



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ISABELA RODRIGUES TEIXEIRA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DO
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL**

Goiânia/GO
2022



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 Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

ISABELA RODRIGUES TEIXEIRA

3. Título do trabalho

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL

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 12/01/2023, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Isabela Rodrigues Teixeira, Discente**, em 25/01/2023, às 16:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **3442911** e o código CRC **DF576283**.

ISABELA RODRIGUES TEIXEIRA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DO
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

Linha de pesquisa: Energias renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Laiane Alves de Andrade

Goiânia/GO
2022

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

Teixeira, Isabela Rodrigues
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DO
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL [manuscrito] / Isabela
Rodrigues Teixeira. - 2022.
xii, 60 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso; co-orientadora
Dra. Laiane Alves de Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Goiânia, 2022.

Bibliografia.

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

1. hidrogênio. 2. gás de síntese. 3. água supercrítica. 4. glicerol.
5. biodiesel. I. Alonso, Christian Gonçalves, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **51-A** da sessão da Defesa de Mestrado de **ISABELA RODRIGUES TEIXEIRA**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **21 (vinte e um) dias do mês de dezembro de 2022 (dois mil e vinte e dois)**, a partir das **08h00m**, via **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado intitulada "**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE BIODIESEL**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)**, com a participação da Coorientadora **Prof^ª. Dr^ª. Laiane Alves de Andrade** e dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza (UFG)**, **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)** e **Dr. Guilherme Botelho Meireles de Souza (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 Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** 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, aos 21 (vinte e um) dias do mês de dezembro de 2022 (dois mil e vinte e dois).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 08/02/2023, às 08:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Laiane Alves de Andrade, Usuário Externo**, em 08/02/2023, às 08:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 08/02/2023, às 08:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Leandro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 08/02/2023, às 09:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Botelho Meireles de Souza, Usuário Externo**, em 09/02/2023, às 09:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3513440** e o código CRC **27B42E31**.

Referência: Processo nº 23070.066231/2022-71

SEI nº 3513440

Dedico este trabalho aos meus pais e a cada um que está ou esteve ao meu lado diariamente contribuindo com seu incentivo pessoal.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Edileuza Rodrigues e Rafael Mario que sempre acreditaram no meu desenvolvimento pessoal e intelectual, dando todo o suporte necessário para caminhar em cada etapa da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, por além de repassar todo conhecimento necessário de forma aberta e com tratamento de igualdade profissional, ainda me incentivou a enfrentar os diversos desafios que surgiram nesses últimos anos, a chegar até aqui e a não desistir apesar das adversidades.

À minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Laiane Alves de Andrade, que teve papel fundamental na construção desse trabalho, dando suporte independente do tempo e horário, com paciência e muita dedicação.

À Prof.^a Dr.^a Fernanda Ferreira Freitas, por todo auxílio prestado sempre que necessário, além do incentivo nos momentos de dificuldade.

Aos meus companheiros de laboratório Isabela Milhomem e Lucas Clementino, pois sem eles este trabalho não seria possível, sempre me auxiliando, abdicando do seu tempo pessoal para estarem comigo ensinando e dando total suporte. Agradeço ainda ao Thiago Ribeiro e ao Júlio César, que também estiveram presentes sempre que necessário e me ensinaram muito. Todos além de ótimos profissionais se tornaram grandes amigos nessa jornada.

Ao laboratório de Pesquisa em Processos Renováveis e Catálise do Instituto de Química da UFG.

Aos laboratórios parceiros da Central de Análises do IQ/UFG, do Grupo de Materiais e Catálise do IFG na pessoa do Prof. Dr. Sérgio e da empresa Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda pela realização análises das amostras.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFG (PPGEQ) e ao Instituto de Química da UFG pela oportunidade. Também aos professores e técnicos que de alguma forma participaram direta e indiretamente.

A todos os meus amigos, ao meu irmão e ao meu parceiro de vida Gustavo Lucas, meu maior incentivador e melhor amigo.

À ciência, que nesses últimos anos de pandemia trouxe a esperança para que a vida retomasse seu curso natural e possibilitou a conclusão deste trabalho.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

(Paulo Freire)

RESUMO

A crescente demanda energética presenciada decorre da forma como os processos de produção se desenvolveram a partir de 1970 com a chamada nova revolução industrial. Essa alta demanda provocou uma escalada na produção de combustíveis, tendo sido suprida, desde então, sobretudo por combustíveis de origem fóssil. A utilização desse tipo de fonte energética resulta na emissão de compostos na atmosfera como o dióxido de carbono (CO_2) e outros gases que, se liberados em grandes quantidades, provocam desequilíbrios ambientais como o aquecimento global. Tal cenário revela a necessidade de uma transição energética. A transição gradual entre combustíveis a base de carbono para aqueles de baixa ou nenhuma emissão conteria uma provável crise energética. Estudos recentes indicam que o hidrogênio (H_2) apresenta grande potencial como uma das fontes capazes de complementar a alta demanda, sendo uma fonte de energia limpa e sustentável. Com isso, o tratamento de resíduos industriais visando a transformação em energia limpa tem sido bastante atrativo, pois além de gerar um subproduto de grande valor econômico, ainda reduz a problemática da disposição final. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a produção de H_2 a partir do efluente da indústria de biodiesel em meio contendo água em condições supercríticas em um reator a fluxo contínuo, verificando o efeito da variação da temperatura e da vazão de alimentação sobre a produção de H_2 e/ou gás de síntese, realizando planejamento estatístico com o intuito de otimizar a produção de H_2 por meio do Delineamento Composto Central (DCC). As variáveis independentes analisadas foram a Vazão de Alimentação (Q_a) e a Temperatura (T) com a temperatura variando entre 500 e 700 °C e a vazão de alimentação entre 10 e 25 mL/min. O H_2 representou maior percentual (fração molar) entre os gases gerados no processo, a melhor condição apontou 73,86% de H_2 , em relação aos demais gases, para temperatura de 700°C. Proporcionalmente, o segundo gás de maior geração foi o CO_2 , com maior percentual de 22,39% para temperatura de 529°C. O maior valor para vazão de gás foi de 5540,80 mL/min (T de 700°C e Q_a de 17,55 mL/min). A variável resposta estudada estatisticamente foi a Vazão média de gás (mL/min) em comparação com a Vazão de H_2 (mL/min). As análises indicaram um aumento expressivo da geração de H_2 e gaseificação da amostra com o aumento da temperatura, já a vazão de alimentação expressou menor influência em relação às faixas analisadas, mas demonstrou tendência de aumento na produção de H_2 para valores mais elevados de vazão de alimentação. Para verificar a eficiência do tratamento do efluente no meio supercrítico foi comparada a carga de Carbono Orgânico Total (COT) e outros parâmetros do efluente bruto com a redução destes pós-tratamento. A amostra de efluente bruto que

apresentava inicialmente uma carga de COT de 48250,0 mgC/L, após ser submetida ao tratamento via processo supercrítico, apresentou maior redução de COT de 82,62% para o teste 2, com uma Q_a de 12,25 mL/min e temperatura de 671°C, além de reduções significativas dos parâmetros analisados, em conformidade com a legislação ambiental nacional, mostrando que o processo tendo como matéria-prima o efluente industrial de biodiesel é eficiente não só para a produção de hidrogênio, como também para o seu tratamento. O uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o intuito de intensificar o tratamento para remoção de COT apresentou uma melhora na remoção da carga orgânica de 4,13%.

Palavras-chave: hidrogênio; gás de síntese; água supercrítica; glicerol; biodiesel.

