI tratado foi escolhida nas condições operacionais de maior redução de COT (vazão de alimentação de 10 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar) para uma única passagem pelo reator. Esses parâmetros foram usados para avaliar a qualidade das amostras tratadas em relação aos valores padronizados por diferentes normas, conforme mostrado na **Tabela 2**.

Os resultados mostraram que os parâmetros analisados das amostras de EHI tratadas estão dentro dos principais limites para a disposição de águas residuais em redes de coleta (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL

DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011; EPA, 2020a).

O limite aceitável de DQO para descarte de águas residuais é de 1.000 mg L⁻¹ e o valor obtido para a amostra tratada via SCWP foi de 805,7 mg L⁻¹. O parâmetro DBO da amostra após o tratamento via SCWP é adequado aos limites da legislação brasileira (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011), mas não está de acordo com os padrões da EPA, o que pode ser resolvido aumentando o tempo espacial do efluente dentro do reator ou adicionando etapas de tratamento subsequentes, tais como etapas de tratamento biológico ou processos combinados (AHMED et al., 2017; BOURGIN et al., 2018; EPA, 2020a; LI; YANG, 2018; MARTÍNEZ et al., 2018).

Desta forma, o tratamento via SCWP pode ser utilizado como tecnologia isolada ou acoplada a técnicas tradicionais de tratamento por questões de custo e viabilidade. É importante esclarecer que o objetivo inicial do tratamento via SCWP não é o reaproveitamento do efluente tratado, mas sim adequar os parâmetros para que ele seja destinado à rede coletora de efluentes do distrito industrial onde está localizada a indústria parceira.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos de qualidade das amostras de EHI bruto e tratado via SCWP.

Parâmetro	Amostras		⁽²⁾ Incerteza	Unidade	Redução (%)	⁽³⁾ CONAMA	⁽⁴⁾ CODEGO	⁽⁵⁾ EPA
	Bruto	⁽¹⁾ Tratado						
pH	7,300	9,000	0,011	-	-	5 – 9	6 – 9	6 – 9
Nitrato	3,30	<0,10	0,03	mg L ⁻¹	96,97	-	-	-
Nitrito	<0,010	<0,010	0,004	mg L ⁻¹	-	-	-	-
DQO	6.100,00	805,70	0,06	mg L ⁻¹	86,79	-	1.000,0	-
DBO	1.676,500	185,630	0,145	mg L ⁻¹	88,93	Remoção > 60%	500,0	53,0
Óleos e graxas (OG)	151,76	37,00	0,03	mg L ⁻¹	75,62	20,0	20,0	38,0
Sulfato	56,64	<10,00	0,01	mg L ⁻¹	82,34	-	250,0	-
Prata (Ag)	0,0200	0,0100	0,0005	mg L ⁻¹	50,00	0,1	0,1	0,0351
Alumínio (Al)	0,8700	0,0900	0,0023	mg L ⁻¹	88,48	-	-	-
Arsênio (As)	0,004	< 0,010	0,002	mg L ⁻¹	100,00	0,5	0,5	0,1040
Berílio (Be)	0,023	0,023	0,001	mg L ⁻¹	-	-	-	-
Cálcio (Ca)	17,385	0,306	0,003	mg L ⁻¹	98,24	-	-	-
Cobre (Cu)	0,2860	0,0571	0,0007	mg L ⁻¹	80,03	1,0	1,0	0,2420
Ferro (Fe)	5,1931	<0,1000	0,003	mg L ⁻¹	98,07	15,0	15,0	-
Potássio (K)	5,861	0,633	0,004	mg L ⁻¹	89,20	-	-	-
Magnésio (Mg)	7,598	0,147	0,001	mg L ⁻¹	98,06	-	-	-
Manganês (Mn)	0,053	0,005	0,003	mg L ⁻¹	90,56	1,0	1,0	-
Molibdênio (Mo)	0,013	0,086	0,003	mg L ⁻¹	-	-	-	-
Sódio (Na)	64,968	5,152	0,005	mg L ⁻¹	92,07	-	-	-
Níquel (Ni)	0,033	0,146	0,004	mg L ⁻¹	-	2,0	2,0	1,4500
Zinco (Zn)	0,597	0,008	0,006	mg L ⁻¹	98,06	5,0	5,0	0,4200

(1) Condições Operacionais: 10 mL min⁻¹, 700 °C, 260 bar.

(2) Incerteza = Incerteza expandida (U), que é baseada na incerteza padrão combinada, com um nível de confiança de 95% (k = 2).

(3) Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011).

(4) Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás – CODEGO (CODEGO, 2016).

(5) U.S.E.P.A. EPA, *Centralized Waste Treatment Effluent Guidelines, (2020)* (EPA, 2020b). *Reference values given as Maximum Monthly Average. In: Subpart D—Multiple Wastestreams: Wastewater limitations attainable by the application of the best conventional pollutant control technology (BCT).*

Os resultados obtidos eram esperados tendo em vista que os efluentes hormonais industriais apresentam altos valores de DQO e baixos valores de DBO, com uma relação DQO/DBO maior que 2,5, o que sugere um efluente com baixa biodegradabilidade (PŁUCIENNIK-KOROPCZUK; MYSZOGRAJ, 2019). Esse fato reforça a necessidade de utilização de processos mais específicos, como o SCWP, para o tratamento de efluentes hormonais. O desenho do tratamento via SCWP pode ser adaptado às necessidades da indústria farmacêutica para um tratamento de seus efluentes com a maior eficiência possível.

O limite legal brasileiro de OG (Óleos e Graxas) para descarte de efluentes é 20 mg L^{-1} (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011), porém a amostra de EHI tratado apresentou o valor de 37 mg L^{-1} para esse parâmetro. O limite da EPA para OG é 38 mg L^{-1} , ou seja, estaria dentro do padrão estabelecido. Os valores de COT, DQO e DBO estão vinculados aos valores finais de OG, visto que este parâmetro também se refere à matéria orgânica presente na amostra. Assim, como o tratamento via SCWP é influenciado pelo tempo espacial, um redimensionamento da vazão de alimentação e/ou do volume do reator poderia promover a redução do parâmetro OG adequando-o ao limite exigido pelas normas brasileiras. Conseqüentemente, uma redução adicional dos valores de COT, DQO e DBO também seria esperada.

O aumento no valor de alguns parâmetros foi observado após o tratamento com SCWP de amostras de EHI. Dentre eles, a concentração de metais como Ni e Mo aumentou cerca de 5 e 9 vezes, respectivamente. O aumento é explicado pelo poder corrosivo apresentado pela água em condição supercrítica quando entra em contato com alguns tipos de compostos (SARRADE et al., 2017). Tanto o níquel quanto o molibdênio são provenientes da liga metálica (Aço Inoxidável 316) utilizada na construção do sistema do reator utilizado neste trabalho.

A redução observada na concentração dos demais metais é explicada pela redução drástica da solubilidade de sais inorgânicos além da geração de óxidos metálicos insolúveis em água em condições supercríticas (XU et al., 2015). A redução da solubilidade resulta em deposição de metal nas paredes internas do reator, o que leva à necessidade de manutenção periódica do sistema (VADILLO

et al., 2013; XU et al., 2015). Reduções de 96,97% e 82,34% na concentração de nitratos e sulfatos também foram observadas após o tratamento de amostras de EHI com SCWP

Em relação às normas regionais (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011), exceto OG, todos os parâmetros avaliados estão dentro dos limites legais de disposição de efluentes. Para os parâmetros estabelecidos pela EPA (EPA, 2020b), apenas DBO está fora dos limites. Portanto, após uma otimização das condições operacionais voltadas para este parâmetro, o efluente hormonal industrial tratado poderia ser prontamente disposto nas redes de coleta sem riscos legais ou ao meio ambiente.

Para efeito comparativo, a **Tabela 3** mostra os principais resultados de trabalhos publicados sobre tratamento de efluentes farmacêuticos via processos hidrotermais e POA. Vale ressaltar que não se encontrou nenhum relato na literatura sobre tratamento de efluentes industriais hormonais contendo desogestrel via SCWP, o que reforça a relevância desse trabalho.

Analisando os dados da **Tabela 3** é possível notar que apenas os tratamentos de Mylapilli e Reddy (2019) e de Martínez et al. (2018) apresentaram resultados mais eficientes em termos de abatimento de COT do que os obtidos neste trabalho. O primeiro, apesar de ter um abatimento de 97,8% em relação ao COT inicial e um tempo de residência de 60 segundos no reator em fluxo contínuo, trabalhou com a adição de H₂O₂ (30% em volume) o que encarece o processo além de reduzir o tempo de vida útil do reator devido ao aumento significativo do potencial de corrosão do aço inox (HAYWARD; SVISHCHEV; MAKHIJA, 2003). Conforme visto anteriormente, o processo de SCWP é influenciado pelo tempo espacial do poluente dentro do reator o que pode ser observado no teste de repassagens de EHI que atingiu 97,9% de abatimento de COT. Dessa forma, pode ser mais viável aumentar o volume do reator do que inserir agentes oxidantes como o H₂O₂.

Já o trabalho de Martínez et al. (2018) possui como principais desvantagens o tempo de tratamento (2 dias), instabilidade do tratamento biológico, o custo com o reagente de Fenton além da geração de lodo após o tratamento. No processo de

tratamento de EHI via SCWP além das vantagens em relação à ausência de catalisadores, rapidez e geração de gases combustíveis e/ou de interesse industrial, é importante destacar que não há geração de lodo final, reduzindo custos operacionais de desaguamento, armazenamento e destinação final do resíduo em questão. Esses fatores somados aos apresentados reforçam o caráter promissor da aplicação do processo de SCWP no tratamento de efluentes industriais.

Tabela 3 – Dados comparativos sobre tratamento de efluentes industriais farmacêuticos

Amostra	Tratamento	COT Inicial (mg L ⁻¹)	Condições Reacionais	Tipo de Reator e tempo de Reação	Abatimento de COT	Autores
Efluente Industrial Farmacêutico (analgésicos, antibióticos, antipiréticos)	Hidrotermal sub e supercrítico com adição de H ₂ O ₂	2.017,0	Subcrítico (400°C, 200bar)	Batelada (TR = 60min)	80,0%	(MYLAPILLI e REDDY, 2019)
			Supercrítico (550°C, 230 bar)	Contínuo (TR = 60s)	97,8%	
Efluente Industrial Farmacêutico (antidepressivos, medicamentos para doenças cardíacas, pressão alta, dentre outros)	POA via Fenton acoplado à tratamento biológico	1.400,0	Fenton (adição de 7,5 mgH ₂ O ₂ /mgCOT), 70°C	60 min	35,0%	(MARTÍNEZ et al., 2018)
			Biológico	2 dias	90,0%	
Efluentes Sintético (amoxicilina e ciprofloxacina)	Hidrotermal sub e supercrítico	400,0	500°C, 300 bar	Contínuo (TR = 60min)	63%	(STAVBAR et al., 2017)
Efluente Industrial Farmacêutico (analgésicos e antibióticos)	SCWP com adição de H ₂ O ₂ (30%)	1.392,0	400°C, 250 bar	Batelada (TR = 45min)	72%	(THAKUR, KUMAR e REDDY, 2019)
Efluente Hormonal Industrial	SCWP	1.419,0	700°C, 260 bar	Contínuo (TR = 5,7 min)	89,6%	-

Outras análises podem ser realizadas para avaliar a qualidade dos efluentes tratados, além de sugerir possibilidades de descarte e/ou reuso. Nesse sentido, vários tipos de bioindicadores podem ser aplicados no monitoramento ambiental, como por exemplo a biotransformação, os estresses oxidativos e químicos, os quais são capazes de fornecer respostas biológicas através de mudanças bioquímicas, celulares, histológicas, fisiológicas e comportamentais nos organismos, sendo possível determinar a intensidade de um efeito tóxico (LAM; GRAY, 2003; LAM, 2009; MCCARTHY; SHUGART, 2018).

Ensaio de fitotoxicidade foram realizados para avaliar a toxicidade das amostras de EHI tratadas. Diferentemente dos ensaios de *zebrafish* (*Danio rerio*), por exemplo, que permitem a avaliação de uma ampla variedade de parâmetros letais e sub-letais relacionados a embriões sobreviventes e podem ser realizados em trabalhos futuros, a avaliação da fitotoxicidade por meio do bioensaio de germinação de sementes é eficaz na determinação da fitotoxicidade, principalmente quando associado à abordagens químicas (ENAIME et al., 2020; KEBROM et al., 2019; PAN; CHU, 2016).

Uma vez que contaminantes podem agir em sistemas biológicos, esses bioensaios se tornam cruciais para fornecer informações importantes que não estão prontamente disponíveis apenas nas análises químicas (JHA, 2008). A fitotoxicidade é um fator importante na previsão da viabilidade de reuso de efluentes industriais tratados na agricultura (LIANG et al., 2020), embora a fertilidade do solo seja diretamente afetada pela adição de efluentes industriais para reuso (SHABBIR; FAHEEM; WU, 2018). Portanto, a partir dessa análise preliminar, é possível propor um projeto sustentável de reaproveitamento desse tipo de efluente (ARIENZO; CHRISTEN; QUAYLE, 2009).

O bioensaio de germinação de sementes é um teste simples, de curto prazo, baixo custo, adaptável e aplicável a uma vasta gama de substratos, se tornando uma opção preferível para estudos preliminares (SILES-CASTELLANO et al., 2020). Kebrom et al. (KEBROM et al., 2019) e Nascimento et al. (DO NASCIMENTO et al., 2020) apresentaram uma espécie testada para avaliação de fitotoxicidade em diferentes tipos de efluentes. Além disso, o Guia de Ensaio de Efeitos Ecológicos

define que a seleção de sementes de plantas é feita de modo específico para testar a toxicidade de diferentes produtos químicos (STATES; PREVENTION, 2012).

Cucumis sativus é uma das espécies de plantas modelo para testes de fitotoxicidade, recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, por exemplo, e os testes de germinação de sementes e alongamento de raízes são os métodos mais simples para isso (LYU et al., 2018). Os efeitos na germinação de sementes e no crescimento das raízes de sementes de *C. sativus* são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Comprimento médio da protrusão radicular de sementes de pepino (*C. sativus*) após 120 horas de exposição a amostras tratadas e não tratadas de EHI.

Tratamento	Média da Germinação da semente (cm)
Controle Negativo	32,640 ± 1,279
Efluente Bruto	9,456 ± 0,874***
Tratamento com SCWP à 400 °C	12,010 ± 1,640**
Tratamento com SCWP à 450 °C	15,940 ± 0,358**
Tratamento com SCWP à 500 °C	13,750 ± 0,210**
Tratamento com SCWP à 550 °C	24,630 ± 0,157*
Tratamento com SCWP à 600 °C	32,560 ± 0,191
Tratamento com SCWP à 650 °C	37,910 ± 3,922
Tratamento com SCWP à 700 °C	31,680 ± 1,551

* *P value*

De acordo com os resultados, os tratamentos realizados em temperaturas superiores à 600 °C não apresentaram diferença significativa em relação ao controle negativo. Vale destacar que a amostra tratada à 650 °C apresentou valores de protusão radicular superior à observada para o controle negativo o que indica a possível geração de subprodutos com capacidade nutritiva para *C. sativus* nas condições avaliadas.

A comparação entre a germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EHI não tratadas e tratadas (400 e 700 °C) em relação ao controle negativo (NC) estão representadas na **Figura 5-6**, mostrando a diferença nos resultados obtidos na melhor condição de tratamento e naquela que se mostrou menos promissora de acordo com os valores de redução de COT.

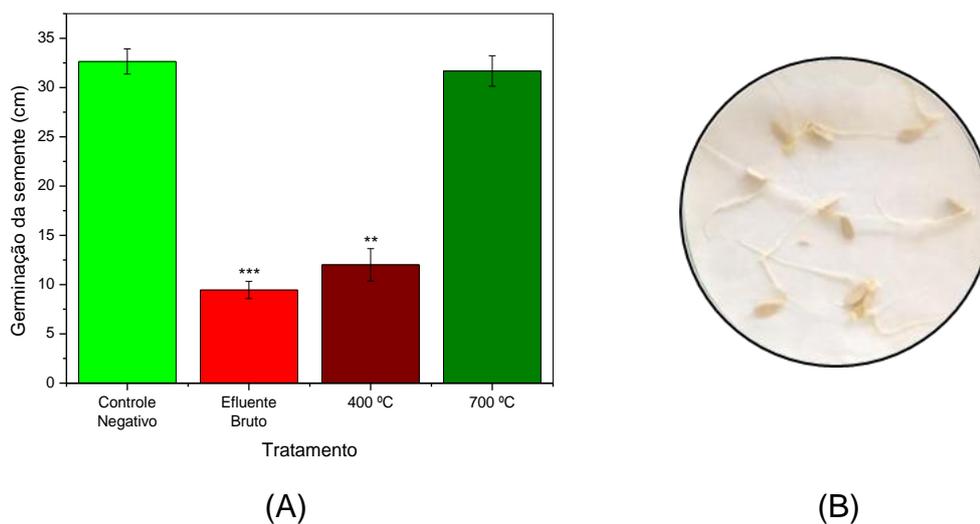


Figura 5-6. A) Comparação da germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EHI não tratadas e tratadas (400 e 700 °C) em relação ao controle negativo (CN); B) Protrusão da raiz de sementes de pepino expostas à amostra de águas residuais tratadas (700 °C) após 120 h de incubação em 20 °C.

Com base nos resultados dos testes de fitotoxicidade, é possível propor a reutilização das amostras de EHI tratadas na jardinagem doméstica e sistemas industriais de irrigação (HASHMAT et al., 2016; LEIVA et al., 2019; TOZE, 2006). Sementes de espécies vegetais têm sido utilizadas de forma satisfatória como bioindicadores na avaliação da toxicidade de efluentes industriais devido à simplicidade dos testes e sensibilidade a diversas faixas de concentração de diferentes contaminantes (GERBER et al., 2017).

Amostras de EHI antes e após o tratamento (temperaturas de 400 °C e 700 °C) foram analisadas por espectrometria de massas. A **Tabela 5** e a **Figura 5-7** apresentam os resultados que indicam as principais moléculas contidas nas amostras analisadas.

Como mostrado na **Figura 5-7**, o tratamento via SCWP mostrou-se eficiente na redução da concentração dos principais compostos presentes nas amostras de EHI não tratadas. A curva azul representa a amostra de EHI tratada a 400 °C (10 mL min⁻¹, 260 bar). É possível notar uma redução significativa na concentração dos seguintes compostos (2), (4), (7), (8), (9), (10), (11), (12) e (14). A redução da concentração destes compostos pode ter sido a causa da geração dos compostos correspondentes aos picos (5), (13), (15), (16) e (17) com predomínio de ésteres metílicos que podem ser formados a partir da clivagem dos compostos presentes nas amostras não tratadas de EHI.

Tabela 5 - Principais compostos analisados por espectrometria de massas em amostras de EHI não tratadas e tratadas com SCWP.