ABSTRACT

The growing energy demand witnessed stems from the way industrial production processes developed from 1970 onwards with the so-called new industrial revolution. This high demand provoked an escalation in the production of fuels, having been supplied, since then, mainly by fossil fuels. The use of this type of energy source results in the emission of compounds into the atmosphere such as Carbon Dioxide (CO₂) and other gases that, if released in large quantities, cause environmental imbalances such as the global warming. Such a scenario reveals the need for an energy transition. The gradual transition from carbon-based fuels to low or no-emissions would contain a likely energy crisis. Recent studies indicate that hydrogen (H₂) has great potential as one of the sources capable of complementing the high demand, being a source of clean and sustainable energy. As a result, the treatment of industrial waste aimed at transforming it into clean energy has been quite attractive, since in addition to generating a by-product of great economic value, it also reduces the problem of final disposal. Thus, the present work aims to evaluate the production of H₂ from the effluent of the biodiesel industry in a medium containing water under supercritical conditions in a continuous flow reactor, verifying the effect of temperature and feed flow variation on the production of hydrogen and/or synthesis gas generated by the process, performing statistical planning in order to optimize the production of H₂ through the Central Composite Design (CCD). The independent variables analyzed were the Feed Flow (Qa) and the Temperature (T) with the temperature varying between 500 and 700 °C and the feed flow between 10 and 25 mL/min. Hydrogen represented the highest percentage among the gases generated in the process, the best condition indicated a percentage (molar fraction) for H₂ of 73.86%, for a temperature of 700°C. Proportionally, the second highest generation gas was CO₂, with the highest percentage of 22.39% for a temperature of 529°C. The highest value for gas flow was 5540.80 mL/min (T of 700°C and Qa of 17.55 mL/min). The response variable studied statistically was the average gas flow (mL/min) compared to the H₂ flow (mL/min). The analyses indicated a significant increase in the generation of H₂ and gasification of the sample with the increase in temperature, while the feed flow did expressed less influence in relation to the analyzed ranges, but showed a tendency to increase the production of H₂ for higher feed flow values. To verify the efficiency of the treatment of the effluent in the supercritical environment, the load of Total Organic Carbon (TOC) and other parameters of the raw effluent were compared with the reduction of these after-treatment. The raw effluent sample that initially had a TOC load of 48250.0 mgC/L, after being subjected to treatment via the supercritical process, showed a greater TOC reduction

of 82.62% for test 2, with a Q_a of 12.25 mL/min and temperature of 671°C, in addition to significant reductions in the analyzed parameters, in compliance with national environmental legislation, showing that the process using biodiesel industrial effluent as raw material is efficient for the production of hydrogen and also for its treatment. The use of a homogeneous catalyst based on hydrogen peroxide (H_2O_2) in order to intensify treatment for removal of TOC showed an improvement in the removal of the organic load of 4.13%.

Keywords: hydrogen; synthesis gas; supercritical water; glycerol; biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ponto crítico da água. Fonte: Okajima (2014).	11
Figura 2: Reação de fabricação de biodiesel. Fonte: Gutiérrez Ortiz et al. (2013).	16
Figura 3. Equação de conversão do hidrogênio e monóxido de carbono em hidrocarboneto e água.....	21
Figura 4. Esquema reacional. Fonte: Dias (2020).	27
Figura 5. Proporção molar de gases gerados para cada teste do planejamento.	34
Figura 6. Vazão média de gás por teste em ordem crescente.	37
Figura 7. Fração molar de gás e vazão média de gás por teste do planejamento.	37
Figura 8. Superfície resposta e curva de nível ajustadas ao comportamento da vazão média de gás e vazão de H ₂ em função da temperatura e vazão de alimentação.	41
Figura 9: Superfície resposta e curva de nível ajustadas ao comportamento da remoção de COT em função da temperatura e vazão de alimentação.	47
Figura 10. Tendência de estabilização com o aumento da VMG.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Avanços do uso do H ₂ como fonte de energia na última década.....	7
Tabela 2: Exemplos de métodos tradicionais de produção de H ₂	9
Tabela 3: Classificação processo de GASC.	13
Tabela 4: Níveis máximo, mínimo e central das variáveis independentes.....	28
Tabela 5: Valores decodificados gerados para testagem no PCC.	29
Tabela 6: Resultado da caracterização do efluente.....	32
Tabela 7: Dados experimentais para vazão média de gás em cada teste do planejamento.	36
Tabela 8: Dados experimentais para vazão média de gás e vazão de H ₂	38
Tabela 9: Coeficientes de regressão e níveis de significância para vazão média de gás.....	40
Tabela 10: Coeficientes de regressão e níveis de significância para vazão de H ₂	40
Tabela 11: Aumento da vazão de gás com o aumento da vazão de alimentação e da temperatura.	42
Tabela 12: Proporção de aumento da vazão de gás com o aumento da vazão de alimentação e da temperatura.	43
Tabela 13: Referencial teórico para vazão de gás a partir de metodologias comparativas.	44
Tabela 14: Percentual de redução de COT em ordem crescente por teste.	46
Tabela 15: Coeficientes de regressão e níveis de significância para RCOT.	46
Tabela 16: Caracterização do efluente após o tratamento via ASC.	48
Tabela 17: Ponto fora da faixa do planejamento para validação estatística.	49
Tabela 18: Resultados da validação do modelo e erro percentual entre valores teóricos e experimentais para ponto de T 650 °C e Qa 11,0 mL/min.....	50
Tabela 19: Resultados com uso de H ₂ O ₂ na melhor condição para Rem. COT.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

ASC - Água Supercrítica

COT - Carbono Orgânico Total

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de oxigênio

GASC - Gaseificação em Água Supercrítica

GEE - Gases de Efeito Estufa

OG - Óleos e Graxas (OG)

PCC - Planejamento Composto Central

PTX - Power to X

RCOT - Remoção de Carbono Orgânico Total

Qa - Vazão de Alimentação

VMG - vazão média de gás

VH₂ - Vazão de H₂

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	29
Equação 2	41
Equação 3	41
Equação 4	45
Equação 5	46

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE EQUAÇÕES	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 REVISÃO.....	6
2.1 APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO E SUAS VANTAGENS	6
2.2 MÉTODOS TRADICIONAIS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	9
2.3 ÁGUA SUPERCRÍTICA (ASC).....	10
2.3.1. Processo de Gaseificação em Água Supercrítica (GASC)	12
2.3.2. Fontes e matérias-primas para obtenção de H ₂ por GASC	13
2.4 BIORRESÍDUOS	15
2.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR GLICEROL	16
2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS E EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	17
2.7 HIDROGÊNIO VERDE NA CAPTURA DE CARBONO E HVO	18
2.8 REATOR TUBULAR DE FLUXO CONTÍNUO.....	19
2.9 FISCHER-TROPSCH	21
2.10 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE VIA GASC..	22
3 OBJETIVOS.....	24
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 AMOSTRA DE EFLUENTE	25
4.1.1. Caracterização da amostra de efluente	25
4.2 SISTEMA REACIONAL.....	26
4.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	27
4.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS GERADAS	30
4.5 USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H ₂ O ₂)	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	32

5.2	PROPORÇÃO DE GASES GERADOS	33
5.3	VAZÃO MÉDIA DE GÁS	35
5.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO DA PRODUÇÃO DE H ₂	38
5.4.1.	Análise estatística do efeito da Temperatura (T) e da Vazão de Alimentação (Qa) na Vazão Média de Gás (VMG) e Vazão de H ₂	39
5.5	TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL	45
5.5.1.	Tratamento pela redução de Carbono Orgânico Total (COT)	45
5.5.2.	Tratamento pela redução dos parâmetros iniciais	47
5.6	VALIDAÇÃO DO MODELO DE REGRESSÃO	49
5.7	USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H ₂ O ₂) PARA INTENSIFICAR A REMOÇÃO DE COT	51
6	CONCLUSÕES	52
6.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
6.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	54
7	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética presenciada decorre da forma como os processos de produção se desenvolveram a partir do ano de 1970 com a chamada nova revolução industrial. Essa alta demanda provocou uma súbita escalada na produção de combustíveis, tendo sido suprida, desde então, sobretudo por combustíveis de origem fóssil. Assim, a utilização desse tipo de fonte energética resulta na emissão de grandes quantidades de compostos poluentes na atmosfera como o dióxido de carbono (CO₂) (ADAMU et al., 2020).

O CO₂ é um dos gases que, se liberado sem restrição e em grandes quantidades, facilita reações que provocam a elevação da temperatura do sistema climático do planeta, o chamado aquecimento global. Tal efeito já provocou alterações significativas de escala global, como o aumento da temperatura média da superfície, as desregulações nos regimes de precipitação, o degelo das calotas polares e, conseqüentemente, a elevação do nível do mar (ZHAI; ZHOU; CHEN, 2018). Devido às perceptíveis alterações climáticas, tem sido discutida a importância da transição de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis para energias limpas, que diminuem a emissão de gases de efeito estufa.

Considerando as fontes atuais de suprimento da demanda energética, os combustíveis fósseis representam cerca de 82% do total, as fontes nucleares respondem por 4% e as energias renováveis apenas 14% (HYDROGEN COUNCIL, 2017). Entretanto, já se entende que a sociedade moderna tem enfrentado o declínio da indústria do petróleo, marcada pela elevação constante dos preços do produto, apresentando indícios de uma prognóstica crise energética (TANKSALE et al., 2007).

Tal cenário revela a necessidade iminente de modificação na estrutura comercial relacionada às atuais fontes de energia. A transição gradual entre combustíveis a base de carbono para aqueles de baixa ou nenhuma emissão conteria uma possível crise energética. Estudos recentes indicam que o hidrogênio (H₂) apresenta grande potencial como uma das fontes capazes de complementar a alta demanda, sendo este considerado uma fonte de energia limpa e sustentável (HYDROGEN COUNCIL, 2017).

Segundo Rodriguez Correa & Kruse (2018), para a obtenção do hidrogênio vários métodos são amplamente utilizados. Os mais tradicionais se baseiam em técnicas como reforma a vapor de água, eletrólise, pirólise, oxidação parcial, entre outras. No entanto, uma técnica crescente e versátil é a utilização da água supercrítica (ASC), que consiste na gaseificação

hidrotérmica de compostos em meio contendo água a temperatura e pressão acima do seu ponto crítico.

O processo de obtenção de hidrogênio por meio de água supercrítica, se comparado aos métodos tradicionais, é capaz de utilizar variadas fontes de matéria-prima, auto afirmando a sustentabilidade da técnica. Dentre as mais utilizadas estão as biomassas, os resíduos, o etanol, o metanol, o glicerol e o etileno glicol (ZHANG et al., 2019).

Desta forma, o tratamento de resíduos industriais visando a transformação em energia limpa tem sido bastante atrativo, pois além de gerar um subproduto de grande valor econômico, ainda reduz a problemática da disposição final (ZAHEDI et al., 2016). Não só efluentes e rejeitos industriais, que seriam inicialmente descartados após processos tradicionais de produção e consumo humano, mas os próprios resíduos orgânicos destinados a aterros sanitários de origem doméstica podem ser fontes energéticas para produção de biogás e outros produtos, trazendo grande retorno econômico e ambiental (DADA; MBOHWA, 2018).

Contudo, apesar da escalada na busca de novas vertentes energéticas para os biorresíduos e efluentes, muitos estudos ainda utilizam sistemas tradicionais. A aplicação do tratamento via supercrítico, na maioria dos trabalhos encontrados, faz uso do mecanismo reacional de bancada, ou à batelada; justamente por apresentar maior estabilização das condições de controle. Entretanto, esse sistema possui características que dificultam uma possível reprodução prática em escala ampliada ou em plantas industriais, como: necessidade de longos tempos de residência, baixo ajuste para condições de alta variação, dificuldade na manutenção do fluxo contínuo de entrada e saída de matéria-prima, entre outras (YUNAN et al., 2022).

Por outro lado, trabalhos que fazem uso de sistemas de fluxo contínuo apresentam aspectos que se adequam melhor a uma reprodução prática em escala industrial, permitindo maiores vazões de alimentação (por conseguinte, menores tempos de residência), maior aceitação de variabilidade das condições de controle da matéria-prima de entrada, além da vantagem na coleta constante do produto final, dentre outras. (DE BLASIO et al., 2016).

Existe também uma expressiva quantidade de estudos que utilizam a água supercrítica na gaseificação de glicerol, sendo este um subproduto excedente do processo de produção de biodiesel. Destaca-se o estudo de Zhu et al. (2019) que utilizaram a água supercrítica para produção de hidrogênio a partir da gaseificação de glicerol.

Como o glicerol é obtido de maneira residual, alguns trabalhos ressaltam o potencial energético desse subproduto aliado à solução sustentável aplicada, conforme expõe Rocha et al. (2021) na análise “Exergioambiental” (faz alusão a exergia, economia e sustentabilidade) de hidrogênio produzido por reforma a vapor de glicerol.

No entanto, apesar do grande número de estudos que utilizam o glicerol, subproduto do biodiesel, como matéria-prima na produção de hidrogênio e gás síntese, não são observados relatos na literatura que fazem referência ao uso do efluente proveniente da produção de biodiesel – este podendo conter o glicerol em elevada proporção na sua composição, mas também outras formas de matérias orgânicas e inorgânicas. Ademais, o efluente industrial é um resíduo que deve ser tratado e dado destinação ambientalmente adequada, o que intensifica a importância desse trabalho que propõe uma solução para tratamento e aproveitamento energético do efluente.

Sabendo-se da significativa quantidade de estudos que utilizam o glicerol do processo de produção de biodiesel para obtenção de hidrogênio, mas da escassez daqueles voltados ao uso do efluente gerado, entende-se que fazer do efluente matéria-prima na produção de H_2 possui muitas vantagens. Seria possível aproveitar um substrato descartado – ou onerado por meio do tratamento para disposição final adequada – como fonte no processo de gaseificação, o qual, além de promover o tratamento do efluente, ainda possibilita a geração de gases energéticos que podem gerar retorno econômico no próprio uso da empresa ou em sua comercialização.

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a produção de hidrogênio a partir do efluente da indústria de biodiesel em meio contendo água em condições supercríticas em um reator a fluxo contínuo, verificando, através de um delineamento estatístico, o efeito da variação de parâmetros como temperatura e vazão de alimentação sobre a produção de hidrogênio e gás de síntese, aliado ao tratamento do efluente promovido pelo processo.

2 REVISÃO

2.1 APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO E SUAS VANTAGENS

O processo de produção de hidrogênio possui diversas vantagens considerando-se a variedade de aplicações dadas ao produto final. Características básicas fazem do H₂ uma alternativa promissora de fonte energética, como: a sua alta capacidade energética; os compostos e subprodutos gerados na a utilização final do H₂ como combustível não geram emissão de poluentes agressivos ao meio ambiente ou ao ser humano. Possui também uma versatilidade de substratos na produção de hidrogênio, podendo ser de origem renovável ou mesmo de origem fóssil, demonstrando capacidade de atuação em um cenário de transição da matriz energética baseada em combustíveis fósseis para uma baseada em fontes renováveis. Ainda possui aplicações em variados ramos como indústrias alimentícias, petroquímicas, metalúrgicas, dentre outras (ZHANG et al., 2019).

Atualmente, 53% dos investimentos públicos globais são gastos com setores ligados à energia proveniente de combustíveis fósseis, enquanto apenas 35% estão ligados às fontes limpas de energia. Com isso, o hidrogênio desempenha um papel fundamental visando a “descarbonização” das fontes energéticas. Entretanto, fontes energéticas a base de hidrogênio demandam certa quantidade de matéria-prima renovável e aumento de eletrólitos. Potências mundiais como a China e os Estados Unidos têm aproveitado as vantagens que o uso do hidrogênio proveniente de fontes renováveis (ou hidrogênio verde) proporciona, e vêm investindo em novas tecnologias de produção, de forma que, atualmente, a China é o país com maior produção e distribuição de H₂ no mundo (WOMEN IN GREEN HYDROGEN, 2020).

Segundo Sorgulu & Dincer (2018), as desvantagens já causadas pelos combustíveis fósseis, até então, podem ser gradualmente remediadas com o uso de energias renováveis; fato que tem sido amplamente discutido nas mais variadas conferências sobre as mudanças climáticas mundiais. Desta forma, o H₂ apresenta-se como potencial precursor dessa nova fase energética global, suprimindo assim a atual demanda energética além de apresentar uma gama de aplicabilidades.

Diante disso, as principais nações dependentes de produções com fontes energéticas baseadas em petróleo têm instituído acordos comprometendo-se a reduzir emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE). Copenhague 2009 e Cancun em 2010 foram marcos que incentivaram quarenta e dois países desenvolvidos a reduzir suas emissões, já impulsionados pelo Protocolo

de Quioto de 1997. Esses mecanismos fizeram também com que entidades não estatais, chamadas de iniciativas transnacionais de governança climática, colaborassem com o setor privado para implantação de certificações a créditos de compensação de carbono e créditos florestais, como o “Gold Standard”, estimulando as tecnologias de energias renováveis e a eficiência energética (ROBERT STAVINS, 2014).