Identificação do Pico	Compostos Químicos	Massa Molar (g mol ⁻¹)
1	4-quinolinol	145,05
2	2,6-bis(1,1-dimetiletil)-1,4-Benzenediol	222,16
3	4-metilindol	131,07
4	17-hidroxi-4,4-dimetil(5 α , 17 β) androstan-3-ona	318,25
5	5,6,7-trimetoxi-2-(4-metoxifenil) 4H-1-benzopiran-4-ona	342,11
6	2,4-Di-terc-butilfenol	206,16
7	(1-butilheptil) benzeno	232,22
8	(1-butiloctil) benzeno	246,23
9	(1-hexilheptil) benzeno	260,25
10	(1-propilnonil) benzeno	246,23
11	3-hidroxi-10,13-dimetil-1,2,3,4,12,14,15,16-octahidrociclopenta[a]fenantren-17-ona	284,17
12	Ácido ftálico, 2,7-dimetiloct-7-en-5-in-4-il isobutíl éster	356,19
13	Ácido hexadecanoico, metil éster	270,25
14	1-naftalenotiol	160,03
15	Ácido 9,12 octadec-9,12-dienoato de metila	294,25
16	Octadec-9-enoato de metila	296,27
17	Estearato de metila	298,28
18	Hexadecametilciclooctasiloxano	592,15

Em relação aos resultados das amostras de EHI tratadas a 700 °C (curva laranja), não foi verificada a formação de novos compostos. É possível verificar apenas a redução nas concentrações dos compostos químicos correspondentes aos picos (1), (2), (5), (6), (12), (13), (14). Os compostos referentes aos picos (3), (4), (7), (8), (9), (10), (11), (15), (16), (17) e (18) não foram detectados e, portanto, é possível atribuir a redução da toxicidade na amostra de EHI tratada a 700 °C à ausência dessas moléculas.

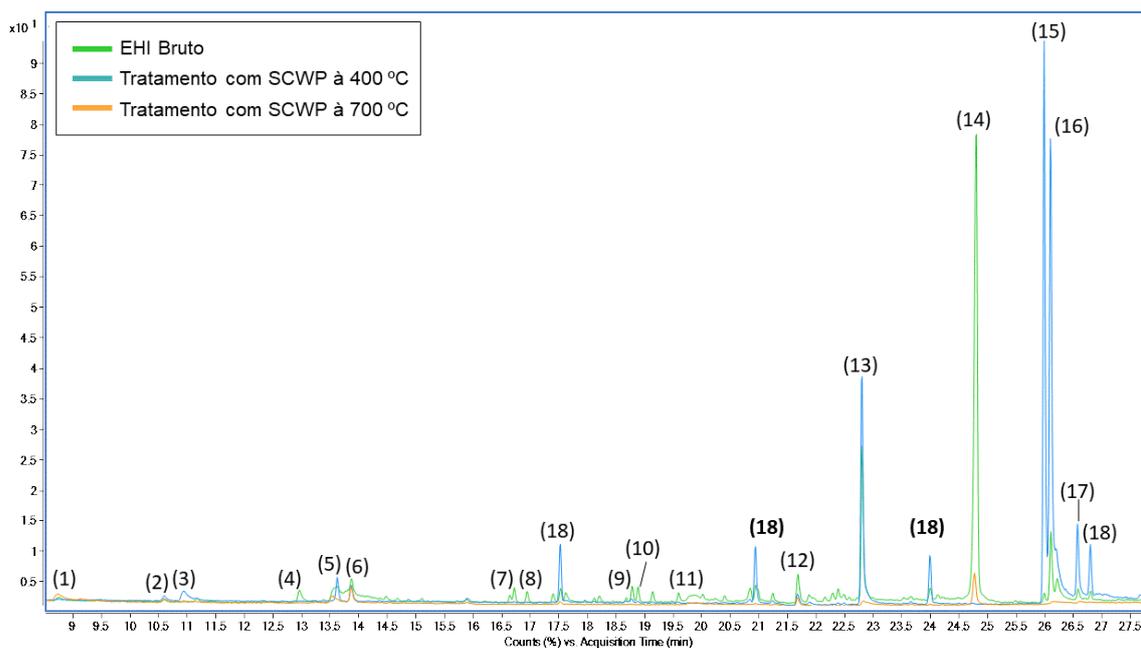


Figura 5-7 – Espectro de massas para amostras de EHI.

A fitotoxicidade apresentada nas amostras de EHI tratadas com SCWP a 400 °C pode ser atribuída principalmente à presença de ésteres metílicos (compostos (13), (15), (16), (17)), o que não ocorre nas amostras de EHI tratadas com SCWP a 700 °C. Yadav e Chandra (YADAV; CHANDRA, 2018) relataram a fitotoxicidade de efluentes gerados na produção de celulose e papel devido à alta concentração de ácido 9,12-octadecadienóico, ácido hexadecanóico e ácido pentadecanóico. O ácido 9,12-octadecadienóico apresenta propriedades hepatotóxicas e carcinogênicas e é utilizado como biomarcador dessas respostas metabólicas. Os autores concluíram que a presença deste tipo de composto não era adequada para o crescimento das plantas (YADAV; CHANDRA, 2018).

Os produtos gasosos foram caracterizados, e os resultados estão apresentados na **Figura 5-8**. Semelhante ao observado para o tratamento das amostras de EHS, os resultados para o tratamento das amostras EHI indicam que as temperaturas intermediárias (500 e 550 °C) favorecem a produção de hidrogênio. Outros gases como CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ também foram observados para todas as condições testadas.

A produção de dióxido de carbono e metano se destacou entre os gases contendo carbono em todas as condições experimentais avaliadas. As frações molares desses compostos permaneceram entre os níveis de 10 e 20% para quase todas as condições avaliadas. A exceção foi observada na temperatura de 400 °C, situação em que a fração molar do CO₂ foi praticamente 1,5 vezes maior que a do CH₄.

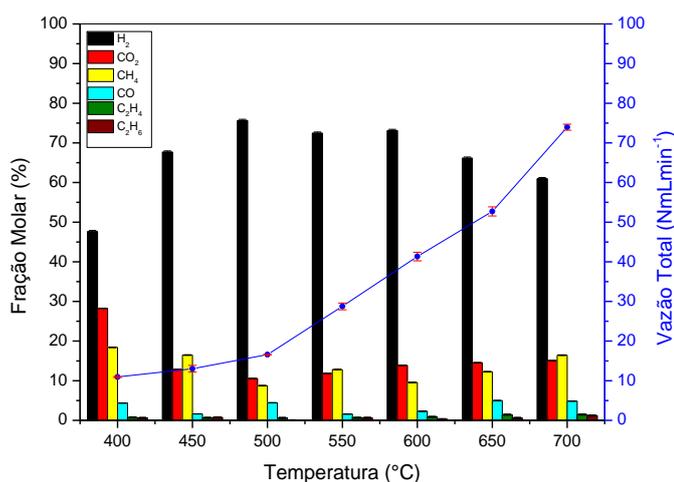


Figura 5-8. Composição e vazão total normalizada (NmL min⁻¹) dos gases produzidos por tratamento via SCWP de amostras de EHI em função da temperatura (vazão de alimentação igual a 10 mL min⁻¹; 260 bar).

Diferentemente do comportamento observado no tratamento de amostras de EHS, a fração molar de CO se manteve abaixo de 6% sem apresentar padrão de seletividade com dependência da temperatura. Os compostos orgânicos do tipo C₂ foram observados em frações abaixo de 2%. Apesar da complexidade do efluente hormonal industrial, o meio reacional parece estabelecer seu próprio padrão de comportamento, promovendo uma reforma completa ao favorecer a reação de

deslocamento e com as vias de produção/consumo de CH₄ impondo limitações em todas as condições avaliadas.

A vazão dos gases produzidos durante o tratamento via SCWP de amostras de EHI mostrou-se dependente da temperatura do sistema reacional. Em geral, o aumento na temperatura da reação gerou um aumento na vazão total do gás. Combinado a esse fator, a alta relação H₂/CO confere ao produto gasoso um potencial energético que pode ser de interesse industrial. Sugere também um cenário atraente com possibilidades tanto para a integração energética do tratamento via SCWP utilizando os gases produzidos como fonte de combustível, quanto para a otimização da qualidade do tratamento de efluentes pela intensificação do processo.

5.1.3 Conclusões Parciais

Amostras de efluentes hormonais (sintéticas e industriais) foram tratadas via SCWP. Os efeitos dos parâmetros operacionais como vazão (tempo espacial) e temperatura na eficiência do tratamento foram analisados. A temperatura teve a maior influência na redução do COT e na geração de H₂ do que a taxa de fluxo, ou seja, valores mais altos de temperatura resultam em maiores valores de degradação de contaminantes orgânicos e maiores taxas de fluxo de produção de hidrogênio e/ou gases combustíveis.

Para as amostras de EHS, o processo atingiu valores de redução de COT entre 80% e 90% para a maioria das condições de vazão de alimentação avaliadas a 700 °C.

Para as amostras de EHI, a melhor condição de tratamento foi observada na temperatura de 700 °C, nesse caso, obteve-se uma redução de 89,6% no valor inicial de COT. Pode ser considerado um bom resultado em comparação com outros tratamentos de efluentes farmacêuticos por SCWP, principalmente tendo em vista o tempo de processo e a ausência de catalisadores e/ou oxidantes auxiliares. Amostras de EHI tratadas a 700 °C não apresentaram fitotoxicidade para a germinação de sementes de *C. sativus*.

A análise por espectrometria de massas mostrou que o tratamento via SCWP (10 mL min⁻¹, 260 bar) das amostras de EHI a 400 °C gerou novos compostos químicos com predominância de ésteres metílicos, que podem ser a causa da fitotoxicidade dessas amostras. Por outro lado, não foi observada geração de novos compostos no tratamento de amostras de EHI a 700 °C, o que corrobora com os resultados dos ensaios de fitotoxicidade.

Gases como H₂, CH₄, CO₂, CO, C₂H₆ e C₂H₄ foram observados nos produtos gasosos do tratamento. A produção de gás hidrogênio se destacou em todas as condições avaliadas. Uma relação H₂/CO maior que 2 foi observada nos produtos gasosos do tratamento de amostras EHS, valores próximos às condições ótimas para aplicação como gás de síntese em processos industriais. A composição e o volume dos produtos gasosos do tratamento de amostras de EHI sugerem a possibilidade de queima desses gases em fornos e caldeiras para geração de vapor ou utilidades do processo industrial, por exemplo.

Em relação aos parâmetros legais regionais, o tratamento foi significativamente eficaz, ficando apenas o parâmetro OG (Óleos e Gorduras) fora dos limites de disposição de efluentes em redes coletoras. Quanto aos limites estabelecidos pela EPA, apenas a DBO ficou fora dos limites. Em ambos os casos, é possível obter efluentes dentro dos limites legais, utilizando tecnologias acopladas, o que pode reduzir custos e aumentar a viabilidade técnica de realização do processo de tratamento via SCWP nas indústrias.

O limite de DQO para descarte de efluentes é de 1.000 mg L⁻¹ e o valor de DQO obtido para a amostra tratada via SCWP foi de 805,7 mg L⁻¹. O resultado é animador, pois um dos objetivos deste trabalho foi ajustar os parâmetros para que o efluente hormonal pudesse ser despejado na rede coletora de esgoto do distrito industrial onde a indústria parceira está localizada.

Portanto, considerando a elevada eficiência do processo em relação à adequação dos parâmetros legais de tratamento e a possibilidade de produção de gases de interesse industrial e/ou energético, o tratamento de efluentes hormonais via processos SCWP é muito promissor.

5.2 EFLUENTE DE UMA PLANTA INDUSTRIAL PRODUTORA DE BIODIESEL (EPB)

5.2.1 Parâmetros Físico-Químicos

O efluente de uma planta industrial produtora de biodiesel foi testado devido a elevada carga orgânica em sua composição, além da dificuldade em se realizar o tratamento via processos convencionais de coagulação e flocodecantação. É importante ressaltar também que dentre os processos agroindustriais, o de produção de biodiesel se destaca pelo perfil produtor de biocombustíveis renováveis e pela geração de grandes volumes de efluentes líquidos contendo glicerol, ácidos graxos e metanol.

Grande parte dos custos na produção de biodiesel estão concentrados no fornecimento de matéria-prima, nos equipamentos e na energia requerida para operar todo o processo. Logo, a possibilidade de produzir gases combustíveis no tratamento de efluentes industriais via SCWP, poderia reduzir custos operacionais com a queima destes compostos para geração e/ou co-geração de energia na planta industrial propiciando a otimização e a integração energética dos processos (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

Os resultados dos testes experimentais com amostras de efluentes de biodiesel bruto (sem tratamento) considerando os efeitos da vazão de alimentação e da temperatura do sistema reator sobre o abatimento de carbono orgânico total (COT) são reportados na **Figura 5-9**. É possível constatar que o aumento da temperatura produz um efeito positivo sobre o abatimento de COT em todas as situações avaliadas, partindo de uma amostra de EPB bruto com $COT = 80.175,0 \text{ mg L}^{-1}$. Por sua vez, o aumento da vazão de alimentação revela, para a grande maioria das temperaturas avaliadas, um efeito negativo sobre o abatimento de COT, indicando dependência do processo de degradação do efluente com o tempo espacial.

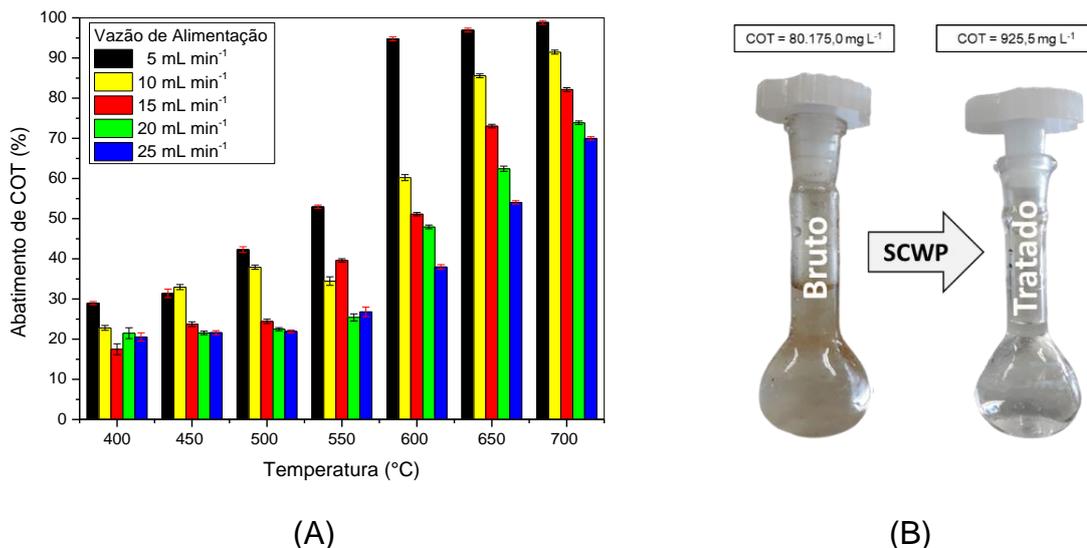


Figura 5-9 - a) Abatimento de COT de amostras de efluentes de biodiesel tratadas a diferentes vazões e temperaturas ($p = 260$ bar); b) Amostras de efluentes de biodiesel antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 260 bar).

Diversos parâmetros físico-químicos foram avaliados para verificar a conformidade do efluente tratado em relação às legislações pertinentes, conforme mostra a **Tabela 6**. A amostra de EPB (tratado) selecionada para a realização desta análise foi aquela com as condições operacionais que apresentaram maior percentual de abatimento de COT (98,8%), a saber: vazão de alimentação igual a 5 mL min^{-1} , temperatura do sistema reator igual a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão do sistema igual a 260 bar. A escolha por essa condição também se justifica pelos resultados de geração de gases a serem apresentados posteriormente nesse capítulo.

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos de qualidade das amostras de EPB bruto e tratado via SCWP.

Parâmetro	Amostras		⁽²⁾ Incerteza	Unidade	Redução (%)	⁽³⁾ CONAMA	⁽⁴⁾ CODEGO	⁽⁵⁾ EPA
	Bruto	⁽¹⁾ Tratado						
pH	4,45	4,20	0,011	-	-	5 – 9	6 – 9	6 – 9
Nitrato	0,50	0,10	0,03	mg L ⁻¹	80,00%	-	-	-
Nitrogênio Kjeldahl	11,76	7,28	0,120	mg L ⁻¹	38,10%	-	-	-
Fósforo	0,54	0,46	0,0003	mg L ⁻¹	14,81%	-	2,0	-
DQO	426.600,00	22.500,00	0,06	mg L ⁻¹	94,73%	-	1.000,00	-
DBO	62.548,000	4.297,000	0,145	mg L ⁻¹	93,13%	Remoção > 60%	500	53
Óleos e graxas (OG)	71,50	68,00	0,03	mg L ⁻¹	4,90%	20	20	38
Surfactantes	1,65	<0,01	0,0003	mg L ⁻¹	99,39%	-	-	-
Condutividade	218,00	199,20	0,0003	Us	8,62%	-	-	-
Cloretos	44,50	35,50	0,0150	mg L ⁻¹	20,22%	-	1.000,0	-
Prata (Ag)	0,0025	0,0006	0,0005	mg L ⁻¹	75,60%	0,1	0,1	0,0351
Boro (B)	0,01033	0,00908	0,00021	mg L ⁻¹	12,10%	5,0	5,0	-
Bário (Ba)	0,03504	<0,01000	0,00009	mg L ⁻¹	71,46%	5,0	5,0	-
Cálcio (Ca)	2,030	0,406	0,003	mg L ⁻¹	79,99%	-	-	-
Cobalto (Co)	0,000	0,004	0,002	mg L ⁻¹	-	-	-	0,124
Cobre (Cu)	0,0561	0,0664	0,0007	mg L ⁻¹	-	1	1	0,242
Ferro (Fe)	0,991	0,250	0,003	mg L ⁻¹	74,76%	15	15	-
Potássio (K)	1,792	0,631	0,004	mg L ⁻¹	64,78%	-	-	-
Lítio (Li)	0,01253	0,01226	0,00003	mg L ⁻¹	2,15%	-	-	-
Magnésio (Mg)	0,22548	0,06433	0,00003	mg L ⁻¹	71,47%	-	-	-
Manganês (Mn)	0,023	<0,010	0,003	mg L ⁻¹	57,26%	1	1	-
Molibdênio (Mo)	0,003	0,023	0,003	mg L ⁻¹	-	-	-	-

Parâmetro	Bruto	(1)Tratado	(2)Incerteza	Unidade	Redução (%)	(3)CONAMA	(4)CODEGO	(5)EPA
Sódio (Na)	20,687	3,9059	0,005	mg L ⁻¹	81,12%	-	-	-
Níquel (Ni)	0,022	0,059	0,004	mg L ⁻¹	-	2	2	1,45
Enxofre (S)	77,895	50,666	0,00021	mg L ⁻¹	34,96%	-	-	-
Antimônio (Sb)	0,01242	0,01000	0,00015	mg L ⁻¹	19,48%	-	-	0,206
Estrôncio (Sr)	0,01303	0,01000	0,00003	mg L ⁻¹	23,25%	-	-	-
Zinco (Zn)	0,064	0,046	0,006	mg L ⁻¹	28,84%	5	5	0,42

(1) Condições Operacionais: 5 mL min⁻¹, 700 °C, 260 bar.

(2) Incerteza = Incerteza expandida (U), que é baseada na incerteza padrão combinada, com um nível de confiança de 95% (k = 2).

(3) Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011).

(4) Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás – CODEGO (CODEGO, 2016).

(5) U.S.E.P.A. EPA, *Centralized Waste Treatment Effluent Guidelines, (2020)* (EPA, 2020b). *Reference values given as Maximum Monthly Average. In: Subpart D—Multiple Wastestreams: Wastewater limitations attainable by the application of the best conventional pollutant control technology (BCT).*

Os resultados mostraram que os parâmetros analisados das amostras de EPB tratadas estão dentro dos principais limites para a disposição de águas residuais em redes coletoras (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, 2011; EPA, 2020a).