No mesmo cenário, o Acordo de Paris de 2015, trouxe um escopo de políticas e metas para contrapor os resultados de pesquisas atuais que indicam o aumento da temperatura média do planeta em 2°C, superior aos níveis pré-industriais, tentando limitar essa então escalada em um patamar de 1,5°C. Para isso, essa redução seria guiada pela baixa nas emissões de GEE e implantação de tecnologias de energia limpa e renováveis, conduzidas pelos últimos grandes avanços da ciência climática, aliados às evidências dos estudos do paleoclima na compreensão das simulações climáticas (GUANGZHOU et al, 2021).

A partir disso, a democratização de fontes de energia sustentáveis deixou o H₂ em maior destaque nas últimas décadas. Os principais usos do H₂ atualmente ainda têm sido voltados, em sua grande maioria, à aplicação como matéria-prima em indústrias. Estima-se que acima de 50% da produção presente de hidrogênio seja exclusivamente para a produção de fertilizantes a base de amônia – constituindo um padrão de aplicabilidade que supre a demanda da economia atual – estando as demais aplicações mais voltadas ao refinamento de combustíveis e biocombustíveis como o etanol e metanol (HYDROGEN COUNCIL, 2017). Entretanto, o hidrogênio visto como fonte de energia, e não somente como matéria-prima, tem crescido, conforme descreve a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Avanços do uso do H₂ como fonte de energia na última década.

Novas Demandas	Crescimento Quantitativo
Vendas de células combustível	30% (ao ano)
Unidades de células combustível existentes	60.000
Capacidade das células combustível	> 300 MW
Redução nos preços de células combustível	> 50%

Fonte: Hydrogen Council (2017).

Células de combustível baseadas em hidrogênio têm sido amplamente usadas como fontes de energia em processos produtivos. Uma aplicação direta apresentada por Nojavan et al. (2017), é o seu uso na indústria de veículos elétricos, partindo do princípio de armazenamento de energia, o hidrogênio é usado como fonte primária para a obtenção de eletricidade, reduzindo substancialmente os custos e aumentando a eficiência do ciclo produtivo. Ainda possui a vantagem de armazenamento em tanques, por ser mais leve, e ainda assim conter mais energia em comparação a uma bateria com as mesmas dimensões (SORGULU; DINCER, 2018).

Outra vantagem de aplicação do hidrogênio como combustível é a sua capacidade de fornecer certas quantias de energia reserva durante períodos de déficits, ou mesmo armazenar para, posteriormente, ser usado em outros setores, como transporte, indústrias ou residências, não havendo possibilidade de desperdício do excedente (BAILERA et al., 2016).

Todas essas vantagens descritas fundamentam um conceito recentemente denominado “Power to X” (PtX), que se baseia na ideia de converter a energia elétrica em outra fonte energética alternativa de mais fácil transporte, armazenagem e utilização. Além disso, propõe reintroduzir ao sistema, excessos gerados de fontes renováveis, como complementação das fontes energéticas. O PtX é uma demanda voltada para processos logisticamente mais vantajosos, uma vez que a energia elétrica produzida via fontes tradicionais é transportada através de cabamentos por extensões quilométricas e não possui uma armazenagem viável. Por outro lado, o PtX propõe armazenar uma fonte, ou a matéria-prima, de produção de H₂, metanol, amônia, dentro outros, sendo estes facilmente convertidos em eletricidade (M. HERMESMANNA, 2021).

Assim, substitui-se a armazenagem de energia elétrica por biomassas, biorresíduos, compostos químicos estáveis, etc.; que poderiam ser transformados em H₂, e este, posteriormente, em eletricidade. A possibilidade de se armazenar as fontes renováveis de produção de H₂ torna o sistema mais estável e seguro, e ainda é uma alternativa capaz de corrigir a sazonalidade em épocas de escassez das fontes tradicionais de produção de eletricidade, evitando grandes flutuações e mantendo um abastecimento contínuo (M. HERMESMANNA, 2021).

Segundo Decourt (2019), desde o final dos anos 2000 as soluções propostas por técnicas de “Power to X” têm ganhado espaço e visibilidade no campo eco-energético. A idealização do

PtX compreende duas fases. A primeira consiste em utilizar compostos simples, como carbono, água, ou outras fontes simples, para produção de hidrogênio ou gás síntese por processos como eletrólise ou gaseificação – fase denominada também como “Power to Hydrogen” (PtH). Já a segunda, se baseia em dar uso ao H₂ e outros gases produzidos, que podem ser utilizados diretamente como matéria-prima em processos industriais, como combustível em automóveis adaptados (substituindo combustíveis fósseis), ou na própria conversão em eletricidade – fase denominada como “Hydrogen to X” (HtX).

2.2 MÉTODOS TRADICIONAIS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os mecanismos capazes de produzir hidrogênio têm se desenvolvido continuamente, de maneira que, atualmente, são utilizados diversos processos que tornam o hidrogênio disponível para uso imediato. Processos como os termoquímicos geralmente utilizam-se do calor e reações químicas aplicadas a materiais orgânicos, combustíveis fósseis e biomassas para liberar o hidrogênio. A eletrólise, por meio de energia solar, faz a separação química em meio líquido da água em H₂ e O₂. Os processos biológicos também são amplamente usados, pois os microrganismos, como algas e bactérias, conseguem produzir hidrogênio por fermentação e outros processos biológicos (ENERGY, 2020). A Tabela 2 apresenta alguns dos métodos mais utilizados tratando-se de produção de hidrogênio.

Tabela 2: Exemplos de métodos tradicionais de produção de H₂.

Métodos	Exemplos
Processos Termoquímicos	Reforma do gás natural, gaseificação do carvão, gaseificação da biomassa, reforma do líquido derivado da biomassa, hidrogênio termoquímico solar
Processos Eletrolíticos	Utilizam eletricidade para dividir a água em hidrogênio e oxigênio
Processos Biológicos	Conversão de biomassa microbiana, fotobiológico

Fonte: ENERGY (2020).

São conhecidos ainda diversos processos eficientes na produção de hidrogênio, ou hidrogênio verde, que recebe essa terminologia quando as matérias-primas são de origem renovável. Os mais tradicionais baseiam-se em: reforma a vapor, pirólise, oxidação parcial (gaseificação) dentre outros processos que envolvem mecanismos mais complexos e de alto custo (RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018).

De acordo com Zhang et al. (2019), os mecanismos mais tradicionais de produção de H₂ atualmente difundidos encontram algumas barreiras produtivas. Tais barreiras estão relacionadas principalmente aos elevados custos de produção, à alta demanda por energia, ou mesmo às fontes limitadas de matéria-prima.

Um dos processos base mais amplamente discutido em relação à produção de H₂ é a eletrólise. O mecanismo tem encontrando espaço dentre os mais consagrados devido a sua capacidade de, a partir de células combustíveis, produzir hidrogênio em larga escala e ainda realizar a conversão do excesso de eletricidade em hidrogênio durante os períodos com energia excedente (HYDROGEN COUNCIL, 2017).

Conforme Casademont et al. (2020), a despeito dos métodos tradicionais, um processo emergente que tem contribuído com uma parcela considerável da produção atual de hidrogênio é o mecanismo que utiliza da água supercrítica para a liberação de hidrogênio, principalmente de matérias primas provenientes de fontes renováveis como as biomassas.

2.3 ÁGUA SUPERCRÍTICA (ASC)

Dos mecanismos de obtenção de hidrogênio, a gaseificação em água supercrítica, que se baseia na reforma termoquímica, apresenta-se como método bastante promissor em termos de eficiência e custo-benefício, se aliado às fontes ideais de matéria-prima de extração do H₂ ou gás síntese.

Para que a água atinja condições supercríticas deve alcançar a temperatura mínima de 374 °C e a pressão mínima de 22,1 Mpa (ponto crítico representado pela Figura 1). Ao se atingir tais condições, a água torna-se um fluido com características específicas, ideais para conduzem reações, como alta reatividade e difusividade, baixa viscosidade, pontes de hidrogênio e polaridade fracas. Além de possuir alta afinidade para H₂ e CO₂ na gaseificação de determinados compostos, ainda favorece reações de hidrólise, evita a formação de compostos nocivos como os óxidos de nitrogênio e de enxofre (FERREIRA-PINTO et al., 2019).

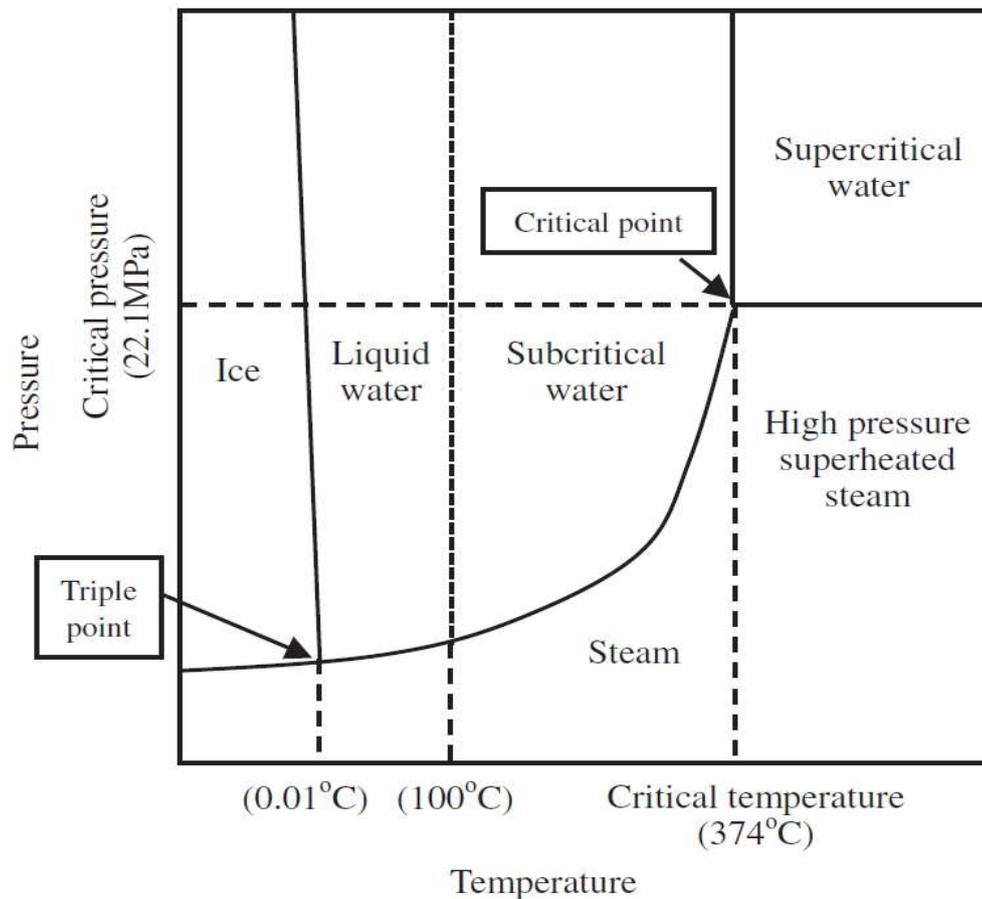


Figura 1. Ponto crítico da água. Fonte: Okajima (2014).

Outra característica da água supercrítica que favorece o seu uso em diversos processos é a capacidade de dissolver matéria orgânica e gerar produtos gasosos. Essa especificidade faz com que haja uma rápida recuperação homogênea de fases, facilitando conversão de compostos durante o processo de gaseificação em ASC. Como este processo se desenvolve de forma rápida e homogênea, também auxilia no transporte de fases, sendo uma das principais limitações em outros processos tradicionais de gaseificação (GUO; JIN, 2013) e (JIN et al., 2015).

O processo de produção de hidrogênio através da água supercrítica não é prejudicado pela variação dos níveis de umidade presente na matéria-prima utilizada. Dessa forma, processos tradicionais que exigem um controle de menor índice de água no composto, tornam-se menos eficientes, já que exigem certa demanda de energia em mecanismos de secagem preliminar (CHEN et al., 2010).

Ademais, o processo via água supercrítica apresenta produção de quantidades consideráveis de gás já nas temperaturas de início do estado supercrítico. Assim, combinadas aos demais fatores, as características da ASC fazem com que o H₂ seja facilmente produzido e

coletado, bem como os demais gases. Além disso, ainda reduz uma das principais dificuldades dos sistemas de produção de gases: a formação de coque e carvão durante a gaseificação da matéria-prima, que incrustam nas paredes do sistema e reduzem a eficiência do processo (PAIDA; KERSTEN; BRILMAN, 2019).

O mecanismo de ASC possui alta eficiência quando utilizadas matérias-primas orgânicas devido às suas propriedades físico-químicas. Dessa forma, compostos orgânicos provenientes de determinados processos industriais que, anteriormente, seriam descartados e onerados para dar destinação final adequada têm a alternativa de tornar-se matéria-prima na geração de gás de síntese e H_2 , garantindo um retorno econômico para o processo. Os biorresíduos são exemplos de fontes com essa eficiência para a utilização da água supercrítica na gaseificação, de forma que tal mecanismo garante uma alta geração de H_2 , proporcionando economia de energia em todo o ciclo do processo (CAO et al., 2018).

2.3.1. Processo de Gaseificação em Água Supercrítica (GASC)

Segundo Rodriguez Correa & Kruse (2018), durante o processo de gaseificação por ASC, quando compostos orgânicos entram em contato com a água em condições supercríticas, ocorre o deslocamento do equilíbrio da reação do gás, no sentido de formação do hidrogênio, em decorrência da grande quantidade de água, fazendo com que a água seja também um reagente, não somente um meio de reação. Com isso, embora sejam necessárias altas pressões para que as reações ocorram, a GASC não necessita de temperaturas tão elevadas, se comparada a processos que ocorrem à seco; podendo ser classificadas conforme a faixa de temperatura das reações, como apresentado na Tabela 3.

Segundo Zhang et al. (2019), para a produção de hidrogênio por meio da GASC, a gaseificação pode ser afetada por influências como: as características físicas e químicas da biomassa utilizada, o tempo de espacial no reator, a temperatura, a concentração da biomassa, o uso de catalisadores, a pressão no reator, etc. Além disso, como a reação de gaseificação é definida, na maioria dos casos, como endotérmica, temperaturas mais altas tendem a favorecer a produção de H_2 e de outros gases como o CO_2 .

Tabela 3: Classificação processo de GASC.

Classificação	Temperatura	Formações	Características
Reforma de fase aquosa	215 – 265 °C	H ₂ e CO ₂	Termodinamicamente possibilitam obter hidrogênio a uma baixa concentração de matéria-prima como metanol, glicose, glicerol, sorbitol, e glicol, sob condições subcríticas (em torno de 1%)
Gaseificação próxima ao ponto crítico	350 – 400 °C	CH ₄	Objetiva-se altas taxas de conversão de carbono em metano pela gaseificação quase crítica de biomassas
Gaseificação em água supercrítica	> 374 °C	H ₂ e CO ₂	Alcança altas taxas de conversão dos compostos, mas dependente de fatores externos como o reator, a matéria-prima, o catalisador (se usado). Para obtenção principalmente de H ₂ e CO ₂ , temperaturas superiores a 500 °C são aplicadas

Fonte: Rodriguez Correa & Kruse (2018).

2.3.2. Fontes e matérias-primas para obtenção de H₂ por GASC

De acordo com Casademont et al. (2020), existem diversos compostos-base capazes de gerar grandes quantias em volume de hidrogênio, ou de gás de síntese, no processo de gaseificação em água supercrítica. A versatilidade do mecanismo que utiliza a ASC permite que matérias-primas sejam utilizadas em qualquer grau de umidade; havendo um ganho

energético na dispensa de processos de desidratação e secagem dos compostos utilizados. Dessa forma, a GASC possibilita o emprego de profusas fontes, como o caso das biomassas.

Conforme exposto por Elliott (2008), diversas fontes podem ser acrescidas, ou combinadas para produção de gases de interesse energético, dentre elas, as biomassas são as que apresentam resultados mais vantajosos na relação custo-benefício. Das matérias-primas mais recorrentes no processo de GASC, segundo Zhang et al. (2019) e Guo et al. (2012) estão principalmente as baseadas em carvão, glicerol, licor negro, indol, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, furfural, madeira, celulose, carvão, glicose, etc.

Estudos, como evidenciado por Tanksale et al. (2007), destacam alguns compostos responsáveis por grande parte da atual demanda de geração de H₂ por reforma em fase gasosa; sendo principalmente o metanol, o etilenoglicol e o etanol. Entretanto, o uso dessas fontes como matéria-prima para geração de H₂ encontra como barreira as destinações tradicionais dadas a esses compostos – mais economicamente viáveis – de forma que usualmente já são processados com destinos específicos que não a geração de hidrogênio.