Os parâmetros pH, DBO, DQO, OG ficaram acima dos limites legais de descarte em redes coletoras. O pH do efluente tratado ficou próximo ao do efluente sem tratamento. Esse valor pode ser facilmente adequado ao exigido pelos órgãos regulamentadores com um ajuste antes ou após o tratamento (tendo em vista que a variação foi de 5% do pH do efluente tratado em relação ao pH do efluente bruto). Vale ressaltar que em nenhum dos testes foi realizado o ajuste prévio de pH, ação intencional com o objetivo de representar o tratamento do efluente bruto nas mesmas condições de geração.

Para DBO, foi observada uma redução de 93,13% em relação ao EPB sem tratamento. Apesar do efluente tratado ter atingido o que está disposto na resolução CONAMA nº 430/2011 (remoção acima de 60%), os limites impostos pela CODEGO ($500,00 \text{ mg L}^{-1}$) e pela EPA ($53,00 \text{ mg L}^{-1}$) não foram atendidos.

Em relação à DQO, o processo foi capaz de reduzir 94,73% deste parâmetro no efluente tratado. O valor obtido nas amostras tratadas extrapola o limite imposto pela CODEGO ($1.000,00 \text{ mg L}^{-1}$), sendo que não há limites de concentração definidos pela EPA e CONAMA. Mesmo assim é notório o quão eficiente foi o tratamento via SCWP tendo em vista que o efluente antes do processo tinha um elevado valor de DQO.

Os valores de remoção de DQO e DBO podem ser considerados satisfatórios apesar de não atingirem os limites legais, tendo em vista que os processos de coagulação e floculação não são eficientes no tratamento desse tipo de efluente industrial, obtendo, por exemplo, remoções de DQO entre 35 a 36% em um efluente com DQO inicial de $26.376,00 \text{ mg L}^{-1}$ (valor cerca de 16 vezes inferior ao observado neste trabalho) (GONÇALVES et al., 2016).

Outros processos podem ser utilizados no tratamento de efluentes provenientes de plantas produtoras de biodiesel. Pinar Tanatti et al. (2019) obtiveram 96% de remoção de DQO e 99% de redução de DBO em um efluente bruto com DQO e DBO iguais a 389.000,00 e 210.000,00 mg L⁻¹, respectivamente, em um processo de eletrocoagulação, alcançando 98,03% de remoção de DQO quando se utilizou um processo acoplado de ozonólise durante 7h. A utilização de ozônio acoplado ao tratamento via eletrocoagulação, além do elevado tempo reacional (7h) deixam esse processo em desvantagem quando se comparado aos resultados obtidos no tratamento de EPB via SCWP.

A concentração de OG reduziu 4,90%, ficando acima dos limites em todas as legislações. Para a adequação desse parâmetro podem ser utilizados os processos de coagulação e flocculação com o uso de agentes coagulantes como policloreto de alumínio, cloreto férrico ou sulfato férrico que promovem reduções de óleos e graxas de até 97% (DAUD; AZIZ; LATIF, 2015).

Em relação aos metais, os resultados indicam que o processo se mostrou eficiente para redução da maioria das espécies avaliadas, com exceção de cobalto (Co), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e cobre (Cu). O aumento na concentração de Co, Mo e Ni pode ser atribuído à corrosão das paredes internas do sistema que é constituído por aço inox 316, o que mostra a necessidade de dar atenção à essa questão técnica (SARRADE et al., 2017). Na presença de água em condição supercrítica ocorre a redução da solubilidade de sais inorgânicos (o que também pode explicar a redução na concentração de cloretos tendo em vista que pode ocorrer a formação de sais como NaCl) e a geração de óxidos metálicos insolúveis (XU et al., 2015), que podem ser depositados em alguma parte do sistema (VADILLO et al., 2013; XU et al., 2015). Foi observado o aumento na concentração de Cu porém não foi identificada uma fonte para esse material diferente do efluente não tratado, o que indica que houve uma concentração desses metais nas amostras tratadas.

Tendo em vista a elevada carga orgânica residual presente no efluente tratado, o aumento do tempo de residência via adequado dimensionamento do sistema às vazões de trabalho possivelmente poderia levar a uma maior diminuição nos valores dos parâmetros envolvendo carbono (DBO, DQO e COT). Além disso,

processos biológicos acoplados à sistemas de filtração com membranas ou ainda os processos oxidativos (convencionais e/ou avançados) figuram entre as opções a serem consideradas, tendo em vista a adequação dos parâmetros de qualidade aos exigidos pelos órgãos reguladores.

5.2.2 Avaliação de Toxicidade e Subprodutos do Processo

Uma análise importante a ser feita tanto em ETE's quanto em estudos de tratabilidade de efluentes industriais é acerca do destino a ser dado para o efluente tratado. Desta forma, sementes de pepino (*C. sativus*) foram utilizadas como indicadores para avaliar a fitotoxicidade das amostras de EPB antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min⁻¹, 260 bar, em diferentes condições de temperaturas). Os resultados estão expressos na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Média dos comprimentos das raízes de pepino (*C. sativus*), após 120 horas de exposição aos efluentes de uma planta produtora de biodiesel antes e após o tratamento via SCWP (5 mL min⁻¹, 260 bar)

Tratamento	Média da germinação das sementes ± SEM (cm)
Controle negativo	33,04 ± 0,8815
Efluente (EPB)	16,98 ± 0,4515**
Tratamento (400 °C)	12,79 ± 0,0770**
Tratamento (450 °C)	42,48 ± 0,2330
Tratamento (500 °C)	35,46 ± 0,1320
Tratamento (550 °C)	42,35 ± 0,3235
Tratamento (600 °C)	35,36 ± 3,2470
Tratamento (650 °C)	39,88 ± 0,6825
Tratamento (700 °C)	41,44 ± 0,8357

* *P value*

A comparação entre a germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EPB não tratadas e tratadas (400 e 700 °C) em relação ao controle negativo (NC) estão representadas de forma destacada na **Figura 5-10**, mostrando

a diferença nos resultados obtidos na melhor e pior condições de tratamento de acordo com os valores de redução de COT.

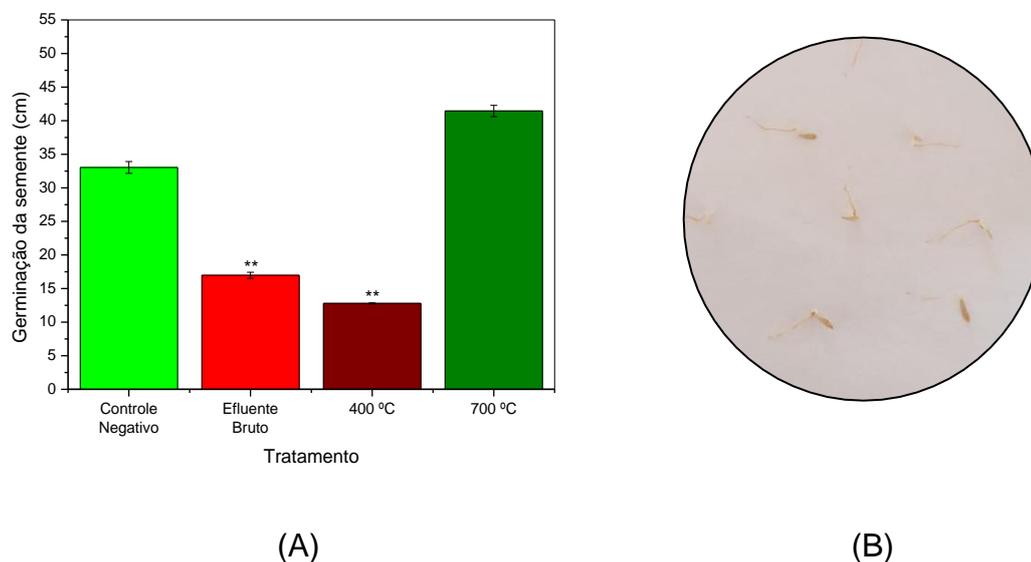


Figura 5-10. A) Destaque da germinação de sementes de pepino expostas a amostras de EPB não tratadas e tratadas a diferentes temperaturas, 5 mL min⁻¹ e 260 bar, frente ao controle negativo (CN); B) Protrusão da raiz de sementes de pepino expostas à amostra de águas residuais tratadas (5 mL min⁻¹, 260 bar, 700 °C) após 120 h de incubação em 20 °C.

Somente as amostras de EPB bruto e a que foi submetida ao tratamento via SCWP na condição de 400 °C mostraram diferença significativa quanto aos parâmetros considerados ideais de germinação e protusão radicular apresentadas no controle negativo, o que sugere fitotoxicidade, nestas condições, frente às sementes de *C. sativus*. Já as demais amostras obtiveram protusão radicular significativamente semelhante ao controle negativo, o que indica que não apresentaram toxicidade no parâmetro germinação de sementes de pepino da espécie *C. sativus*.

O teste de fitotoxicidade fornece dados preliminares que podem ser utilizados na proposta de melhor destinação e opções de reuso do efluente tratado, quando aplicável, sendo necessário a avaliação detalhada dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos das amostras para a tomada de decisão mais adequada (LAM, 2009). Quando todos os parâmetros do efluente tratado estão dentro dos

limites desejados, é possível reutilizá-lo na agricultura como corretivo de solo (GELL; VAN GROENIGEN; CAYUELA, 2011), no cultivo de microalgas para produção de biocombustível (CHO et al., 2011), na produção de biodiesel em um processo mais econômico e limpo (JABER et al., 2015) ou até mesmo na produção de combustíveis como metano, hidrogênio e bioetanol (NTAIKOU et al., 2020). Logo, a possibilidade de uso e reuso do efluente tratado pode ir muito além dos processos tradicionais como descarga em sanitários ou limpeza de pisos (RUFFINO, 2020; VAN ROSSUM, 2020).

Para avaliar o desempenho do SCWP na gaseificação das moléculas que compõem o EPB assim como, a possibilidade de geração de subprodutos ou intermediários potencialmente poluidores no processo, amostras tratadas e pós tratamento foram analisadas por espectrometria de massas. A escolha das condições operacionais de tratamento foi realizada visando analisar a melhor (700 °C) e pior (400 °C) condição de tratamento para a vazão de 5 mL min⁻¹, ambas submetidas à pressão de 260 bar, sendo possível então avaliar a influência da temperatura na geração de compostos. Os resultados estão apresentados na **Tabela 8** e na **Figura 5-11**.

Tabela 8 - Principais compostos determinados por espectrometria de massas em amostras de EPB não tratadas e tratadas com SCWP.

Identificação do Pico	Compostos Químicos	Massa Molar (g mol ⁻¹)
1	Ácido 2-methyl-Pentanodióico, dimetil éster	174
2	4-(1-metiletil)-2-ciclohexen-1-ona	138
3	4-etil-2-metoxi-fenol	152
4	Dihidro-5-pentil-2(3H)-furanona	156
5	Ácido 9-oxo-Nonanóico, metil éster	186
6	Ácido octanodióico, dimetil éster	202
7	4-[3,4-dimetoxiciclohexil]-n-butanol	216
8	3,4-didehidro-1,2-dihidro-1-metoxi- psi.,.psi.-Caroteno	566
9	Ácido 9-oxo-Decanóico, metil éster	200
10	Ácido nonanedióico, dimetil éster	216
11	7,7-dimetoxi-5-(1-metiletil)-2-heptanona	216
12	Ácido 9-Hexadecenóico, metil éster	268
13	Ácido hexadecanóico, metil éster	270
14	Ácido 9-Octadecenóico, metil éster	296
15	Estearato de metila	298
16	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecametil-octasiloxano	578

Como mostrado na **Figura 5-11**, o tratamento via SCWP mostrou-se eficiente na redução da concentração dos principais compostos presentes nas amostras de EPB não tratadas. A curva azul representa a amostra de EPB tratada a 400 °C (5 mL min⁻¹, 260 bar). É possível notar uma redução significativa na concentração dos compostos referentes aos picos (5), (10), (11), (13), (14) e (15). A redução da concentração destes compostos pode ter sido a causa da geração dos compostos correspondentes aos picos (1), (2), (3), (4), (6), (8) e (9) com predomínio de ésteres metílicos que podem ser formados a partir da clivagem dos compostos presentes nas amostras não tratadas de EPB.

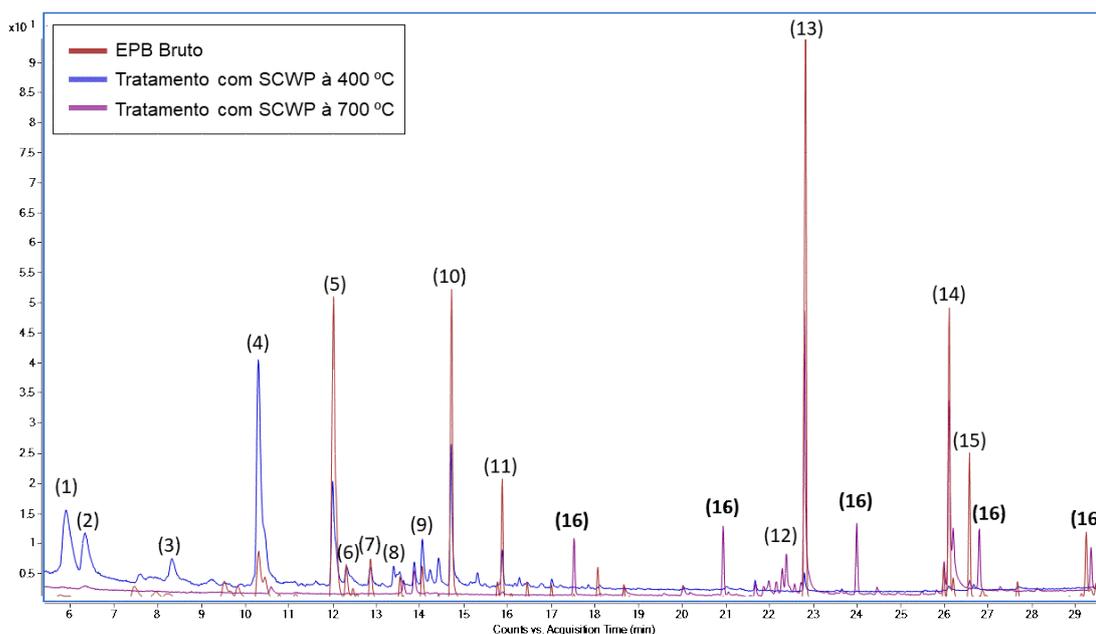


Figura 5-11 – Espectro de massas para amostras de EPB.

Em relação aos resultados das amostras de EPB tratadas a 700 °C (curva roxa), não foi verificada a formação de novos compostos. É possível verificar apenas a redução nas concentrações dos compostos químicos correspondentes aos picos (13) e (14). Os compostos referentes aos picos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) e (15) não foram detectados e, portanto, é possível atribuir a redução da toxicidade na amostra de EHI tratada a 700 °C à ausência dessas moléculas. Foi observado ainda a formação do ácido hexadecanóico, metil éster correspondentes ao pico (12), que pode ter sido formado a partir da clivagem dos compostos presentes nas amostras não tratadas de EPB.

Semelhante ao que foi observado no tratamento das amostras de efluentes hormonais (EHI), a fitotoxicidade presente nas amostras de EPB tratadas com SCWP a 400 °C pode ser atribuída principalmente à presença de ésteres metílicos o que não ocorre nas amostras de EPB tratadas com SCWP a 700 °C (YADAV; CHANDRA, 2018)

5.2.3 Avaliação Dos Produtos Gasosos

O tratamento via SCWP consiste em converter compostos orgânicos em moléculas menores e gases diversos, conforme já discutido neste trabalho. A elevada concentração da carga orgânica presente nas amostras resultou em

elevadas vazões volumétricas de gases, muito acima dos valores observados no tratamento de efluentes hormonais, conforme resultados apresentados na **Figura 5-12**.

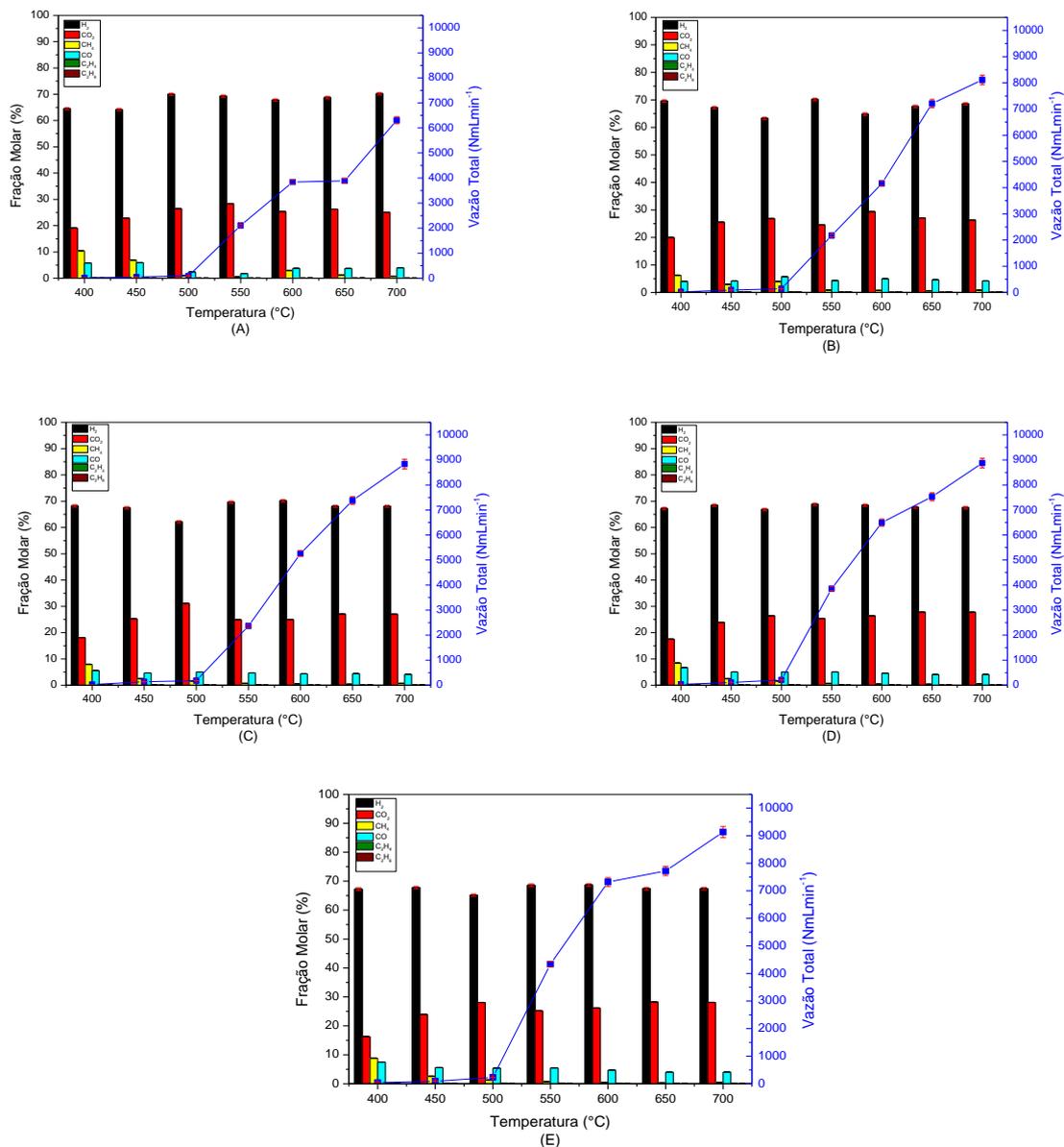


Figura 5-12 – Composição e vazão total normalizada (NmL min^{-1}) da fase gasosa em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no tratamento de amostras de EPB (260 bar) em diferentes vazões de alimentação de: A) 5 mL min^{-1} ; B) 10 mL min^{-1} ; C) 15 mL min^{-1} ; D) 20 mL min^{-1} ; e E) 25 mL min^{-1}

A produção de H_2 se destacou dentre os demais gases, demonstrando dependência da temperatura de tratamento. Outros gases tais como CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 e C_2H_4 também foram detectados, porém em quantidades inferiores.