A grande maioria dos processos desenvolvidos atualmente tem desempenhado esforços em garantir um mecanismo com maior sustentabilidade em todo o seu ciclo. Com isso, os meios de produção buscam por fontes que, além de serem renováveis, ainda possuam mínima emissão de gases nocivos e de efeito estufa (HUANG et al., 2017). Assim, passam a ser inseridas no processo de reforma em fase líquida matérias-primas orgânicas, ricas em compostos que impulsionam a gaseificação, como é o caso dos açúcares provenientes de glicose, sacarose, frutose, sorbitol, bagaço de cana, etc. (RAHEEM et al., 2019).

Outra vertente aplicada na gaseificação em água supercrítica, buscando sustentabilidade e baixo custo operacional, é a utilização de resíduos alimentares; os quais, além de serem descartados em grandes quantidades diariamente, ainda são geradores de aproximadamente 20 milhões de toneladas de emissões de Gases de Efeito Estufa – GEE anualmente. Devido à alta carga de matéria orgânica nesse tipo de fonte, essa acaba sendo considerada uma opção razoável a ser utilizada em processos de oxidação ou gaseificação em água supercrítica para produção de hidrogênio e demais gases energéticos (NANDA et al., 2015).

2.4 BIORRESÍDUOS

Devido à afinidade do processo de reforma em fase líquida da água supercrítica com compostos de origem orgânica, os biorresíduos são considerados ótimas fontes de geração de gases energéticos, devido ao alto percentual de matéria orgânica em sua composição. Segundo Cao et al. (2018), há uma gama de resíduos que já puderam ser gaseificados no processo por água supercrítica, como os resíduos orgânicos industriais, lodo de esgoto, esterco, licor negro, etc.; apresentando boa resposta em termos de geração de gases, proporcional à matéria-prima acrescida em peso.

Alguns dos principais ganhos observados ao utilizar fontes como os biorresíduos no processo de GASC estão relacionados à economia energética e ao retorno financeiro. Materiais que anteriormente seriam descartados e requereriam um mecanismo dispendioso, o qual objetivaria apenas o tratamento do resíduo para posterior destinação ambientalmente correta, passam a ser utilizados para a geração de gases de interesse econômico. Assim, no processo de reforma em fase líquida, além de ocorrer o tratamento do biorresíduo (convertido em compostos sem danos ao meio ambiente de forma controlada), o processo ainda é capaz de gerar gases energéticos, os quais podem ser utilizados internamente na queima e geração de energia, ou armazenados e vendidos, promovendo grande retorno econômico ao final do ciclo (ZHANG et al., 2019).

Alguns biorresíduos estudados atualmente para geração de hidrogênio e dióxido de carbono são resíduos de óleo de cozinha usado, resíduos de óleos de fontes vegetais e animais e os resíduos de biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais). Os processos usados para a conversão de tais compostos em materiais de interesse, como o gás de síntese, podem ser termoquímicos, incluindo a gaseificação, a pirólise e a liquefação. Há também os processos bioquímicos, em sua maioria compostos pela fermentação ou pela hidrólise enzimática (NANDA et al., 2016).

Os resíduos bio-orgânicos submetidos ao processo via GASC podem ser utilizados tanto na produção de hidrogênio e metano, como na produção de combustíveis líquidos, sólidos e de carvão vegetal. Além das biomassas, compostos como resíduos plásticos podem ser adicionados ao processo. Desta forma, a utilização dessas fontes alternativas possibilita reduzir a duração das reações, aumentar a geração do produto final, e ainda diminuir a formação de subprodutos indesejáveis, como carvão e coque (OKAJIMA; SAKO, 2014).

2.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR GLICEROL

Paralelo ao crescimento das fontes de energia renováveis, está o avanço da produção de biocombustíveis, como é o caso do biodiesel, proveniente de fontes vegetais. O aumento da fabricação do biodiesel acarreta também no acréscimo do principal subproduto gerado durante o processo, o glicerol bruto. Esse aumento na produção de glicerol, faz com que o composto seja abundante e de baixo custo no mercado, tornando-o uma alternativa de interesse na GASC (GALERA; GUTIÉRREZ ORTIZ, 2015).

O processo tradicional de produção de biodiesel, através da transesterificação, é responsável pela geração de um excedente de glicerol em sua forma bruta, conforme mostrado na Figura 2. Mesmo o glicerol sendo o mais abundante, os subprodutos também derivados da transesterificação podem ser metanol, ésteres metílicos, álcalis e água. Dessa forma, devido ao glicerol ser um composto orgânico proveniente da produção de biodiesel, se enquadra como um biorresíduo, que por suas características é uma ótima fonte para a gaseificação na produção de H₂ (GUTIÉRREZ ORTIZ et al., 2013).

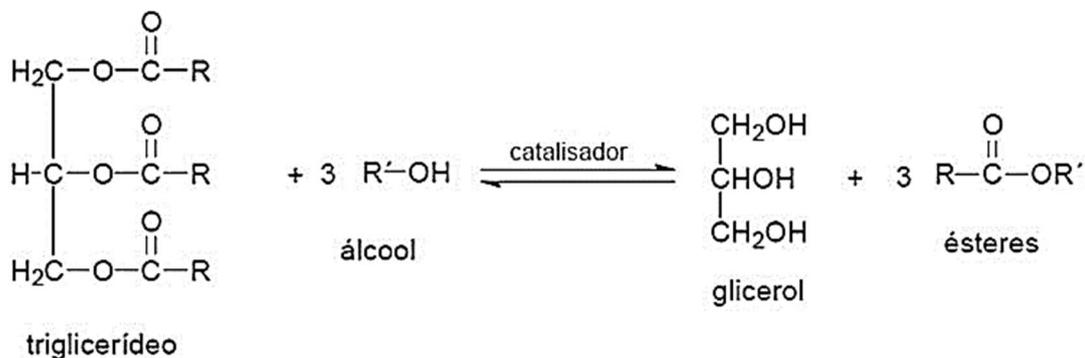


Figura 2: Reação de fabricação de biodiesel. Fonte: Gutiérrez Ortiz et al. (2013).

O glicerol é considerado um poliálcool, atualmente muito utilizado nas indústrias de cosméticos e alimentícias. Segundo May et al. (2010), o glicerol extraído do processo de produção de biodiesel não possui uma pureza adequada para sua utilização comercial citada, dependendo de mecanismos de refino, os quais inviabilizariam a produção. Com isso, soluções que contenham glicerol a uma alta concentração são boas opções tratando-se de possíveis fins energéticos.

De acordo com Rodrigues et al. (2020), no decorrer do processo de produção de biodiesel, do total gerado de biodiesel extrai-se 10% de glicerol bruto. No Brasil, boa parte desse excedente produzido de glicerol é descartado – aproximadamente 15 milhões de toneladas – sendo reutilizados apenas um percentual referente a 3% do total. Com isso, surge a necessidade de reaproveitamento desse subproduto, entretanto, ainda esbarra em quesitos como estrutura física e tecnologia que viabilizem a reutilização do subproduto para demais fins como os energéticos.

2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS E EFLUENTES INDUSTRIAIS

A alta demanda para atender o suprimento “commodities” excedentes tem provocado a ampliação dos meios de produção. Com isso, a quantidade de resíduos e efluentes industriais vêm aumentando substancialmente. Os efluentes industriais gerados nas diversas linhas de produção sempre foram considerados uma problemática do ponto de vista ambiental, devido à dificuldade de tratamento dos compostos químicos. Resíduos, principalmente inorgânicos, presentes nos efluentes industriais, possuem resistência aos processos tradicionais de tratamento, não capazes de remover com eficiência compostos tais como metais dissolvidos, corantes, hidrocarbonetos aromáticos, etc., sendo necessário o uso de tratamentos não convencionais, ou combinação de mais de um tipo (BEHERA et al., 2021).

Com isso, o tratamento de efluentes industriais a partir da gaseificação supercrítica tem sido objeto de estudo. Segundo Abeln et al. (2001), submeter efluentes industriais ao processo supercrítico pode promover um tratamento capaz de realizar a completa destruição de materiais orgânicos tóxicos, e a transformação de inorgânicos com um alto rendimento em termos de produção de gás. Além disso, ao final da maioria dos processos os resíduos gerados são basicamente CO₂ e água, sem a presença de óxidos nitrogenados e redução de heteroátomos.