O objetivo inicial deste projeto era realizar o tratamento, via SCWP, de efluentes industriais com elevado potencial poluidor (EHS, EHI, EPB) ou elevada concentração de carga orgânica (EPB). No entanto, tendo em vista que as vazões volumétricas dos gases produzidos no tratamento de amostras de EPB foram notoriamente superiores às observadas nas amostras de EHS e EHI, se faz necessária uma análise detalhada desses gases para propostas de utilização tanto para fins energéticos, quanto como insumos a serem utilizados na produção de produtos de interesses industriais.

Desta forma, foi realizado o estudo individual da razão entre a produção dos principais gases gerados (H_2 , CO , CO_2 e CH_4) e a vazão de alimentação de EPB no reator em função da variação da temperatura reacional. Os resultados são reportados na **Figura 5-13**.

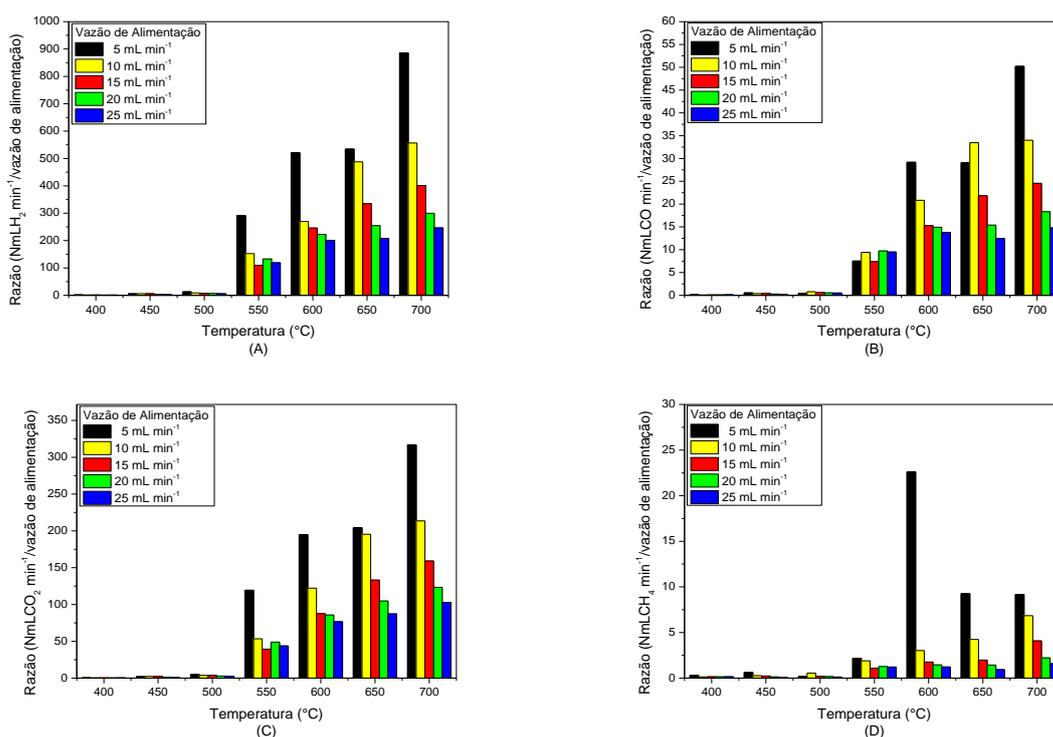


Figura 5-13 – Razão entre a vazão (NmL min⁻¹) de gases gerados no tratamento de amostras de EPB e a vazão de alimentação (5 à 25 mL min⁻¹), em função da temperatura (400 – 700 °C, à pressão constante de 260 bar). A) H₂; B) CO; C) CO₂ e D) CH₄.

Os resultados da **Figura 5-13**, permitem inferir as melhores condições de vazão de alimentação de EPB e de temperatura reacional para favorecer a

produção de cada um dos gases estudados, sendo que todos os experimentos foram realizados à pressão de 260 bar. Os resultados da produção de compostos do tipo C2 não foram reportados tendo em vista que a maior vazão observada foi de 2,9 NmL min⁻¹ para o C₂H₄ e 3,2 NmL min⁻¹ para o C₂H₆.

Para o gás H₂ as melhores condições de produção foram: vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹ e temperatura de 700 °C. Essa condição (maior tempo espacial e a temperatura mais elevada), corrobora com o descrito no trabalho de Kruse (2008). Os autores relatam que, de modo geral, temperaturas acima de 600 °C e pressões próximas à 300 bar, favorecem a produção do gás H₂ via SCWP (KRUSE, 2008; OKOLIE et al., 2019; REDDY et al., 2014; RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018; YANIK et al., 2007). Também foram observados valores compatíveis de produção de H₂ nas seguintes condições 5 mL min⁻¹ à 600 °C, 5 e 10 mL min⁻¹ à 650 °C e 10 mL min⁻¹ à 700°C.

A produção dos gases CO e CO₂ se destacaram nas mesmas condições operacionais (5mL min⁻¹ e 700 °C) com valores iguais a 50,2 NmL_(CO)/mL_(EPB alimentado) e 316,7 NmL_(CO₂)/mL_(EPB alimentado), respectivamente. Menores vazões de alimentação de EPB no sistema correspondem à maiores valores de tempo espacial, ou seja, maior tempo de contato entre moléculas de água em condição supercrítica e a matéria orgânica presente nas amostras. Isso faz com que uma maior taxa de abatimento de COT seja observada e conseqüentemente uma quantidade maior de compostos do tipo C1 seja gerada. Além disso, temperaturas elevadas favorecem espécies radicalares que são altamente reativas e oxidativas, o que explicaria a geração de CO e CO₂ nessas condições (KRUSE, 2008; OKOLIE et al., 2019; REDDY et al., 2014).

Em relação à produção de metano, a melhor condição operacional para obtenção desse gás foi na vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹ e 600 °C (22,6 NmL_(CH₄)/mL_(EPB alimentado)), com valores bem próximos em 650 e 700°C (9,3 NmL_(CH₄)/mL_(EPB alimentado) e 9,2 NmL_(CH₄)/mL_(EPB alimentado), respectivamente). A produção de CH₄ pode ser obtida na combinação de dois mecanismos: *i*) ocorrência de reações radicalares (OKOLIE et al., 2019) ; *ii*) reações de hidrogenação (GONG et al., 2018). Esses mecanismos aliados ao fato de que em maiores temperaturas há a predominância de reações radicalares, podem explicar o fato da razão de

produção de CH₄ ser maior em 600°C e não em condições superiores (650 e 700 °C) (OKOLIE et al., 2019).

A razão H₂/CO observada na fase gasosa nas diferentes condições de operação do reator, ficou entre 8 e 40. O valor da proporção estequiométrica ideal para utilização como gás de síntese em reações de Fischer-Tropsch é maior que 2 (AHMED; NIPATTUMMAKUL; GUPTA, 2011; ALVAREZ et al., 2014; LIU et al., 2019; RODRIGUES et al., 2020). Desta forma, é possível inferir ser mais interessante utilizar os gases obtidos em aplicações energéticas como a queima direta (AJANOVIC; HAAS, 2020; CHEN; CHEN; LEE, 2011; SHARMA; GHOSHAL, 2015) ou até mesmo utilizar apenas o hidrogênio em reações de interesse industrial, como ocorre nos processos de hidrogenação, por exemplo (AXELSSON et al., 2012; SOAM; HILLMAN, 2019).

Na **Tabela 9** são comparados resultados de trabalhos em que foram utilizadas diferentes amostras de resíduos e biomassas para produção de hidrogênio utilizando água em condição supercrítica.

Tabela 9 – Amostras de biomassas e resíduos utilizados na produção de hidrogênio via SCWP.

Amostra	Produção de H ₂ (mol L ⁻¹ _(efluente))	Tipo e condições de operação do Reator	Autores
Lixiviado de Aterro Sanitário	~0,231	Reator em Batelada (500 °C, 250 bar, 600 s com H ₂ O ₂)	(GONG et al., 2018)
Lodo de esgoto doméstico	~0,008	Reator em Batelada (450 °C, 250 bar, 5 h, com catalisador de Cu e Mn)	(XU et al., 2017)
Resíduos de tabaco	33,200	Reator em batelada (500 °C, 278,5 bar, 60 min)	(YANIK et al., 2007)
Efluente de uma planta produtora de biodiesel (EPB)	39,400	Reator de fluxo contínuo (700 °C, 260 bar, 5 mL min ⁻¹)	Este trabalho

Os estudos mostrados pela **Tabela 9** foram realizados em batelada, alguns utilizaram catalisadores e foram operados com elevados tempos de reação. Ao se analisar esses fatores, é possível afirmar que os resultados obtidos nesse trabalho ($39,4 \text{ mol L}^{-1}_{(\text{efluente})}$) foram mais satisfatórios tendo em vista que o experimento foi conduzido de forma contínua, na ausência de catalisadores e com baixo tempo espacial (5,7 min).

Outro fator que merece destaque é que o hidrogênio produzido via SCWP não possui etapas intermediárias como ocorre nos processos de reforma do metano com vapor d'água, tendo em vista que, nesse caso, a etapa de produção de biogás pode ser limitante no resultado final.

Nesse cenário, foi avaliado o potencial volumétrico de geração de H_2 , fazendo uma projeção para uma planta com capacidade de tratamento hipotética de $1.000,0 \text{ L}_{(\text{efluente})} \text{ h}^{-1}$ ($1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) em um reator de SCWP conforme **Tabela 10**. A condição experimental para base de cálculo (5 mL min^{-1} , $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e 260 bar) foi escolhida levando em consideração a taxa de abatimento de COT e a produção de H_2 .

Tabela 10 – Projeção da produção de H_2 obtido por tratamento de efluentes provenientes de uma planta produtora de biodiesel (EPB) via SCWP.

Base de Cálculo	Descrição	Valor	Unidade
Resultados obtidos na Unidade Experimental a 260 bar e $700 \text{ }^\circ\text{C}$	Vazão de Alimentação de EPB	$5,0 \cdot 10^{-3}$	L min^{-1}
	Vazão volumétrica de H_2 produzido*	4,43	NL min^{-1}
	Vazão molar de H_2 produzido*	0,18	mol min^{-1}
	Vazão mássica de H_2 produzido*	$3,62 \cdot 10^{-4}$	kg min^{-1}
Projeção para planta em escala industrial de tratamento ($1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 260 bar e $700 \text{ }^\circ\text{C}$)	Vazão de Alimentação de EPB	1.000,0	L h^{-1}
	Vazão de Alimentação de EPB	16,67	L min^{-1}
	Vazão volumétrica de H_2 produzido (teórica)	14.767,7	NL min^{-1}
	Vazão molar de H_2 produzido (teórica)	604,04	mol min^{-1}
	Vazão mássica de H_2 produzido (teórica)	1,31	kg min^{-1}

*Condições experimentais de aferição dos gases produzidos: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar.

Admitindo uma planta produtora de biodiesel operando de modo conservador por 16 horas por dia (dois turnos de 8 horas cada) podem ser gerados $16.000 \text{ L dia}^{-1}$ ($16 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) de EPB. Por outro lado, considerando uma projeção baseada na divisão do fluxo de alimentação em múltiplos tubos de dimensões idênticas (reator multitubular), o tratamento desse volume de efluente resultaria em aproximadamente $14.177 \text{ Nm}^3_{(\text{H}_2)} \text{ dia}^{-1}$ ($579.876,4 \text{ mol dia}^{-1}$) medidos à 25 °C e 1 bar .

Considerando o Poder Calorífico Superior (PCS) do H_2 igual a $10.718,208 \text{ KJ m}^{-3}$ (PERRY; CHILTON, 1980) e a produção diária de $14.177 \text{ Nm}^3_{(\text{H}_2)} \text{ dia}^{-1}$, o potencial energético é da ordem de $164.823.229,60 \text{ KJ dia}^{-1}$ ($\sim 164,82 \text{ GJ dia}^{-1}$) em um sistema idealizado de queima de hidrogênio desconsiderando todas as perdas de energia no processo. Tal projeção reforça a possível viabilidade da utilização industrial do gás H_2 (isolado ou combinado com outros gases) para fins energéticos, subsidiando custos do processo de tratamento por SCW e promovendo maior eficiência ambiental via redução de consumo de combustíveis de origem fóssil e a captura de carbono como apresentado por Cocero et al. (2002).

Por outro lado, uma estimativa da quantidade de energia necessária para realização do processo supercrítico, pode ser idealmente (desconsiderando perdas e/ou efeitos dissipativos) descrita pelas etapas representadas na **Figura 5-14**.

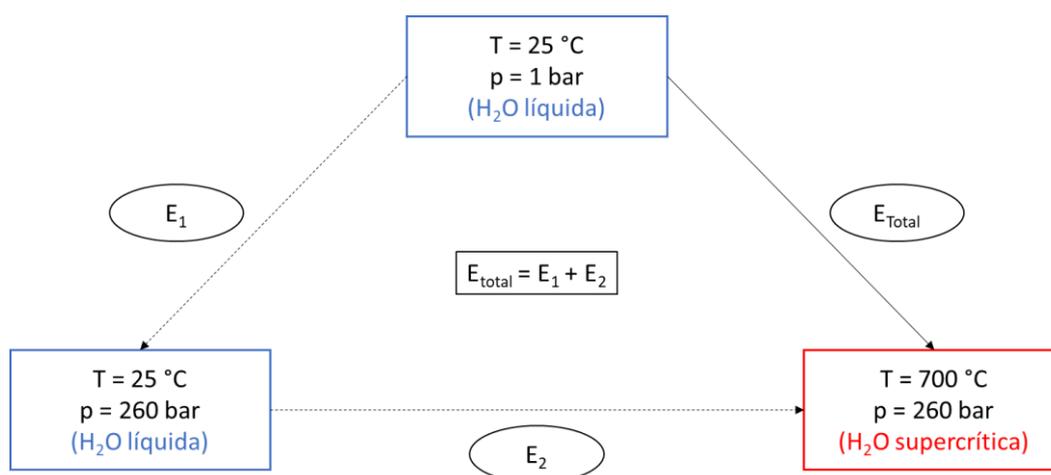


Figura 5-14 – Representação esquemática do consumo de energia nas transformações isotérmica e isobárica do processo de aquecimento e pressurização do sistema para o tratamento via SCWP.

Sendo que:

- E_1 = Energia necessária para a compressão da água líquida na unidade experimental (compressão isotérmica) ($W = \Delta H$);
- E_2 = Energia necessária para o aumento de temperatura na unidade experimental (aquecimento isobárico) temperatura ambiente até a temperatura de operação do processo ($Q = \Delta H$);
- E_{Total} = Energia total necessária para elevar a pressão de 1 para 260 bar e a temperatura de 25 °C para 700 °C;

Aplicando a equação geral do balanço de energia para o fluido ($Q + W = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p$) para o sistema operando de forma contínua, é possível desconsiderar a variação da Energia Cinética (ΔE_k) e a variação da Energia Potencial Gravitacional (ΔE_p). Na primeira etapa a transformação será isentrópica e o balanço de energia pode ser definido como $W = \Delta H$. Já na segunda etapa, isobárica, o balanço energético será definido por $Q = \Delta H$. Diante dessas considerações e com base nos valores de entalpia obtidos por meio das tabelas de água e vapor descritas por Kretzschmar e Wagner (KRETZSCHMAR; WAGNER, 2019), foi calculado o valor de E_{Total} da seguinte forma:

$$E_{\text{Total}} = E_1 + E_2$$

$$E_{\text{Total}} = (130,774 - 104,928 \text{ kJ kg}^{-1}) + (3.769,970 - 130,774 \text{ kJ kg}^{-1})$$

$$E_{\text{Total}} = 25,846 \text{ kJ kg}^{-1} + 3.639,200 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$E_{\text{Total}} = 3.665,046 \text{ kJ kg}^{-1}$$

(KRETZSCHMAR; WAGNER, 2019)

Sendo assim, 3.665,046 kJ kg⁻¹ é a quantidade teórica de energia que seria necessária para elevar a pressão de 1 para 260 bar e aquecer o efluente de 25 °C até a temperatura de operação desejada (no exemplo foi utilizada a temperatura de 700 °C). Utilizando a situação hipotética em que uma unidade de SCWP para tratamento de efluentes de uma planta industrial geradora de 16.000 L dia⁻¹ e considerando o valor da massa específica do efluente equivalente ou

aproximadamente à da água pura ($958,63 \text{ kg m}^{-3}$, (NIST, 2021)), estima-se que seriam necessários $56.214.768,75 \text{ kJ dia}^{-1}$ ($\sim 56,21 \text{ GJ dia}^{-1}$) de energia para operar o sistema, ou seja, cerca de 34% da energia gerada pela queima de H_2 . Ao se realizar os cálculos é sabido que diversos fatores operacionais devem ser levados em consideração como perdas energéticas, rendimento e eficiência do processo, custos com sistemas de recuperação e geração de energia, gasto energético com a estabilização inicial do sistema, dentre outros. Todavia, os dados servem como indicativo do quão promissor pode ser a tecnologia supercrítica para o tratamento de efluentes industriais considerado, tanto o viés ambiental, quanto o energético.

Foi realizada a projeção do potencial energético gerado na queima direta de todos os gases juntos (H_2 , CH_4 e CO), desconsiderando a presença de CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 , tendo em vista que a participação desses gases na geração de energia seria desprezível. Todos os parâmetros (geração de $16 \text{ m}^3_{(\text{EPB})} \text{ dia}^{-1}$, $p_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Ambiente}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e cálculos foram realizados conforme apresentado na **Tabela 10**. Os valores de Poder Calorífico Superior (PCS) do H_2 , CH_4 e CO foram baseados em (PERRY; CHILTON, 1980). Desta forma, seriam gerados $179,45 \text{ GJ dia}^{-1}$, logo a demanda energética necessária para operar o sistema passaria de 34% para 31%. Apesar da diferença aparentemente pequena na demanda energética, deve ser levado em consideração que nesse segundo cenário haveria uma redução considerável nos custos operacionais relacionados aos processos de separação e purificação dos gases de exaustão. Os resultados estão mostrados na **Tabela 11**.

Tabela 11 – Potencial energético gerado da queima dos gases de exaustão provenientes do tratamento de amostras de EPB via SCWP.

Composto	Descrição	Valor	Unidade
H_2	Vazão Mássica diária (teórica)	1.159,75	Kg dia^{-1}
	PCS H_2	142.119,27	KJ Kg^{-1}
	Energia Produzida	164,82	GJ dia^{-1}
CH_4	Vazão Mássica diária (teórica)	95,93	Kg dia^{-1}
	PCS CH_4	55.542,82	KJ Kg^{-1}
	Energia Produzida	5,33	GJ dia^{-1}
CO	Vazão Mássica diária (teórica)	920,07	Kg dia^{-1}
	PCS CO	10.111,17	KJ Kg^{-1}
	Energia Produzida	9,30	GJ dia^{-1}
Energia Total		179,45	GJ dia^{-1}

Existem diversas soluções técnicas que podem viabilizar a operação do sistema de tratamento em escala industrial, tais como:

- Queima dos gases H_2 , CH_4 , CO para subsídio energético do sistema;
- Integração energética com a planta de biodiesel promovendo a otimização das operações envolvendo troca térmica em toda a planta;
- Recuperação da energia térmica do efluente do reator para pré-aquecimento da alimentação do sistema SCWP;
- Instalação de turbinas a vapor na linha efluente do reator para geração de energia elétrica;

Essas propostas, como quaisquer outras possíveis, necessitam de projetos detalhados, ou seja, cada ETE deve ser avaliada de forma individual, respeitando as etapas de tratamento, as características do efluente e da planta industrial. Assim, vale destacar que simulações feitas por Cocero et al. (2002) e a planta Aquacritox citada por Kamler e Soria (2012) explicitam que a escolha correta do *layout* do sistema e as possíveis integrações energéticas são a chave para viabilizar o projeto.