A necessidade de aplicação de um tratamento adequado a efluentes industriais reflete nas consequências a longo prazo que o tratamento simples pode causar ao meio ambiente. O lançamento de efluente industrial no corpo hídrico é capaz de promover alterações físicas na água como a modificação da densidade, da temperatura e da viscosidade, acarretando na redução da concentração de oxigênio, entre outros prejuízos que provocam desregulações na biota local (ZAHEDI et al., 2016).

2.7 HIDROGÊNIO VERDE NA CAPTURA DE CARBONO E HVO

Processos que tenham como objetivo a produção sustentável de hidrogênio, ou que o forneçam como subproduto, têm sido visados pelo mercado industrial na última década. Isso porque o chamado “hidrogênio verde” produzido por matérias-primas sustentáveis são alternativas para a captura e armazenamento de carbono (CAC), principalmente onde produtos à base de carbono são de difícil substituição (NURDIAWATI; URBAN, 2022).

Ao se produzir hidrogênio de fontes renováveis as quais contemplem biomassas ou biorresíduos, a cadeia de carbono é fechada, gerando por vezes um saldo negativo no abatimento de carbono, sendo importante na CAC. Se associadas a produção de bio-hidrogênio (produzido por biomassas), com a CAC é possível alcançar produções de CO₂ negativas, quesito atrativo para muitas empresas que não conseguem abater seus níveis de emissão e precisam adequar às legislações ambientais (ROSA; MAZZOTTI, 2022).

Com isso, surgem diversas alternativas que passam a valorizar a produção de hidrogênio em larga escala, já se falando em economia verde. Tais mecanismos visam um mercado capaz de realizar o retorno financeiro do abatimento de carbono por meio da produção de hidrogênio verde ou bio-hidrogênio, além da possibilidade de armazenagem para abatimentos futuros (HENRY et al., 2022).

Uma forma de abatimento que tem ganhado força é o uso do hidrogênio no tratamento de Óleo Vegetal Hidrotratado (HVO). Esse composto é um combustível líquido vegetal proveniente de óleos vegetais, animais e reutilizáveis compondo uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, que pode ser acrescido a combustíveis como o diesel para torná-lo mais barato e mais sustentável. Para isso, o hidrogênio é usado em uma reação química de transformação dos átomos de oxigênio e quebra de ligações bivalentes, o que gera a descarbonilação, e descarboxilação por hidro-desoxigenação (SUAREZ-BERTOIA et al., 2019).

Esse processo de hidrotratamento tem valorizado ainda mais a produção de hidrogênio, já que este requer grandes quantidades de H₂ para promover o tratamento adequado pré-mistura. A fonte mais buscada dessa indústria tem sido a reforma a vapor de hidrocarbonetos. No entanto, esbarram no custo-benefício do processo já que utilizam matérias-primas muitas vezes já processadas, o que abre espaço para processos provenientes de biomassas e biorresíduos (LORENZI et al., 2019).

2.8 REATOR TUBULAR DE FLUXO CONTÍNUO

Reatores tubulares de fluxo contínuo possuem muitas vantagens quando usados no processo de gaseificação em água supercrítica, pois seu mecanismo é semelhante ao dos processos industriais padrões, sendo mais viável a concepção de esquemas que possam ter suas escalas ampliadas. Ademais, seu funcionamento permite a coleta constante de amostras a um estado estacionário de temperatura, pressão e vazão; essa coleta constante faz também com que os erros sejam reduzidos. Como sua estrutura possibilita um aquecimento inicial, logo na fase de alimentação, é possível alcançar condições supercríticas mais rapidamente, e assim, são reduzidos os tempos de residência (CASADEMONT et al., 2020).

As características básicas da água supercrítica, além de fazerem do fluido um ótimo solvente para compostos orgânicos e gases, fazem com que ela apresente propriedades que promovem uma gaseificação homogênea a um curto tempo de residência, proporcionando alto rendimento (GUO et al., 2012). Entretanto, na GASC, ao se utilizar biomassas como matéria-prima, ocorre a precipitação de sais inorgânicos existentes naturalmente nos compostos. Neste caso, existe a possibilidade de obstruções, tratando-se de reatores tubulares a fluxo contínuo, devido a sua estrutura física e forma de funcionamento (CASADEMONT et al., 2020).

Dessa forma, as principais limitações ligadas aos reatores tubulares de fluxo contínuo estão relacionadas à formação de subprodutos da oxidação da matéria orgânica, como cinzas e carvão. Tais tipos de formação podem ser reduzidos ou evitados alterando algumas propriedades do processo, como a concentração da biomassa utilizada, a temperatura, ou a vazão de alimentação (ZHAO; LU, 2018).

Apesar da agilidade na obtenção dos resultados e das vantagens, os reatores tubulares a fluxo contínuo ainda são pouco utilizados se comparado ao uso dos reatores de bancada. Dos estudos presentes sobre a gaseificação de biomassas com o uso do mecanismo de água supercrítica, a grande maioria utiliza reatores à batelada (reatores de autoclave). O alto uso desse tipo de sistema deve-se tanto pelo fato de serem mais populares e comercialmente disponíveis no mercado, quanto por ser um sistema de controle mais simplificado, proporcionando a execução de testes em escala de bancada. (ADAR; INCE; BILGILI, 2020).

Além disso, os reatores de bancada possuem menor flexibilidade em casos de alterações do sistema, fator que dificulta sua reprodução prática em plantas industriais, por exemplo. Ainda, os reatores à batelada demandam altos períodos de contato, ou seja, um alto tempo de

residência, ou tempo espacial, o que requer gastos elevados de energia para a manutenção do processo. Ainda, por existirem as limitações em possíveis variações no regime de alimentação e por demandam longos tempos de residência, acabam gerando maior gasto energético e econômico (YUNAN et al., 2022).

É possível identificar o exposto em trabalhos como o de Yunan Chen et al. (2022), que analisaram a produção de hidrogênio por gaseificação de lodo de esgoto (biorresíduo) em água supercrítica com reator à batelada, obtendo o maior resultado de gaseificação em um tempo de residência de 30 minutos. Também, Huang et al. (2017) estudaram a produção de H₂ em um reator à batelada por gaseificação supercrítica a partir de glicose fixando o tempo de residência e obtendo resultados apenas após decorridos 30 minutos para cada condição analisada. Na mesma linha de atuação, Gutiérrez Ortiz et al. (2013) abordaram sobre a otimização da produção de energia e hidrogênio em um reator de bancada a partir do glicerol por reforma supercrítica de água, variando as condições de controle e coletando resultados a cada hora.

Por outro lado, os reatores a fluxo contínuo possibilitam o constante ajuste de variáveis no sistema, gerando maior flexibilidade no controle das reações presentes; o que reduz o tempo de operação. De Blasio et al. (2016) analisaram a gaseificação supercrítica de licor negro realizada em reatores tubulares de fluxo contínuo, o tempo de residência utilizado foi de 5,3 minutos para o melhor resultado obtido. Outro exemplo que demonstra a capacidade de se obter bons resultados com pequenos tempos de residência é o estudo de Casademont et al. (2020) sobre a produção de hidrogênio por gaseificação supercrítica de biomassas com uso de altas temperaturas e curtos tempos de residência em um reator a fluxo contínuo, o qual obtiveram a maior produção com apenas 24,5 segundos. Tais trabalhos demonstram maior versatilidade de reatores a fluxo contínuo pela rapidez em se obter resultados com uma alimentação constante.

Outro benefício do sistema contínuo, se comparado a sistemas de autoclave (à batelada), é o aproveitamento da própria estrutura tubular do reator na rápida conversão de compostos (PINKARD et al., 2018). Além disso, seu “layout” tubular facilita a adição de camadas de catalisadores sólidos no interior do reator, chamadas de “leito fluidizado”, podendo aumentar o desempenho da produção de gases e inibir a formação de carvão e coque em alguns casos (RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018).