5.2.4 Perspectivas de Uso Dos Gases

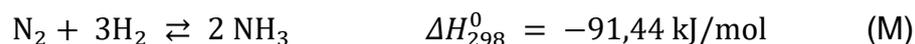
O uso do gás hidrogênio possui diversas vantagens, dentre elas a possibilidade de “descarbonizar” setores de transporte, o elevado poder calorífico superior (PCS) em relação à outros combustíveis, a utilização no fornecimento de energia térmica e elétrica, além da obtenção de água como produto da sua combustão completa (BRANDON; KURBAN, 2017), como reagente em processos de síntese de compostos como Fischer-Tropsch (GRUBER et al., 2019), por exemplo, ou ainda como matéria-prima para obtenção de outros produtos, como os óleos vegetais hidrotratados (do termo em inglês “*hydrotreated vegetable oil*” - HVO) (ZEMAN et al., 2019).

Tendo em vista que a quantidade de hidrogênio gerada no tratamento de amostras de EPB foi expressiva (**Tabela 9**), seu uso pode ser de grande interesse quando associado a qualquer dos seguintes processos:

- Produção de Amônia;
- Produção de novos compostos via processo de Fischer-Tropsch;
- Células a combustível;
- Combustão;
- Fabricação de óleo vegetal hidrotratado (HVO)
- *Power-to-X* (PtX)

5.2.4.1 Produção de Amônia

A amônia (NH₃) é um dos principais produtos da indústria química, principalmente para ser utilizada na fabricação de fertilizantes nitrogenados. Antigamente os fertilizantes contendo nitrogênio eram obtidos a partir de recursos naturais como salitre (KNO₃), salitre do Chile (NaNO₃) e guano (gerado pelo acúmulo de fezes de aves e morcegos, bastante rico em nitrogênio). No início do século XX, a amônia era produzida como subproduto em fornos de coque e usinas de gás. Nessas indústrias, a amônia é formada durante a destilação do carvão para a produção de gás de cidade (gás de síntese com alto teor de metano e nitrogênio). Essa fonte de amônia não é mais importante hoje, mas explica por que as indústrias que originalmente eram baseadas no carvão ainda são produtoras de amônia (ERISMAN et al., 2008; MOULIJN; MAKKEE; VAN DIEPEN, 2013). A Equação Química M mostra a reação de obtenção de NH₃ a partir de H₂ e N₂.



A fonte de nitrogênio é basicamente o ar atmosférico, porém o hidrogênio pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais como combustíveis fósseis e biomassas. O processo de reforma com vapor d'água do gás natural seguida pela reforma secundária com ar é o mais utilizado em plantas de amônia

(responsável por mais de 80% da produção total). As plantas mais modernas são compostas de um único sistema que é subdividido em unidades individuais o que reduz custos, porém possui o risco de que a falha em uma etapa do processo pare toda a planta (WANG; GUO; CHEN, 2019).

No mundo todo são produzidas cerca de 180 milhões de toneladas de amônia por ano com expectativa de chegar a 270 milhões de toneladas até o ano de 2050. Ela está presente direta ou indiretamente em diversas indústrias, como a de alimentos, têxtil, farmacêutica, de explosivos, na produção de aminas, nitrilas e compostos orgânicos de nitrogênio para uso como intermediários na indústria de química fina (KELMAN, 2020; YE et al., 2017). Contudo, seu maior uso, de longe, é na produção de fertilizantes para a agricultura. Um dos temas bastante discutidos desse processo é sobre a obtenção de H_2 por meio de hidrocarbonetos, o que gera cerca de 500 megatoneladas de CO_2 por ano. Logo, desenvolver pesquisas que viabilizem a produção de “amônia verde” (aquela obtida por processos sustentáveis) é de grande importância (SMITH; TORRENTE-MURCIANO, 2021).

O desenvolvimento de fontes alternativas de hidrogênio ou de rotas que gerem menor impacto ambiental pode ser a “chave” para o desenvolvimento econômico dentro dos valores de sustentabilidade, como já adotado em países como a Alemanha. A produção de H_2 via processos de eletrólise subsidiados por fontes renováveis de energia como eólica, solar e hidrelétrica é um exemplo das inúmeras possibilidades sustentáveis. O gás pode ser utilizado posteriormente na obtenção de fertilizantes, como amônia e ureia, ou em todas as rotas de gás de síntese (AZIZ; WIJAYANTA; NANDIYANTO, 2020; ESTEVES et al., 2015; OZTURK; DINCER, 2021).

O presente trabalho se relaciona fortemente com a produção de amônia pelos seguintes aspectos:

- Fornecimento de gás hidrogênio, fundamental para a produção de NH_3 e que possui um elevado valor de obtenção;
- A planta de tratamento via SCWP é operada em condição de elevada pressão, podendo o efluente do reator seguir para reação de reforma

dos hidrocarbonetos e posterior deslocamento água-gás (WGS) gerando gás de síntese de alta qualidade;

- A possibilidade promissora de integração térmica entre o reator de SCWP e a planta industrial de NH_3 , tendo em vista as temperaturas e características dos fluidos;
- A produção de biodiesel carece de biomassas que por sua vez demandam insumos agrícolas para aumento e manutenção da produção, logo, a viabilização da produção de amônia pode influenciar positivamente a cadeia de produção do biodiesel.

Em 2020 a produção de fertilizantes no Brasil ficou entre 38,5 e 39 toneladas. De acordo com Eduardo Monteiro, vice-presidente da Mosaic Fertilizantes (subsidiária da americana Mosaic Company no Brasil e no Paraguai), é possível que, em 2021, as vendas no país superem, pela primeira vez, a marca de 40 milhões de toneladas. Porém, de acordo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), o país ainda importa cerca de 75% dos fertilizantes que consome (UDOP, 2021). Isso reforça a necessidade de obtenção de amônia com custo reduzido para viabilizar a produção de fertilizantes nitrogenados em larga escala.

Considerando o que foi exposto, é importante destacar a necessidade de avaliar se o volume de H_2 gerado no tratamento de amostras de EPB via SCWP é compatível com as necessidades de uma planta de síntese de NH_3 . Em caso afirmativo, é possível propor uma expansão de negócios para plantas de biodiesel, aumentando o conceito de biorefinarias e contemplando a construção de uma planta industrial para a síntese de amônia anexa à atual planta produtora de biodiesel.

5.2.4.2 Fischer-Tropsch

Proposto por Franz Fischer e Hans Tropsch, em 1920, o processo de Fischer-Tropsch (FT) visa a obtenção de hidrocarbonetos (diesel, gasolina, querosene, dentre outros) a partir do gás de síntese na presença de catalisadores.

Esse processo se destaca principalmente tendo em vista que o transporte, armazenamento e distribuição de compostos químicos de interesse industrial e/ou combustíveis líquidos é mais simples quando se compara com o manejo de gás natural.

A probabilidade de obtenção de determinados hidrocarbonetos possui relação com a escolha do catalisador adequado e com as condições operacionais (temperatura, pressão, razão H_2/CO) (PFENNIG, 1995). Os catalisadores baseados em cobalto ou ferro são muito utilizados na síntese de FT, sendo que os catalisadores de cobalto são mais ativos e exibem uma probabilidade de crescimento de cadeia relativamente grande (mais indicados para produção de diesel e graxas). Para a produção de gasolina ou alcenos lineares, o uso de catalisadores à base de ferro em alta temperatura é a melhor opção (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1997).

Algo importante a ser discutido é sobre a deposição de carvão em catalisadores. Como na maioria dos processos catalíticos envolvendo reações com hidrocarbonetos em altas temperaturas, a deposição de carbono no catalisador é inevitável. Os reatores de leito fluidizado permitem que o catalisador seja substituído durante a operação, mas isso é impossível em reatores de leito fixo. Normalmente, a remoção do carbono depositado é realizada periodicamente (por exemplo, após um ano de operação), quando se observa a redução na conversão. Desta forma, uma alternativa à substituição do catalisador é regenerá-lo com hidrogênio, que ao reagir com o carbono depositado, gera metano (WESTSTRATE et al., 2011).

Algumas plantas comerciais de FT já operam ao redor do mundo, como ocorre com o processo da Sasol que é um dos maiores exemplos de plantas de FT (produção de 150.000 barris por dia) (DOE, 2021; ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1997; PFENNIG, 1995; SASOL, 2021) ou da Shell (120.000 barris por dia). Isso mostra a necessidade de desenvolver pesquisas para viabilizar ainda mais o processo seja na parte técnica ou no fornecimento de insumos (SHELL, 2021a, 2021b; SIE, 1998; SIE; SENDEN; VAN WEICHEM, 1991).

Os gases gerados neste trabalho podem ser utilizados no processo de FT. Conforme já foi observado, a razão H_2/CO ficou entre 8 e 40. A razão ótima pode ser ajustada com uma fonte externa de CO ou CO_2 , como os gases proveniente da queima de combustíveis da caldeira.

O fato é que, sabendo que a indústria em questão produz biodiesel, propor a ampliação de seus negócios com a implementação de uma planta de FT pode ser algo de grande interesse. Kreutz et al. (2020) revelam que todo o hidrogênio em excesso presente no sistema pode ser utilizado para subsidiar termicamente a planta de FT. Vale destacar que se a planta de FT for instalada próximo à planta de SCWP, parte do calor perdido nesta última pode ser trocado entre ambas, viabilizando ainda mais os processos. Gruber et al. (2019) destacam que o investimento em energias renováveis e na produção de hidrogênio “verde” pode viabilizar plantas de FT, tendo em vista o alto custo de ambos.

Os custos anuais de fabricação para uma planta com capacidade produtiva de 1.000 Kg h^{-1} de produtos químicos, podem chegar a $1.071.152,61 \text{ USD Ano}^{-1}$, incluindo utilidades, matérias-primas, catalisadores, custos de operação (BORUGADDA; KAMATH; DALAI, 2020). Esses dados reforçam ainda mais a necessidade de investimento em fontes de syngas mais baratas, o que pode ser obtido ao se utilizar os gases produzidos no tratamento de efluentes de EPB via SCWP.

Outro fator de grande relevância é a atenção que deve ser dada à remoção de compostos que podem inativar e/ou produzir depósitos na superfície dos catalisadores, um dos principais cuidados com os gases a serem utilizados na planta de FT. Um exemplo desse envenenamento é o que ocorre com compostos de enxofre, o que não foi observado nos gases gerados neste trabalho (GRUBER et al., 2019). Sendo assim, parece muito promissora a utilização dos gases gerados no presente estudo para processos de FT, tanto como insumos químicos quanto no fornecimento de energia para o sistema.

5.2.4.3 Célula a Combustível

Cook (2002) já dizia no ano de 2002 que se o “século 19 foi o século da máquina a vapor e o século 20 foi o século da máquina de combustão interna, é provável que o século 21 seja o século das células a combustível”. Dezenove anos depois essa afirmação ainda é promissora tendo em vista a versatilidade e a possibilidade de geração de energia limpa e sustentável que as células a combustível apresentam (BRANDON; KURBAN, 2017; COOK, 2002).

O princípio básico de funcionamento desse sistema envolve a conversão de energia química em energia elétrica. A grande diferença está no fato das células a combustível não apresentarem as perdas de conversão de energia observadas no uso de combustíveis fósseis. De modo geral, o funcionamento se baseia na geração de energia elétrica proveniente da reação de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, liberando água no final do processo (WANG et al., 2020).

De acordo com Abdelkareem et al. (2021), os tipos mais comuns de células a combustível são:

- **Células a Combustível com Membranas de Troca de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC*):** São compostas por um eletrólito que permite o fluxo de prótons (H^+) do ânodo para o cátodo. Este eletrólito ou membrana vem como um polímero sólido, e opera com temperatura entre 70 e 90 °C e pressão de 1–2 bar sendo algumas de suas vantagens. Outras vantagens operacionais são a estrutura mecânica mais resistente, facilidade no aumento de escala e ampla faixa de potência (de kW à MW). O alto grau de pureza do H_2 como combustível e o possível envenenamento do sistema com CO são uma das desvantagens. Mesmo assim, é considerada uma das principais tecnologias para substituir os motores a gasolina no setor de transporte (DAS et al., 2017);
- **Células a Combustível Alcalinas** (Alkaline fuel cells – AFC); É utilizada uma solução de base alcalina, como NaOH ou KOH, como eletrólito com operação em baixas temperaturas (entre 23 e 70 °C), sendo um dos tipos mais antigos de células a combustível. Vantagens: alta eficiência,

inicialização rápida, maior atividade, menor custo, maior resistência ao envenenamento por CO. Desvantagens: Fraca permeabilidade das membranas aos íons de hidróxidos (que tomam o lugar dos prótons nas células ácidas), geração de carbonatos que causam o entupimento das membranas, redução da condutividade e por consequência a redução da eficiência do processo, o que mostra sua resistência ao CO₂ gerado, principal produto de reação com combustíveis provenientes de hidrocarbonetos.

- **Célula a Combustível de Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC):** É classificada como um tipo de célula a combustível de alta temperatura (550 a 700 °C), que utiliza como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos fundidos (Na, K, Li). Há uma variedade de combustíveis que podem ser usados, incluindo gás natural com oxigênio ou dióxido de carbono como oxidantes. Vantagens: alta eficiência, uso do CO₂ como oxidante (que se engloba nos conceitos de captura de carbono), ausência de catalisadores a base de metais nobres o que reduz custos. Desvantagens: corrosão causada pelas elevadas temperaturas operacionais, longo tempo de inicialização, opções limitadas para materiais de construção e o manuseio complexo do líquido carbonato fundido.

- **Célula a Combustível de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC):** É classificada como um tipo de célula a combustível de alta temperatura (600 a 1100 °C), sendo que o eletrólito utilizado é um sólido que pode ser feito de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ). Uma especificidade desse tipo de célula a combustível é que existem requisitos específicos que devem ser considerados para que um material seja usado como cátodo, como estabilidade térmica, condutividade iônica estável e atividade catalítica, como é o caso do manganito de estrôncio de lantânio (LaSrMnO₃ – LSM). Vantagens: A eficiência tende a ser alta, o excesso de calor produzido durante a reação pode ser usado para cogeração de energia, são funcionais mesmo na ausência de metais nobres, o que reduz custos, possui um longo tempo operacional, permitem que diferentes tipos de combustível sejam usados (exemplo: etanol e biogás). Desvantagens:

devido à alta temperatura da célula, poucos materiais podem ser utilizados na sua construção, além do consumo energético.

Dentre as possibilidades de célula a combustível, as do tipo PEMFC se destacam pelas condições mais brandas de temperatura e pressão na operação do sistema, facilidade na ampliação da escala e possibilidade de uso do gás hidrogênio, gerado no tratamento de amostras de EPB via SCWP, no funcionamento desse tipo de célula. O mecanismo de geração da corrente elétrica nesse caso ocorre da seguinte forma: O hidrogênio gasoso (combustível) penetra através da estrutura porosa do ânodo, dissolve-se no eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons (H^+). Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio chegam ao cátodo por meio do circuito externo e ali participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo, onde reagem formando o produto da reação global da célula a combustível: água (COOK, 2002).

A alta eficiência das células a combustível é uma vantagem marcante em relação a outras formas de conversão de energia. Sua operação produz baixo impacto ambiental: sem vibrações, sem ruídos, sem combustão, sem emissão de particulados e, dependendo da tecnologia, sem emissão de gases do efeito estufa. Porém, um dos impedimentos para utilização dessa tecnologia em larga escala está na produção, armazenamento e distribuição do gás hidrogênio, tanto pelos aspectos ambientais (onde a produção de hidrogênio causa impactos ambientais) quanto pelo aspecto econômico, pois o custo de obtenção de hidrogênio pelos métodos convencionais acabam deixando oneroso o processo (ABDELKAREEM et al., 2021; AJANOVIC; HAAS, 2020).

Diferentes tipos de combustíveis e processos de obtenção de hidrogênio podem ser utilizados a fim de viabilizar a utilização de células a combustível. Quando se trata de células a combustível do tipo PEMFC, podem ser utilizados combustíveis como metanol, gás natural, gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, etanol e hidrogênio direto. Processos de reforma com vapor d'água podem gerar gases contendo uma concentração de 70 a 80% de H_2 , porém, em processos de oxidação parcial o valor pode variar entre 35 e 45%. Esses dados reforçam a perspectiva de uso do processo supercrítico aplicado às amostras de EPB no

fornecimento de hidrogênio para células do tipo PEMFC tendo em vista os valores obtidos neste trabalho (BROWN, 2001).

Alves et al. (2013) analisaram o processo de obtenção de hidrogênio a partir do biogás. Para essa finalidade, alguns fatores devem ser levados em consideração tais como: composição do biogás, pureza necessária para o uso do H₂, volume de produção de H₂ desejado, disponibilidade de investimento, dentre outros. Um fator ganha bastante destaque nesse processo é a presença de H₂S, composto que atua como veneno no catalisador, sendo necessário sua remoção prévia. Para a conversão de CH₄ para H₂, podem ser utilizados processos como Reforma com vapor d'água, reforma por oxidação parcial, reforma a seco, dentre outros. No entanto, em alguns dos citados, a razão H₂/CO é geralmente próxima a 1, o que restringe o potencial de produção de H₂, exigindo que um maior volume de CO seja separado dos produtos pela reação de Shift (*water gas shift reaction*), dificultando a obtenção de H₂ com alta pureza (ALVES et al., 2013; BOUKIS et al., 2006; CLOETE; KHAN; AMINI, 2019; GUAN; WEI; CHAI, 2011).

Uma possibilidade interessante é a utilização de sistemas de duplo propósito: ambiental e energético. Nesse sentido, a produção de hidrogênio a partir de fontes alternativas de combustível e energia e sua posterior aplicação em células a combustível deve ser explorada e desenvolvida (DINCER, 2012). Os processos de obtenção de H₂ mais utilizados são de eletrólise (DOS SANTOS et al., 2017), mas também podem ser utilizados processos de obtenção do gás por meio de resíduos de cascas de nozes (DUDEK et al., 2018), de biomassas como glicerol (BADIA-FABREGAT et al., 2019), de sistemas geradores de energia fotovoltaica (HOSSEINI; WAHID, 2020; PENG; WEI, 2020; QI; ZHANG; CAO, 2018; SINGH; BAREDAR; GUPTA, 2017; TEMIZ; JAVANI, 2020), além de sistemas combinados de produção de hidrogênio, geração de eletricidade e degradação de resíduos (ZHANG; ZHENG; YANG, 2021).

Diante desse cenário, os resultados obtidos na execução deste trabalho mostram um exemplo promissor de planta com duplo propósito. Além de realizar o tratamento de efluentes industriais com elevada carga orgânica (EPB) via SCWP, foi possível obter grandes volumes de hidrogênio com concentração relativamente

alta (%), o que denota a importância de estudos futuros para acoplamento e adaptabilidade do processo a sistemas células a combustível.

5.2.4.4 *Uso do gás H₂ como combustível*

Conhecido como combustível limpo, o hidrogênio surge como alternativa ambiental e energeticamente favorável no estudo de novas fontes de combustíveis (EMONTS et al., 2019). Pode ser obtido por diversos processos como os de reforma, eletrólise, bioprocessos, fotocatalíticos e via biomassas (ACAR; DINCER, 2019), e sua obtenção por meio do tratamento de efluentes industriais pode ser de grande interesse para empresas de diversos setores (DEMIR et al., 2019; LIU; FANG, 2003; PATHAK et al., 2020; ZNAD; AL-MOHAMMEDAWI; AWUAL, 2021).

Uma das possibilidades do H₂ é utilizá-lo como fonte de combustível em caldeiras industriais, equipamentos destinados à produzir vapor sob pressões acima dos valores atmosféricos (MTE, 2014). Diferentes fontes de energia são empregadas na operação de caldeiras industriais, sendo que as mais usuais são: Lenha, cavaco de madeira, bagaço de cana, carvão, óleos combustíveis, gás natural, biogás, nuclear, diesel, dentre outros (ARIF; CLARK; LAKE, 2016; KONIST et al., 2019; NASCIMENTO; BIAGGIONI, 2010; NUNES et al., 2019; WANG; ZHANG; QI, 2020).

Com o objetivo de garantir processos sustentáveis e limpos, alguns centros de pesquisa desenvolveram, caldeiras industriais que utilizam o gás hidrogênio como combustível. Zhang (2019) descreve em sua patente que elevados rendimentos térmicos podem ser obtidos no uso do hidrogênio como fonte de combustível além do fato de ser uma tecnologia ambiental mais favorável.

O estudo feito por Hsieh e Jou (2007) usando uma caldeira de média pressão movida a um combustível rico em hidrogênio mostra que a emissão de CO₂ pode ser reduzida em 16,4% ao ano (ou 21.500 toneladas por ano) e a emissão de NO_x pode ser 8,2% menor, ou 75 toneladas a menos por ano. Além do aspecto econômico, o uso do combustível rico em H₂ auxilia na redução na emissão de

gases nocivos tendo em vista a ausência de compostos como CO₂, CO, SO_x e hidrocarbonetos.

Schiro, Stoppato e Benato (2019) retratam que o uso de combustíveis gasosos é a solução para a descarbonização da energia utilizada no mundo todo. Desta forma, desenvolver rotas renováveis e sustentáveis de produção de combustíveis gasosos é fundamental para esse desafio, como é o caso de metano ou do hidrogênio provenientes de biomassas, sendo que para esse último é necessário investir em tecnologias que viabilizem sua produção, armazenamento e distribuição em grande escala com valores mais acessíveis e competitivos.

De acordo com Moriarty e Honnery (2019) as próximas décadas terão uma significativa redução no uso convencional de transporte de passageiros bem como uma extinção gradual generalizada dos veículos com motores de combustão interna, especialmente nas cidades. Por outro lado, é improvável que o mesmo se repita no transporte de mercadorias, de modo que essa atividade provavelmente dominará o uso da energia no setor de transportes. O hidrogênio novamente se destaca nesse cenário, apresentando clara superioridade sobre os veículos elétricos no transporte de cargas pesadas, o que justifica o desenvolvimento de tecnologias que impulsionem sua produção e armazenamento em grande escala.

5.2.4.5 *Uso de H₂ no processo de hidrotratamento de óleo vegetal*

A bioenergia ocupa o primeiro lugar entre todas as formas de energias renováveis consumidas pelos seres humanos. Dentre os tipos de biocombustíveis líquidos, se destacam o bioetanol, biodiesel e o bio-óleo de pirólise. A produção comercial de dois biocombustíveis de grande interesse industrial que são o óleo vegetal tratado com hidrogênio (HVO) e os combustíveis líquidos obtidos pelo processo de Fischer-Tropsch ganha cada vez mais o interesse no meio científico e industrial (BORUGADDA; KAMATH; DALAI, 2020; SOAM; HILLMAN, 2019; ZEMAN et al., 2019).

Estima-se que o mercado de “gás para líquido” (*Gas to Liquid*) deve atingir cerca de 5,33 bilhões de dólares até 2027, interesse resultante das atividades

conjuntas de pesquisa e desenvolvimento com participação de empresas como Shell (Holanda), Chevron (EUA), Compact GTL (Reino Unido), Primus Green Energy (EUA), Velocys (EUA), Sasol (África do Sul), NRG Energy (EUA), Petrobras (Brasil), Linde (Alemanha), INFRA GTL Technology (EUA) (INSIGHTS, 2021). No geral, o desenvolvimento e o consumo global de bioenergia e biocombustíveis estão avançando constantemente, particularmente nos setores de bioetanol celulósico (segunda geração) e HVO. Estima-se que até 2050, os biocombustíveis provavelmente representarão 27% do suprimento de combustível para transporte líquido do mundo (GUO, 2020).

A produção de HVO em refinarias consiste basicamente de 3 etapas: pré-tratamento, produção de hidrogênio e hidrotratamento. O pré-tratamento é a primeira etapa no processamento da matéria-prima que inclui a remoção de impurezas e compostos que podem atuar como venenos nos catalisadores. Em seguida, o hidrogênio é fornecido a partir de uma refinaria de petróleo ou de um reformador de gás natural, onde o metano e o vapor d'água reagem entre si para produzir hidrogênio (H_2), gerando dióxido de carbono (CO_2) como um resíduo (AXELSSON et al., 2012; SOAM; HILLMAN, 2019). Por fim, o óleo triglicérido reage com o H_2 para produzir hidrocarbonetos alifáticos (entre 16 e 18 carbonos), também conhecidos como HVO ou diesel renovável. A vazão de alimentação de hidrogênio depende das características do óleo. Dióxido de carbono, água e uma mistura de hidrocarbonetos mais curtos, incluindo propano, também são formados como subprodutos durante o processo. A descarboxilação e a desoxigenação são as duas principais reações que ocorrem durante o processo, conforme **Figura 5-15** (ZHAO et al., 2017).

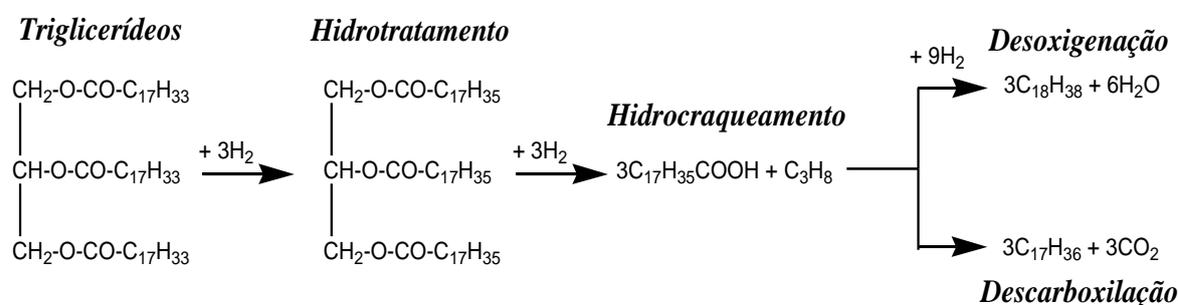


Figura 5-15 – Etapas do processo de hidrotratamento de óleos triglicéridos para obtenção de HVO, propano e derivados (Adaptado de ZHAO et al. (2017)).

Dentre os fatores que influenciam o crescimento na pesquisa e produção do HVO ao redor do mundo, Soam e Hillman (2019) destacam:

- O Impacto ambiental dos resíduos gerados é relativamente baixo em relação à outros processos semelhantes;
- A possibilidade de obtenção de HVO a partir de agrosíduos oleosos pode viabilizar os custos com matéria prima;
- Políticas de incentivo à energias renováveis e normas regulamentadoras mais rígidas de emissões de gases do efeito estufa influenciam diretamente no crescimento da produção de HVO;

Adicionalmente, Axelsson et al. (2012) já destacavam que:

- O propano produzido pelo processo está sendo comercializado como uma alternativa de biocombustível ao gás de petróleo liquefeito (GLP);
- É interessante o uso do HVO obtido como combustível de aviação, que normalmente possui elevado valor comercial;

A geração de hidrogênio a partir de EPB aumenta ainda mais a relevância deste trabalho à medida que avançam os estudos considerando a possibilidade de produção de HVO em biorefinarias de biodiesel, o que viabiliza a expansão comercial para as empresas através da abertura de novos negócios. Ressalta-se ainda, que as leis que estabelecem os parâmetros de despejo em corpos receptores tendem a tornar-se cada vez mais rígidas, exigindo investimentos e elevada eficiência dos processos de tratamento, o que pode provocar o aumento do custo de produção industrial. Neste sentido, a produção de H₂ e/ou gases combustíveis e ainda, a possibilidade de se alcançar água dentro de padrões de reuso para o processo ou em partes da planta industrial, pode representar um “subsídio” considerável aos elevados custos operacionais das ETEs.

5.2.4.6 Power-to-X (PtX)

Power-to-X pode ser considerado como uma solução sustentável para o futuro em termos energéticos. De modo geral, trata-se do uso de tecnologias para geração de gás hidrogênio que pode ser utilizado tanto para fins energéticos quanto na obtenção de outros compostos de interesse industrial. As possíveis vias tecnológicas de uso são (CHEHADE et al., 2019):

- **“Power-to-Hydrogen (PtH)”**: Produção de gás hidrogênio (e armazenamento quando solicitado) a partir de eletricidade com baixo teor de carbono, tanto da rede como fora da rede;
- **“Hydrogen-to-Power (HtP)”**: Fornecimento de eletricidade à rede a partir de gás hidrogênio utilizando célula a combustível ou sistema de geração de energia via turbina a gás;
- **“Hydrogen-to-Gas (HtG)”**: Injeções de gás hidrogênio em redes de fornecimento de gás natural ou injeção de gás metano, obtido a partir do processo de metanação com gás hidrogênio gerado via PtH, em redes de fornecimento de gás natural;
- **“Hydrogen-to-Fuel (HtF)”**: Utilização do hidrogênio em células a combustível, na produção de outros líquidos combustíveis (biocombustíveis, metanol e derivados), além da produção de gases combustíveis (metano sintético, biogás, dentre outros);
- **“Hydrogen-to-Industry (HtI)”**: Utilização do gás hidrogênio proveniente do PtH em processos industriais, como refinarias, por exemplo;
- **“Hydrogen-to-Heat (HtQ)”**: Obtenção de energia térmica e elétrica a partir da queima de gás hidrogênio em caldeiras;
- **“Hydrogen-to-Chemicals (HtCh)”**: Utilização de hidrogênio como reagente na obtenção de compostos químicos como metanol (para obter hidrocarbonetos C2 e C3), gás de síntese (para obter

hidrocarbonetos C2 e C3), mistura metanol/gás de síntese (para obter hidrocarbonetos e álcoois do tipo C1), amônia ou ainda ácido fórmico;

Apesar de Chehade et al. (2019) analisar em seu artigo 192 projetos de PtX provenientes de 32 países diferentes, a tecnologia de geração de hidrogênio, que é o composto principal que sustenta todos os processos (PtH, HtP, HtG, HtF, HtI, HtQ e HtCh), é ainda o “gargalo” do sistema. Investimentos no desenvolvimento de tecnologias de produção de hidrogênio ambiental e economicamente favoráveis são de grande relevância para viabilizar novos negócios e processos industriais, portanto, o tratamento de efluentes líquidos contendo alta carga orgânica via emprego de tecnologia supercrítica, tal como fora proposto neste trabalho, é uma alternativa cuja relevância e viabilidade necessitam ser detalhadamente avaliados.

Considerando todas as possibilidades apresentadas, FT, PtX e principalmente HVO parecem as mais adequadas ao nicho de negócios de biorefinarias de produção de biodiesel (biocombustíveis). As outras soluções, embora muito interessantes, demandariam novos nichos de mercado e levariam a empresa a ingressar em novos setores, o que pode demandar um conhecimento técnico fora do habitual. Assim, respeitada a estratégia de negócios e a regionalidade das biorefinarias, a adaptabilidade do processo parece muito promissora ao proporcionar maior efetividade no tratamento de efluentes aliada a produção de gases de grande importância energética e industrial.

5.2.5 Conclusões Parciais

As amostras de efluentes provenientes de uma planta produtora de biodiesel (EPB) foram tratadas via SCWP. Os efeitos dos parâmetros operacionais como vazão (tempo espacial) e temperatura na eficiência do tratamento foram analisados. A temperatura teve a maior influência na redução do COT e na geração de H₂ do que a taxa de fluxo, ou seja, valores mais altos de temperatura resultam em maiores valores de degradação de contaminantes orgânicos e maiores taxas de fluxo de produção de hidrogênio e/ou gases combustíveis, semelhante ao que foi observado no tratamento de amostras de efluentes hormonais.

O processo atingiu redução de COT entre 70% e 90% para a maioria das condições de alimentação avaliadas à 700 °C. A melhor condição de tratamento foi atingida por meio de uma alimentação de 5 mL min⁻¹, 260 bar e 700 °C, com uma redução de 98,8% de COT, condição que também não apresentou fitotoxicidade para a germinação de sementes de *C. sativus*.

A análise por espectrometria de massas mostrou a presença de ésteres metílicos nas amostras de EPB tratadas com SCWP a 400 °C, o que não ocorre nas amostras de EPB tratadas com SCWP a 700 °C. Isso pode ter relação com o fato de que as amostras tratadas à 400 °C apresentaram fitotoxicidade e as tratadas à 700°C não apresentaram.

Em relação aos parâmetros legais, o tratamento foi significativamente eficaz, porém os parâmetros pH, DBO, DQO, OG, cloretos, ficaram fora dos limites de disposição de efluentes em redes coletoras.

Apesar de não conseguir adequar o efluente tratado a todos os padrões de qualidade citados na **Tabela 2** e na **Tabela 6** em uma única etapa, é notória a elevada eficiência do tratamento via SCWP para as amostras de EPB. Há uma grande probabilidade de que aumentando o tempo espacial do efluente no reator (aumento de tamanho do reator ou diminuição da vazão de alimentação), adicionando catalisadores e/ou agentes oxidantes que favoreçam o processo, ou ainda, combinando tecnologias de tratamento com o SCWP ocorra maior adequação aos padrões de qualidade estabelecidos nas legislações.

É importante destacar que o tratamento via SCWP pode ser utilizado de forma isolada (etapa única) ou combinada com outros tipos de tratamento sendo inserido em uma das etapas da ETE. Essa escolha deve ser baseada no layout da ETE, nas características do efluente a ser tratado, nos padrões de qualidade a serem atingidos e no objetivo do processo (se é apenas para a adequação do efluente aos padrões legais pertinentes, se há a intenção de reutilizar o efluente tratado ou se tem interesse em uma possível integração energética ao se utilizar os gases gerados no processo), além do estudo de viabilidade técnica e econômica do processo.

Em relação ao tratamento das amostras de EPB, a inserção do sistema SCWP poderia ser realizada das seguintes formas:

- **Etapa primária:** Após a etapa preliminar de tratamento (remoção de sólidos grosseiros, areia, etc), o efluente poderia ser encaminhado ao reator (SCWP) para a conversão da maior quantidade de matéria orgânica possível. Nesse caso, os gases gerados seriam destinados para as etapas de interesse (utilização para fins energéticos ou como matéria prima na obtenção de outros compostos de interesse industrial) e o efluente poderia ser encaminhado para outras etapas de tratamento para remoção/degradação da matéria orgânica e inorgânica remanescente (processos de coagulação e flocculação, processos biológicos, processos oxidativos avançados ou ainda processos de filtração em membranas (ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, dentre outros).
- **Etapa Terciária:** O tratamento via SCWP poderia ser utilizado como uma etapa de “polimento” do efluente já pré-tratado. Várias tecnologias de baixo custo são conhecidas no tratamento de efluentes industriais, porém não são utilizadas devido à dificuldade em se tratar determinados tipos de efluentes (recalcitrantes ou com elevada carga de contaminantes). Nessa proposta, o efluente poderia ser tratado via métodos convencionais, por exemplo, o que já reduziria significativamente a carga poluidora presente e, em seguida, ser encaminhado ao reator de SCWP para tratamento final e adequação dos parâmetros aos padrões de qualidade pertinentes.

Há que se destacar que no tratamento das amostras de EPB a quantidade gerada de gases de interesse industrial (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO) foi relativamente grande. A condição ótima de tratamento (vazão de alimentação de 5 mL min^{-1} , temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 260 bar), foi a que se destacou também na produção de hidrogênio, o que indica a importância de se explorar a utilização desse gás em processos industriais tais como: Produção de Amônia, Produção de novos compostos via processo de Fischer-Tropsch, Células a combustível, Queima direta como combustível, Processos de fabricação de óleo vegetal hidrotratado (HVO) e Tecnologias *Power-to-X* (PtX).

Esses resultados mostram que tratar amostras de EPB via SCWP, além de ambientalmente viável pode também gerar novas possibilidades de negócios envolvendo os setores químico e energético ao se utilizar os gases de exaustão em processos industriais.

6 CONCLUSÃO

Por meio desse trabalho foi possível realizar o tratamento de efluentes industriais utilizando processos hidrotérmicos de gaseificação com água em condições supercríticas. O sistema se mostrou versátil tanto pelo aspecto ambiental, tendo em vista a possibilidade de tratar de forma relativamente satisfatória efluentes hormonais e de biodiesel, quanto pelo fato de ter a possível geração de gases combustíveis o que confere um aspecto energético de grande interesse industrial.

Outro ponto que indica a versatilidade do tratamento de efluentes via SCWP é em relação ao *layout* da estação de tratamentos. O processo pode ser adaptado para atuar tanto em etapas preliminares quanto em etapas finais de tratamento, dependendo principalmente da caracterização do efluente e do nível de tratamento necessário.

Alguns parâmetros foram analisados para determinar as melhores condições de atuação do sistema, tais como o efeito do tempo espacial, o efeito das condições de temperatura à pressão constante (260 bar), a análise da qualidade do efluente tratado, além da produção e caracterização dos gases obtidos.

Em relação ao efeito do tempo espacial sobre a eficiência no tratamento por meio do estudo das vazões de alimentação das amostras no sistema reacional, foi notório que quanto maior o tempo espacial (obtido em menores valores de vazão), maior será a eficiência do tratamento. Isso se explica pelo fato de que as moléculas dos contaminantes ficarão mais tempo em contato com a água em condição supercrítica, o que favorece o mecanismo reacional.

Em relação ao efeito das condições de temperatura à pressão constante (260 bar) sobre o desempenho do tratamento das amostras via SCWP, quanto maior a temperatura do sistema maior foi a taxa de redução de COT e outros parâmetros de qualidade do efluente tratado. Logo, temperaturas mais elevadas favorecem o tratamento das amostras de efluentes, tanto para os hormonais quanto para os provenientes da produção de biodiesel.

Foi observado que temperaturas mais elevadas também favorecem o aumento na vazão dos gases produzidos durante o processo (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 ,

C_2H_6 , C_2H_4), ou seja, quanto maior a temperatura do sistema, maior será a vazão dos gases produzidos. A temperatura também possui influência direta na seletividade dos gases, com destaque para o gás hidrogênio (principal gás produzido) que é favorecido em temperaturas mais elevadas.

A análise da qualidade do efluente tratado mostrou que grande parte dos parâmetros físico-químicos avaliados ficaram dentro dos limites legais para descarte em redes coletoras em relação às legislações regional, federal e internacional. Os testes de fitotoxicidade apontam para a redução significativa desse parâmetro em temperaturas mais elevadas, o que corrobora com os parâmetros físico-químicos avaliados. Esses resultados mostram a possibilidade de reuso industrial.

O sistema se adaptou de modo satisfatório tanto para amostras de efluentes com baixa carga orgânica e muito persistentes (hormonais) quanto para efluentes com elevada carga orgânica e pouco persistentes (biodiesel).

Para os efluentes hormonais, foi observada a redução significativa dos principais compostos químicos presentes no efluente antes do tratamento o que promoveu de forma direta a redução da toxicidade nas amostras de efluente tratado.

Já o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e não tão persistentes indicam a produção de elevadas vazões de gases. Ao se tratar as amostras de EPB, foram geradas quantidades de gás hidrogênio marcadamente superiores aos valores observados no tratamento de efluentes hormonais. Esses resultados indicam a possibilidade de utilização desses gases em processos industriais diversos ou na produção de energia, gerando uma possível expansão de negócios na empresa parceira deste projeto.

Sendo assim, através dos resultados obtidos por este trabalho é possível concluir que a utilização de processos com água em condição supercrítica no tratamento de efluentes industriais é não somente uma tecnologia versátil, mas também bastante promissora tanto pelo aspecto ambiental quanto pela possibilidade de operar sistemas que consigam promover o desenvolvimento de fontes alternativas de energia sustentável e renovável.

7 REFERÊNCIAS

ABDELKAREEM, M. A. et al. Environmental aspects of fuel cells: A review. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 141803, jan. 2021.

ABELLEIRA, J. et al. Kinetics of supercritical water oxidation of isopropanol as an auxiliary fuel and co-fuel. **Fuel**, v. 111, p. 574–583, 2013.

ABH2, A. B. DE P. DESENVOLVIMENTO E I. DO H. **Maior usina de hidrogênio do mundo é inaugurada em Fukushima**. Disponível em: <

ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 835–849, maio 2019.

AHMAD, A. A. et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1333–1347, 2016.

AHMED, I. I.; NIPATTUMMAKUL, N.; GUPTA, A. K. Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 165–174, jan. 2011.

AHMED, M. B. et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, fev. 2017.

AJANOVIC, A.; HAAS, R. Prospects and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, abr. 2020.

AKIYA, N.; SAVAGE, P. E. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 8, p. 2725–2750, ago. 2002.

ALVAREZ, J. et al. Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 21,

p. 10883–10891, jul. 2014.

ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, maio 2013.

ANTAL, M. J. et al. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 8, p. 291–303, abr. 1985.

ANTAL, M. J. et al. Biomass gasification in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 4040–4053, 2000.

ARENA, U. et al. Fluidized Bed Gasification as a Part of an Innovative Recycling Process. n. June, p. 601–610, 2015.

ARIENZO, M.; CHRISTEN, E. W.; QUAYLE, W. C. Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 94–99, set. 2009.

ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: Applications in cement and mortar production. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 287–297, dez. 2016.

AXELSSON, L. et al. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

AZADI, P.; FARNOOD, R. Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9529–9541, 2011.

AZIZ, M.; WIJAYANTA, A. T.; NANDIYANTO, A. B. D. Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization. **Energies**, v. 13, n. 12, p. 3062, 12 jun. 2020.

BADIA-FABREGAT, M. et al. Hydrogen production from crude glycerol in an alkaline microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 32, p. 17204–17213, jun. 2019.

BARCELLOS, D. D. S.; BOLLMANN, H. A.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Prioritization of pharmaceuticals in urban rivers: the case of oral contraceptives in

the Belém River basin, Curitiba / PR, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 14, n. 3, p. 1, 26 abr. 2019.

BORUGADDA, V. B.; KAMATH, G.; DALAI, A. K. Techno-economic and life-cycle assessment of integrated Fischer-Tropsch process in ethanol industry for bio-diesel and bio-gasoline production. **Energy**, v. 195, p. 116985, 2020.

BOUKIS, N. et al. Methanol reforming in supercritical water for hydrogen production. **Combustion Science and Technology**, v. 178, n. 1–3, p. 467–485, 2006.

BOURGIN, M. et al. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. **Water Research**, v. 129, p. 486–498, fev. 2018.

BRANDON, N. P.; KURBAN, Z. Clean energy and the hydrogen economy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2098, 2017.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 4, p. 381–397, abr. 2001.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 373–381, 2009.

CASADEMONT, P. et al. Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 142, p. 10–21, dez. 2018.

CENGIZ, N. Ü. et al. Application of a Hydrothermal Gasification Method in the Treatment of Wastewater Generated from the Afyonkarahisar- Alkaloid Plant. v. 1, n. 1, p. 161–170, 2017.

CHANG, H.; WAN, Y.; HU, J. Determination and Source Apportionment of Five Classes of Steroid Hormones in Urban Rivers. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 20, p. 7691–7698, 15 out. 2009.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation

process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1491–1496, jan. 2009.

CHEHADE, Z. et al. Review and analysis of demonstration projects on power-to-X pathways in the world. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 51, p. 27637–27655, 2019.

CHEN, J. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7134–7141, 2010.

CHEN, J. et al. Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing organic and heavy metallic pollutants and recovery of superfine metallic particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2698–2705, set. 2016.

CHEN, Y. H.; CHEN, C. Y.; LEE, S. C. Technology forecasting and patent strategy of hydrogen energy and fuel cell technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 12, p. 6957–6969, 2011.

CHENG, D. et al. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. **Journal of Hazardous Materials**, v. 387, p. 121682, abr. 2020.

CHO, S. et al. Reuse of effluent water from a municipal wastewater treatment plant in microalgae cultivation for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8639–8645, set. 2011.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American P ed. [s.l: s.n.].

CLOETE, S.; KHAN, M. N.; AMINI, S. Economic assessment of membrane-assisted autothermal reforming for cost effective hydrogen production with CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 7, p. 3492–3510, 2019.

COCERO, M. J. et al. Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 24, n. 1, p. 37–46, 2002.

CODEGO, C. DE D. E. DE G. **Regulamento dos Serviços de Água e Esgoto - CODEGO** Brasil Diário Oficial do Estado de Goiás, , 2016. Disponível em: <http://www.codego.com.br/docs/REGULAMENTO_AGUA_ESGOTO_2017.pdf>

CONAMA, C. N. DO M. A. **Resolução CONAMA N° 430, De 13 De Maio De 2011** Brazil, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

CONAMA, C. N. DO M. A.; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357, 18 de março de 2005** Diário Oficial Brazil, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); CONAMA, C. N. DO M. A. **Resolução CONAMA N° 430, De 13 De Maio De 2011** Brazil, 2011.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. n. December, p. 205–216, 2002.

CURTIN, S.; GANGI, J. Fuel Cell Technologies Market Report 2016. p. 1–42, 2017.

DAS, V. et al. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 10–18, jun. 2017.

DAUD, N. M. et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, n. C, p. 487–508, mar. 2015.

DAUD, Z.; AZIZ, A.; LATIF, A. Suspended Solid , Color , COD and Oil and Grease Removal from Biodiesel Wastewater by Coagulation and Flocculation Processes. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 195, p. 2407–2411, 2015.

DEMIR, M. E. et al. Design and analysis of a new system for photoelectrochemical hydrogen production from wastewater. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111903, nov. 2019.

DILEO, G. J.; SAVAGE, P. E. Catalysis during methanol gasification in supercritical water. v. 39, n. January, p. 228–232, 2006.

DINARO, J. L. et al. Elementary Reaction Mechanism for Benzene Oxidation in Supercritical Water †. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 45, p. 10576–10586, nov. 2000.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, jan. 2012.

DO NASCIMENTO, G. F. O. et al. Graphene-based materials production and application in textile wastewater treatment: color removal and phytotoxicity using *Lactuca sativa* as bioindicator. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, n. 1, p. 97–106, jan. 2020.

DOE, U. S. D. OF E. COMMERCIAL USE OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS - Operating Facilities - Sasol. Report of National Energy Technology Laboratory (NETL). 2021.

DOS SANTOS, K. G. et al. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 563–571, fev. 2017.

DUDEK, M. et al. The usefulness of walnut shells as waste biomass fuels in direct carbon solid oxide fuel cells. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 144–154, dez. 2018.

EERE, U. S. D. OF E. O. OF E. E. AND R. E. **Fact of the Month May 2018: 10 Million Metric Tons of Hydrogen Produced Annually in the United States**. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fact-month-may-2018-10-million-metric-tons-hydrogen-produced-annually-united-states>>.

EJHED, H. et al. The effect of hydraulic retention time in onsite wastewater treatment and removal of pharmaceuticals, hormones and phenolic utility substances. **Science of The Total Environment**, v. 618, p. 250–261, mar. 2018.

EMONTS, B. et al. Flexible sector coupling with hydrogen: A climate-friendly fuel supply for road transport. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 26, p. 12918–12930, 2019.

ENAIME, G. et al. Phytotoxicity assessment of olive mill wastewater treated by different technologies: effect on seed germination of maize and tomato. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 8, p. 8034–8045, mar.

2020.

EPA, U. S. E. P. A. **Centralized Waste Treatment Effluent Guidelines. Reference values given as Maximum Monthly Average. In: Subpart D — Multiple Wastestreams: Wastewater limitations attainable by the application of the best conventional pollutant control technology (BCT)**., 2020a. Disponível em: <<https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=8945a7c136e25a68e076ad8a1e1ea0ed&mc=true&node=pt40.32.437&rgn=div5>>

EPA, U. S. E. P. A. **Centralized Waste Treatment Effluent Guidelines.**

ERISMAN, J. W. et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 10, p. 636–639, 28 out. 2008.

ERKONAK, H.; SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 2, p. 142–148, 2008.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Part A, Chapter 8.6 Sonocatalysis. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, p. 1699, 1997.

ESTEVEZ, N. B. et al. Wind and solar hydrogen for the potential production of ammonia in the state of Ceará – Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 9917–9923, ago. 2015.

FANG, Z.; XU, C. (EDS.). **Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 2

FCW, F. C. W. **World's largest Hydrogen Plant Opens in Fukushima**. Disponível em: <<https://fuelcellsworks.com/news/worlds-largest-hydrogen-plant-in-fukushima-opens/>>.

FÉLIX, C. R. DE O. et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018.

FERREIRA-PINTO, L. et al. Hydrogen production and TOC reduction from gasification of lactose by supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 36, p. 12162–12168, 2015.

FERREIRA-PINTO, L. et al. Leachate treatment using supercritical water. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 8, p. 1442–1448, ago. 2017.

GAO, Y. et al. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 133–155, set. 2018.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. April, p. 74–84, 2018.

GELL, K.; VAN GROENIGEN, J.; CAYUELA, M. L. Residues of bioenergy production chains as soil amendments: Immediate and temporal phytotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2017–2025, fev. 2011.

GERBER, M. D. et al. Phytotoxicity of effluents from swine slaughterhouses using lettuce and cucumber seeds as bioindicators. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 86–90, 2017.

GÓMEZ, N. et al. Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation. **Fuel Processing Technology**, v. 172, n. July 2017, p. 97–105, 2018.

GONÇALVES, B. et al. Biodiesel Wastewater Treatment by Coagulation-Flocculation: Evaluation and Optimization of Operational Parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 5, p. 800–807, 2016.

GONG, Y. et al. ScienceDirect Gasification of landfill leachate in supercritical water: Effects on hydrogen yield and tar formation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 51, p. 22827–22837, 2018.

GRIFFITH, J. W.; RAYMOND, D. H. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant. **Waste Management**, v. 22, n. 4, p. 453–459, jul. 2002.

GRUBER, H. et al. Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2019.

GUAN, Q.; WEI, C.; CHAI, X. S. Pathways and kinetics of partial oxidation of phenol in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 201–

206, 2011.

GUO, M. The Global Scenario of Biofuel Production and Development. In: **Practices and Perspectives in Sustainable Bioenergy**. [s.l: s.n.]. p. 29–56.

GUO, S. et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5559–5568, 2012.

GUO, Y. et al. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 334–343, jan. 2010.

GUPTA, V. K. et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380–6388, 2012.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; OLLERO, P.; SERRERA, A. Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 19, p. 12186–12199, set. 2011.

HALSTEAD, S. J. A molecular dynamics investigation of the dissociation constants of acetic and oxalic acid in supercritical water. **Molecular Physics**, v. 114, n. 12, p. 1915–1921, 2016.

HASHMAT, A. J. et al. Integrated treatment technology for textile effluent and its phytotoxic evaluation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 9, p. 4146–4153, 2016.

HAYWARD, T. M.; SVISHCHEV, I. M.; MAKHIJA, R. C. Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: Corrosion tests. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 27, n. 3, p. 275–281, 2003.

HE, C. et al. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1127–1142, 2014.

HE, W. et al. Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 5, p. 691–699, mar. 2008.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 6, p. 4110–4131, maio 2020.

HSIEH, S.-C.; JOU, C.-J. G. Reduction of greenhouse gas emission on a medium-pressure boiler using hydrogen-rich fuel control. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 17–18, p. 2924–2928, dez. 2007.

IBRAHIM, A. A. Hydrogen Production from Light Hydrocarbons. In: **Advances In Hydrogen Generation Technologies**. [s.l.] InTech, 2018.

IBRAHIM, A. B. A.; AKILLI, H. Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10328–10349, 2019.

IBRAHIM, I. et al. Biotransformation of contraceptive drug desogestrel with *Cunninghamella elegans*, and anti-inflammatory activity of its metabolites. **Steroids**, v. 162, p. 108694, out. 2020.

INMET, I. N. DE M. **Relatório Anual da Estação Meterológica de Goiânia (2020)**. Disponível em: <<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes#>>.

INSIGHTS, F. B. **Gas to Liquid Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Technology (Fisher-Tropsch Synthesis and Methanol Synthesis), By Application (Gasoline, Lubricants, and Others), and Regional Forecast, 2020-2027**. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/gas-to-liquid-market-101637>>.

JABER, R. et al. Biodiesel wash-water reuse using microfiltration: toward zero-discharge strategy for cleaner and economized biodiesel production. **Biofuel Research Journal**, p. 148–151, 1 mar. 2015.

JAPAS, M. L.; FRANCK, E. U. High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 89, n. 12, p. 1268–1275, dez. 1985.

JHA, A. N. Ecotoxicological applications and significance of the comet assay. **Mutagenesis**, v. 23, n. 3, p. 207–221, fev. 2008.

KAKOULAKI, G. et al. Green hydrogen in Europe – A regional assessment:

Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. **Energy Conversion and Management**, v. 228, n. October 2020, 2021.

KAMLER, J.; SORIA, J. A. Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery. In: **Gasification for Practical Applications**. [s.l.] InTech, 2012.

KANG, K. et al. Hydrogen production from lignin , cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study. **ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT**, v. 117, p. 528–537, 2016.

KEBROM, T. H. et al. Evaluation of phytotoxicity of three organic amendments to collard greens using the seed germination bioassay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5454–5462, fev. 2019.

KELMAN, R. **Amônia Verde**. Disponível em: <<https://editorabrasilenergia.com.br/amonia-verde/>>.

KIPÇAK, E.; SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, n. 1, p. 50–57, maio 2011.

KNOEF, H. A. M. Overview of Small Scale Biomass Gasification. **Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste**, v. 1, p. 315–324, 2003.

KONIST, A. et al. Co-combustion of coal and oil shale blends in circulating fluidized bed boilers. **Oil Shale**, v. 36, n. 2S, p. 114–127, 2019.

KRETZSCHMAR, H.-J.; WAGNER, W. **International Steam Tables**. [s.l.: s.n.].

KREUTZ, T. G. et al. Techno-economic prospects for producing Fischer-Tropsch jet fuel and electricity from lignite and woody biomass with CO₂ capture for EOR. **Applied Energy**, v. 279, n. May, p. 115841, dez. 2020.

KRUSE, A. Supercritical water gasification. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 415–437, set. 2008.

KRUSE, A.; DINJUS, E. Hot compressed water as reaction medium and

reactant. 2. Degradation reactions. **Journal of Supercritical Fluids**, 2007.

KUMAR, V. et al. The Challenge Presented by Progestins in Ecotoxicological Research: A Critical Review. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 5, p. 2625–2638, 3 mar. 2015.

KUMJADPAI, S. et al. Management of fatty acid methyl ester (fame) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 2, p. 369–376, abr. 2011.

LAM, P. K. .; GRAY, J. S. The use of biomarkers in environmental monitoring programmes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 2, p. 182–186, fev. 2003.

LAM, P. K. S. Use of biomarkers in environmental monitoring. **Ocean & Coastal Management**, v. 52, n. 7, p. 348–354, jul. 2009.

LEI, K. et al. Estrogens in municipal wastewater and receiving waters in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China: Occurrence and risk assessment of mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, p. 121891, maio 2020.

LEIVA, A. M. et al. Evaluation of phytotoxicity of effluents from activated sludge and constructed wetland system for wastewater reuse. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 4, p. 656–667, 2019.

LETELLIER, S. et al. Gasification of aqueous biomass in supercritical water: A thermodynamic equilibrium analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 3, p. 353–361, jan. 2010.

LI, K.; XU, Z. Decomposition of high-impact polystyrene resin in e-waste by supercritical water oxidation process with debromination of decabromodiphenyl ethane and recovery of antimony trioxide simultaneously. **Journal of Hazardous Materials**, p. 123684, ago. 2020.

LI, K.; ZHANG, L.; XU, Z. Decomposition behavior and mechanism of epoxy resin from waste integrated circuits under supercritical water condition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, n. November 2018, p. 356–364, 2019.

LI, Z.; YANG, P. Review on Physicochemical, Chemical, and Biological Processes for Pharmaceutical Wastewater. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 113, n. 1, p. 012185, fev. 2018.

LIANG, J. et al. Evaluation of the dewaterability, heavy metal toxicity and phytotoxicity of sewage sludge in different advanced oxidation processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121839, ago. 2020.

LIAO, W. et al. Experimental investigation and simulation optimization of a pilot-scale supercritical water oxidation system. **Energy Conversion and Management**, v. 199, n. August, p. 111965, 2019.

LIU, H.; FANG, H. H. P. Hydrogen production from wastewater by acidogenic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 153–158, 1 jan. 2003.

LIU, Q. et al. High H₂/CO ratio syngas production from chemical looping co-gasification of biomass and polyethylene with CaO/Fe₂O₃ oxygen carrier. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111951, nov. 2019.

LOUW, J.; SCHWARZ, C. E.; BURGER, A. J. Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results. **BIORESOURCES TECHNOLOGY**, v. 201, p. 111–120, 2016.

LU, Y. et al. Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, n. 1–3, p. 233–244, jul. 2007.

LYU, J. et al. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 225–232, mar. 2018.

MARRONE, P. A. Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, p. 283–288, 2013.

MARTÍNEZ, F. et al. Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 485–494, fev. 2018.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.

Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 16, n. 3, p. 261–270, set. 2011.

MATSUMURA, Y. et al. Combustion Science and Technology SUPERCRITICAL WATER TREATMENT OF BIOMASS FOR ENERGY AND MATERIAL. n. February 2013, p. 509–536, 2007.

MCCARTHY, J. F.; SHUGART, L. R. **Biomarkers of Environmental Contamination**. [s.l.] CRC Press, 2018.

MINUTILLO, M.; PERNA, A.; SORCE, A. Green hydrogen production plants via biogas steam and autothermal reforming processes: energy and exergy analyses. **Applied Energy**, v. 277, n. January, p. 115452, 2020.

MIRONOVA, E. Y. et al. Detonation nanodiamonds as catalysts of steam reforming of ethanol. **Russian Chemical Bulletin**, v. 62, n. 11, p. 2317–2321, 2013.

MÖLLER, M. et al. Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation. **ChemSusChem**, v. 4, n. 5, p. 566–579, 23 maio 2011.

MORIARTY, P.; HONNERY, D. Prospects for hydrogen as a transport fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 16029–16037, 2019.

MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; VAN DIEPEN, A. E. **Chemical Process Technology**. 2nd. ed. [s.l.] Wiley, 2013.

MTE, M. D. **NR13–Caldeiras, vasos de pressão e tubulações–Portaria N0 594 de 28/04/2014-item 13.3. 1.**, 2014. Disponível em: <<http://www.portalmte.gov.br>>

MYLAPILLI, S. V. P.; REDDY, S. N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103165, 2019.

NANDA, S. et al. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion and Management**, v. 110, p. 296–306, 2016a.

NANDA, S. et al. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 416, p. 1–15, 2016b.

NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts. **Biomass and Bioenergy**, 2016.

NARVÁEZ, J. F. et al. Assessment of endocrine disruptor effects of levonorgestrel and its photoproducts: Environmental implications of released fractions after their photocatalytic removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 273–279, jun. 2019.

NASCIMENTO, M. D. DO; BIAGGIONI, M. A. M. AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE LENHA E CAVACO DE MADEIRA PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA EM AGROINDÚSTRIA SEROPÉDICA. **ENERGIA NA AGRICULTURA**, v. 25, n. 3, p. 104, 30 set. 2010.

NGAMLERDPOKIN, K. et al. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2454–2460, out. 2011.

NGUYEN, P. Y. et al. A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes. **Water Research**, v. 188, p. 116446, jan. 2021.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.

NIST, N. I. OF S. AND T. **Propriedades termofísicas de sistemas fluidos**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>.

NTAIKOU, I. et al. Assessment of electrocoagulation as a pretreatment method of olive mill wastewater towards alternative processes for biofuels production. **Renewable Energy**, v. 154, p. 1252–1262, jul. 2020.

NUNES, L. J. R. et al. Evaluation of the utilization of woodchips as fuel for industrial boilers. **Journal of Cleaner Production**, v. 223, p. 270–277, jun. 2019.

OKOLIE, J. A. et al. Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 3, p. 578–598, 2019.

OTURAN, M. A.; AARON, J. Advanced Oxidation Processes in

Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2 dez. 2014.

OZTURK, M.; DINCER, I. An integrated system for ammonia production from renewable hydrogen: A case study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 8, p. 5918–5925, jan. 2021.

PALMER, C. et al. CO₂-Free Hydrogen Production by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Feedstocks in Molten Ni–Bi. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 12, p. 16073–16080, 17 dez. 2020.

PAN, M.; CHU, L. M. Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 228–237, abr. 2016.

PATHAK, A. K. et al. Integrated approach for textile industry wastewater for efficient hydrogen production and treatment through solar PV electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 48, p. 25768–25782, set. 2020.

PENG, L.; WEI, Z. Catalyst Engineering for Electrochemical Energy Conversion from Water to Water: Water Electrolysis and the Hydrogen Fuel Cell. **Engineering**, v. 6, n. 6, p. 653–679, jun. 2020.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5ª Edição ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

PFENNIG, A. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 10. M. Howe-Grant (Editor). John Wiley & Sons, New York 1993. 1022 S. mit zahir. Abb. und Tab., geb., £ 185.00.** [s.l: s.n.]. v. 67

PINAR TANATTI, N. et al. Kinetics and thermodynamics of biodiesel wastewater treatment by using ozonation process. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 161, p. 108–115, 2019.

PINKARD, B. R. et al. Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors. **Heliyon**, v. 5, n. 2, p. e01269, fev. 2019.

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Adsorption of pollutants from biodiesel

wastewater using chitosan flakes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 963–971, nov. 2013.

PLUCIENNIK-KOROPCZUK, E.; MYSZOGRAJ, S. New Approach in COD Fractionation Methods. **Water**, v. 11, n. 7, p. 1484, 17 jul. 2019.

QASIM, S. R. **Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation**,. Second Edition. New York: Routledge, 2017.

QI, J.; ZHANG, W.; CAO, R. Solar-to-Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 5, p. 1701620, fev. 2018.

QIAN, L. et al. Co-oxidation effects and mechanisms between sludge and alcohols (methanol, ethanol and isopropanol) in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, n. February, p. 223–234, 2019.

QIN, W. et al. Chemical looping reforming of ethanol-containing organic wastewater for high ratio H₂/CO syngas with iron-based oxygen carrier. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 29, p. 12985–12998, jul. 2018.

QIN, W. et al. Methanol solution promoting cotton fiber chemical looping gasification for high H₂/CO ratio syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 14, p. 7149–7157, mar. 2019.

RANJEKAR, A. M.; YADAV, G. D. Steam Reforming of Methanol for Hydrogen Production: A Critical Analysis of Catalysis, Processes, and Scope. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 89–113, 13 jan. 2021.

REDDY, S. N. et al. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6912–6926, abr. 2014.

RIZZO, L. et al. Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 122–128, 2015.

RODRIGUES, C. T. et al. Optimization of bio-oil steam reforming process by thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, ago. 2020.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water : A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

RODRIGUEZ CORREA, C.; KRUSE, A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. May, p. 573–590, mar. 2018.

RUFFINO, B. Water Recovery from Floor Cleaning Operations of Industrial or Public Areas: The Results of a Field Test. **Resources**, v. 9, n. 3, p. 26, 6 mar. 2020.

SANTOS, S. F. DOS et al. AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS POR CG-EM DA FASE GASOSA DO LODO DIGERIDO RESIDUAL OBTIDA A PARTIR DA PIRÓLISE LENTA. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 7, n. 4, p. 465–481, 2018.

SARRADE, S. et al. Overview on corrosion in supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 335–344, 2017.

SASOL. **Sasol - INNOVATION and TECHNOLOGY**. Disponível em: <<https://www.sasol.com/innovation/gas-liquids/technology>>.

SAVAGE, P. E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 2, p. 603–622, fev. 1999.

SCANDELAI, A. P. J. et al. Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation. **Waste Management**, v. 77, p. 466–476, jul. 2018.

SCHIRO, F.; STOPPATO, A.; BENATO, A. Potentialities of hydrogen enriched natural gas for residential heating decarbonization and impact analysis on premixed boilers. **E3S Web of Conferences**, v. 116, p. 00072, 24 set. 2019.

SENGODAN, S. et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 761–780, fev. 2018.

SHABBIR, S.; FAHEEM, M.; WU, Y. Decolorization of high concentration crystal violet by periphyton bioreactors and potential of effluent reuse for agricultural purposes. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 425–436, jan. 2018.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S. K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1151–1158, 2015.

SHELL. **GAS-TO-LIQUIDS: World's first and biggest GTL plants**. Disponível em: <<https://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/gas-to-liquids.html>>.

SHELL. **PEARL GTL - OVERVIEW**. Disponível em: <<https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>>.

SHIMADZU. **Manual of Total Organic Carbon Analyzer - TOC-L**. [s.l.: s.n.].

SHIN, Y. H. et al. Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 1142–1147, 2009.

SIE, S. T. PROCESS DEVELOPMENT AND SCALE UP: IV. CASE HISTORY OF THE DEVELOPMENT OF A FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS PROCESS. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, n. 2, jan. 1998.

SIE, S. T.; SENDEN, M. M. G.; VAN WEICHEM, H. M. H. Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS). **Catalysis Today**, v. 8, n. 3, p. 371–394, jan. 1991.

SILES-CASTELLANO, A. B. et al. Comparative analysis of phytotoxicity and compost quality in industrial composting facilities processing different organic wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119820, abr. 2020.

SINGH, A.; BARENDAR, P.; GUPTA, B. Techno-economic feasibility analysis of hydrogen fuel cell and solar photovoltaic hybrid renewable energy system for academic research building. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 398–414, ago. 2017.

SMITH, C.; TORRENTE-MURCIANO, L. The potential of green ammonia for agricultural and economic development in Sierra Leone. **One Earth**, v. 4, n. 1, p. 104–113, jan. 2021.

SOAM, S.; HILLMAN, K. Factors influencing the environmental sustainability and growth of hydrotreated vegetable oil (HVO) in Sweden. **Bioresource**

Technology Reports, v. 7, n. May, p. 100244, 2019.

SÖĞÜT, O. Ö. .; YILDIRIM, E. K. .; AKGÜN, M. **The treatment of wastewaters by supercritical water oxidation.pdf**, 2011.

STATES, U.; PREVENTION, P. **Ecological Effects Test Guidelines Seedling Emergence and Seedling Growth**. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100IRBM.PDF?Dockey=P100IRBM.PDF>>.

STAVBAR, S. et al. Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, n. March, p. 73–78, 2017.

STEINLE-DARLING, E.; SUTHERLAND, J.; SALVESON, A. Sampled Direct Potable Reuse Water Shows Promising Results. **Opflow**, v. 42, n. 2, p. 20–22, 2016.

SUEHARA, K. et al. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 4, p. 437–442, out. 2005.

SUSANTI, R. F. et al. High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11677–11690, ago. 2012.

SVOJITKA, J. et al. Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 180–189, abr. 2017.

TEMIZ, M.; JAVANI, N. Design and analysis of a combined floating photovoltaic system for electricity and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 5, p. 3457–3469, jan. 2020.

THAKUR, S.; KUMAR, A.; REDDY, S. N. Hydrothermal treatment of pharmaceutical wastewater. **Indian Chemical Engineer**, v. 61, n. 4, p. 415–423, 2019.

THOMASON, T. B.; MODELL, M. Supercritical water destruction of aqueous wastes. **Hazardous Waste**, v. 1, n. 4, p. 453–467, 1984.

TOZE, S. Reuse of effluent water—benefits and risks. **Agricultural Water Management**, v. 80, n. 1–3, p. 147–159, fev. 2006.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182–207, 2018.

TRUBETSKAYA, A. et al. Characterization and reactivity of soot from fast pyrolysis of lignocellulosic compounds and monolignols. **Applied Energy**, v. 212, n. September 2017, p. 1489–1500, fev. 2018.

TYAGI, V. K.; LO, S. Sludge : A waste or renewable source for energy and resources recovery ? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, n. 71, p. 708–728, 2013.

UDOP, U. N. DA B.-. **Indústria prevê demanda recorde por fertilizantes**. Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2021/01/26/industria-preve-demanda-recorde-por-fertilizantes.html>>.

VADILLO, V. et al. Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 23, p. 7617–7629, 12 jun. 2013.

VAN ROSSUM, T. Water reuse and recycling in Canada — history, current situation and future perspectives. **Water Cycle**, v. 1, p. 98–103, 2020.

VOLL, F. A. P. et al. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 24, p. 9737–9744, dez. 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. [s.l: s.n.].

VON SPERLING, M. **Biological Wastewater Treatment Series: Basic Principles of Wastewater Treatment**. [s.l: s.n.]. v. 1

WANG, L. et al. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 573–581, 2008.

WANG, Q.; GUO, J.; CHEN, P. Recent progress towards mild-condition ammonia synthesis. **Journal of Energy Chemistry**, v. 36, p. 25–36, set. 2019.

WANG, Y. et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM

fuel cells – A review. **Materials Today**, v. 32, p. 178–203, jan. 2020.

WANG, Z.; ZHANG, B.; QI, G. Fuel characteristics and explosiveness analysis of pulverized coal industrial boilers in China. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 721, p. 012076, 2020.

WESTSTRATE, C. J. et al. Cobalt Fischer–Tropsch Catalyst Regeneration: The Crucial Role of the Kirkendall Effect for Cobalt Redispersion. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 13–15, p. 811–816, 2 set. 2011.

XU, D. et al. **Salt deposition problems in supercritical water oxidation**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. v. 279

XU, D. et al. **Partial oxidative gasification of sewage sludge in supercritical water with multi-component catalyst**. [s.l.] Institution of Chemical Engineers, 2017. v. 124

YADAV, S.; CHANDRA, R. Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in sediment contaminated with pulp and paper mill effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, p. 581, 11 out. 2018.

YANG, C. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production via supercritical water gasification of coal, sewage sludge, microalga, and sawdust. **International Journal of Hydrogen Energy**, ago. 2020.

YANIK, J. et al. Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2410–2415, 2007.

YANIK, J. et al. Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 17, p. 4520–4526, set. 2008.

YARAHMADI, H. et al. Seasonal variations of steroid hormones released by wastewater treatment plants to river water and sediments: Distribution between particulate and dissolved phases. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 144–155, 2018.

YE, L. et al. Reaction: “Green” Ammonia Production. **Chem**, v. 3, n. 5, p. 712–714, nov. 2017.

YIEN FANG, T. et al. Quantification of selected steroid hormones (17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol) in wastewater treatment plants in Klang Valley (Malaysia). **Chemosphere**, v. 215, p. 153–162, jan. 2019.

ZEMAN, P. et al. Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 1–16, 2019.

ZHANG, D. **Clean boiler with steam conversion and hydrogen/oxygen pre-blending** United States, 2019.

ZHANG, J.; ZHENG, J.; YANG, W. Green supercapacitor assisted photocatalytic fuel cell system for sustainable hydrogen production. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126368, jan. 2021.

ZHANG, S. P. et al. The integrated process for hydrogen production from biomass: Study on the catalytic conversion behavior of pyrolytic vapor in gas-solid simultaneous gasification process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 6653–6661, 2016.

ZHAO, X. et al. Review of heterogeneous catalysts for catalytically upgrading vegetable oils into hydrocarbon biofuels. **Catalysts**, v. 7, n. 3, 2017.

ZNAD, H.; AL-MOHAMMEDAWI, H.; AWUAL, M. R. Integrated pre-treatment stage of biosorbent – sonication for mixed brewery and restaurant effluents to enhance the photo-fermentative hydrogen production. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105899, jan. 2021.

CURRÍCULO VITAE

Thiago Soares Silva Ribeiro

Brasileiro, Casado, 33 anos

Anápolis – Goiás – GO

Telefone: (62) 99220-1444 / (62) 99542-2552

E-mail: thiagoribeiroqi@gmail.com

FORMAÇÃO

- Mestrado em Ciências Moleculares – UEG. (2016)

Linha de pesquisa: Fotodegradação de corantes em efluentes industriais, utilizando polímeros e seus híbridos.

- Ensino superior completo – Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (2009).

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

(2019 - Atual) – Centro de Soluções Analíticas (CSA).

Atuação como Docente no Curso de Pós-Graduação Latu Sensu em Desenvolvimento Analítico e Controle de Qualidade Aplicado à Indústria Farmacêutica, lecionando a disciplina de Gerenciamento de Resíduos em Laboratórios.

(2017 - Atual) Associação Brasileira de Química (ABQ/GO)

Presidente da ABQ - Seção Regional de Goiás (Cargo sem vínculo empregatício)

(2018 - Atual) – Faculdade FAMA (Faculdade Metropolitana de Anápolis).

Atuação como Coordenador do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos.

(2016 - Atual) – Faculdade FAMA (Faculdade Metropolitana de Anápolis).

Atuação como docente da instituição, lecionando as disciplinas nos seguintes cursos:

- MBA em Gestão Industrial Farmacêutica: Disciplina de Logística e Gerenciamento de Resíduos;
- Farmácia: Química Orgânica Experimental; Controle de Qualidade Industrial; Física Industrial e Operações Unitárias;
- Engenharia Ambiental: Energias Renováveis, Prevenção e Tratamento da Poluição Atmosférica; Resíduos Perigosos; Tratamento e Disposição de Resíduos Líquidos Industriais;
- Tecnologia em Processos Químicos: Química Geral; Química Geral Experimental; Química Analítica Qualitativa; Química Analítica Qualitativa Experimental; Química Analítica Quantitativa; Química Inorgânica Experimental, Química Orgânica Experimental; Processos Industriais e Manutenção Industrial, Tratamento de Resíduos e Efluentes, Projeto Integrador I (Concepção de Reatores Industriais);
- Engenharia de Produção: Projeto Integrador II (Projeto de Processos Industriais)

(2014 - 2019) – UEG (Universidade Estadual de Goiás).

Atuação como docente da instituição, lecionando as disciplinas: Controle e Gestão da Qualidade na Indústria Química; Fenômenos de Transporte I e II; Princípios da Indústria Química; Instalações Industriais; Tratamento de Resíduos Sólidos, Líquidos e Gasosos.

(2017) Universidade de Poitiers – França

Microestágio na Universidade de Poitiers, França, para a realização de estudos a cerca do preparo e utilização de catalisadores para aplicações industriais na obtenção de hidrogênio como fonte de combustível alternativo ou gás de síntese e otimização de processos catalíticos. A ação fez parte do projeto de colaboração técnica internacional denominado “No Waste: Tecnologias à Serviço da Sustentabilidade” com atuação nos estudos desenvolvidos pelo Grupo de Trabalho WP1 (Produção de Hidrogênio e Gás de Síntese a partir de Resíduos), financiado pelo *Marie Curie Actions, International Research Staff Exchange Scheme (IRSES)*. Participantes: University of Oulu (Finland), University of Poitiers (France), Trier

University of Applied Sciences (Germany), Dalian Institute of Chemical Physics (China), University of Chouaib Doukkali (Morocco), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Brasil.

(2016 - 2018) – Bolsista no Projeto “Biogás Redutor de Cana Energia para Redução de Minérios Lateríticos”.

Atuação como Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (DTI) nível B no projeto Biogás Redutor de Cana Energia para Redução de Minérios Lateríticos, proveniente do convênio entre o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG, Brasil), Universidade de Poitiers (França), Universidade Federal de Goiás (UFG), Votorantim Metais (Brasil, com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG, Brasil).

(2014 - 2015) – IFG (Instituto Federal de Goiás).

Atuação como docente da instituição, lecionando as disciplinas: Análise Instrumental (Técnicas de análise cromatográficas, espectroscópicas e eletroquímicas); Operações Unitárias; Tratamento de Água, Efluentes e Resíduos; Gestão do Meio Ambiente.

(2014 - 2015) – Best Controle de Pragas

Cargo: Responsável Técnico

Atuação como Responsável Técnico da empresa.

(2010 – 03/09/2013) – Novafarma Indústria Farmacêutica Ltda.

Cargo: Coordenador de Meio Ambiente

Atuação como Responsável Técnico pela gestão dos resíduos industriais gerados; Coordenação da ETE (Estação de Tratamento de Efluentes Industriais); Controle de Pragas; Licenciamentos (SEMARH, IBAMA, Polícia Federal e Exército), elaboração de projetos visando a redução de custos e otimização de processos; projetos de aplicação de ferramentas da qualidade. (Início: 16/11/2010)

(2010) – CAO A Montadora de Veículos Hyundai.

Cargo: Analista de ETE

Atuação como Responsável Técnico e Supervisor da ETE (Estação de Tratamento de Efluentes). Participou do Startup da Estação, além da supervisão do controle de pragas da empresa (10/03/2010 – 11/11/2010)

QUALIFICAÇÕES E ATIVIDADES PROFISSIONAIS

Informática Básica - Microsoft Word, Microsoft Excel, Power Point e Internet

Idiomas: Inglês Básico (Lê bem, escreve razoavelmente bem, fala razoavelmente bem).

Workshop sobre Produtividade conectada à Responsabilidade Ambiental, Rede SENAI Agosto/2011

Interpretação e Auditoria Interna NBR ISO 14001:2004 - Gestão Ambiental, Holos Consultoria, Abril/2011

Química Verde, UEG 2007/02



INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ÁGUA EM CONDIÇÃO SUPERCRÍTICA: UMA TECNOLOGIA VERSÁTIL
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E PRODUÇÃO
DE HIDROGÊNIO**

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

GOIÂNIA - GO

MARÇO/2021