2.9 FISCHER-TROPSCH

Uma forma de medição da eficiência do sistema é por meio do cálculo da razão de Fischer-Tropsch, podendo ser calculada pela relação H_2/CO . A aferição dessa razão surge através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), entendida como um processo catalítico capaz de converter gás de síntese em hidrocarbonetos. O controle da SFT auxilia no balanceamento dos processos para torná-los mais eficientes no quesito energético e renováveis quanto às matérias-primas utilizadas (STANKE; KAMPARS, 2022).

O hidrogênio e o monóxido de carbono são considerados gases de síntese. Dessa forma, misturas que apresentam a formação de H_2 e CO são capazes de serem convertidas em hidrocarbonetos líquidos e água, conforme apresentado na reação da Figura 3 (KHODAKOV, 2009).

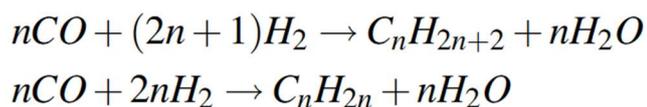


Figura 3. Equação de conversão do hidrogênio e monóxido de carbono em hidrocarboneto e água

A relação ideal H_2/CO é de 2:1, valores acima de 2,0 para a razão de Fischer-Tropsch indicam um excesso de hidrogênio na formação dos subprodutos e necessidade de inserção de CO ao sistema. No entanto, do ponto de vista de produção de hidrogênio para fins energéticos esse excesso é benéfico, embora não favoreça a eficiência em processos de produção de combustíveis sintéticos (OKONYE et al., 2023).

A SFT trabalha por meio da polimerização de gás de síntese para uma ampliação em escala industrial utilizando matérias-primas como carvão, plantas e gás natural e biomassas. Nesse sentido, a razão H_2/CO abaixo de 1,0 não se torna favorável pois aumenta a presença de subprodutos como carvão e coque. Para isso podem ser utilizados catalisadores capazes de aumentar a relação H_2/CO de preferência para 2,0, adicionando H_2 ao processo (PANDEY et al., 2022). Ainda, segundo Liu et al., (2019), compostos com teores mais elevados de biomassa aumentam o rendimento de hidrogênio e, conseqüentemente, a razão H_2/CO , que apesar de extrapolar a demanda da síntese de Fischer-Tropsch acima de 2,0, ainda possuem efeitos sinérgicos favoráveis tendo em vista novas tecnologias a base de hidrogênio.

2.10 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE VIA GASC

Alguns compostos químicos possuem como princípio o aumento da velocidade das reações químicas em seu meio. Com isso, muitos estudos voltados para o processo de gaseificação em água supercrítica, buscam soluções que proporcionem intensificação da produção de gases, principalmente baseados em biomassas como fonte de alimentação. Segundo Huang et al. (2017), certos produtos agem como espécie de catalisadores na GASC, sendo capazes de melhorar a gaseificação com alta eficiência, aumentando a afinidade para gases como o hidrogênio já nas temperaturas mais baixas. Alguns exemplos são os catalisadores homogêneos (mistura dos compostos catalíticos sem separação de fase, agregados à matéria-prima para promover o deslocamento da reação e melhorar o rendimento de gases), os mais usados se baseiam em NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH.

Outro composto bastante utilizado não só para intensificação da gaseificação, mas também para oxidação de subprodutos poluentes no tratamento de efluentes é o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Zahedi et al. (2016) utilizaram o peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluente industrial de uma petroquímica. Com uma solução a 30% de H₂O₂, obtiveram uma eficiência global no tratamento de contaminantes de 79%. Verificou-se com isso de que o peróxido de hidrogênio mostrou melhoria na gaseificação, mas também boa capacidade na redução de cloretos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas residuárias.

Métodos de gaseificação de biomassas possuem uma eficiência significativa quando associados a meios oxidantes. Isso corre devido a capacidade que aceleradores de reações têm em sintetizar diferentes tipos de compostos e gerar maior produção de gases específicos. Dessa forma, a biomassa aliada a esses produtos favorece o deslocamento das reações, facilitando a produção de gases de interesse. Byrd et al. (2008), objetivando a gaseificação do glicerol, relatam que sem a adição de aceleradores de reação, ou catalisadores, só foi possível gaseificar completamente uma mistura que estivesse a uma concentração de biomassa muito diluída na alimentação do sistema.

Dessa forma, o peróxido de hidrogênio tem sido associado ao processo de GASC com o intuito de aumentar a gaseificação já em temperaturas mais baixas do estado supercrítico, melhorando a eficiência energética, uma vez que reduz o consumo de calor no sistema. Entretanto, ainda são observadas barreiras em seu uso, pois a adição de um composto químico

a mais em fase líquida pode aumentar os índices de materiais poluentes caso não haja gaseificação completa. Além disso, a concentração ideal deve ser estudada para que o custo-benefício seja compensatório em relação ao ganho energético (ZHU et al., 2019).

3 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar a produção de hidrogênio a partir de efluente da indústria de biodiesel em meio contendo água em condições supercríticas. Para isso, propõe-se a consecução dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência dos parâmetros temperatura e vazão de alimentação na produção final de gases gerados através do Delineamento e do Planejamento Composto Central;
- Realizar análise estatística das condições que proporcionem maior produção de H₂;
- Caracterizar os produtos líquidos e gasosos gerados;
- Analisar a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) e demais parâmetros para fins de tratamento do efluente aliado a produção de H₂;
- Avaliar o uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) de forma a intensificar a remoção de COT e o tratamento do efluente

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRA DE EFLUENTE

Os testes realizados foram conduzidos utilizando amostras de efluentes coletadas em uma indústria produtora de biodiesel localizada no Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA). O biodiesel é produzido na unidade a partir de sementes oleaginosas; neste caso, a matéria-prima principal que a indústria utiliza para produzir o biodiesel é o óleo de soja, extraído pelo mecanismo de esmagamento associado ao mecanismo de extração por solventes.

O processo produtivo do biodiesel em si demanda pequenas quantidades de água, por outro lado, exige-se uma quantia expressiva para os subprocessos de apoio na produção de biodiesel. Com isso, é gerado o efluente proveniente desses subprocessos, sendo esse o efluente coletado como matéria-prima para o estudo em questão.

Foram coletadas amostras de efluente por amostragem simples em um tanque de pré-equalização, sendo a mistura usada como fonte no processo de gaseificação em água supercrítica. Os testes foram realizados em um reator tubular de fluxo contínuo. Por meio da testagem do efluente a tubo vazio foram definidos os parâmetros iniciais, os quais foram otimizados através do delineamento estatístico com o intuito de se obter o ponto ótimo de temperatura e vazão que proporcionem a maior produção de hidrogênio e gás síntese. Objetivava-se a melhoria do processo, possibilitando a ampliação da produção de hidrogênio em larga escala.

4.1.1. Caracterização da amostra de efluente

O efluente bruto coletado foi inicialmente analisado para compreensão de sua composição físico-química básica. Foram analisados os parâmetros: compostos nitrogenados, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Óleos e Graxas (OG), sulfatos, amoniacais, surfactantes, fósforo e metais.

A aferição dos metais foi feita a partir do método de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, Perkin Elmer modelo 7300 DV). Os compostos nitrogenados (nitrito e nitrato) foram aferidos por meio de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS (PerkinElmer, modelo 365). As análises de DBO e de DQO foram realizadas em uma incubadora através de um oxímetro óptico fixado em um

medidor multiparâmetros (Hach, modelo HQ40D). Já o parâmetro de óleos e graxas foi determinado por meio de um extrator modelo Soxhlet.

Ainda foi analisado para o efluente bruto o Carbono Orgânico Total (COT), o equipamento utilizado foi o TOC-L modelo CSH/CSN Shimadzu. Esta análise, após comparação com o efluente submetido ao tratamento via água supercrítica, possibilita verificar a eficiência de remoção de carbono orgânico no efluente, e com isso a eficácia do tratamento.

4.2 SISTEMA REACIONAL

O processo de gaseificação do efluente foi realizado em um reator tubular de fluxo contínuo, formado por um tubo de liga de Inconel VRC-625 de 30 cm de comprimento e 1 cm diâmetro interno (módulo 3 da Figura 4).

O esquema a seguir descreve os módulos que a amostra percorre no decorrer do processo. Inicialmente a amostra de efluente, acondicionada em um recipiente, é bombeada para o sistema através de uma bomba isocrática de alta pressão (Agilent Technologies 1260). Em seguida, é pré-aquecida em um forno bipartido, o qual garante que a amostra, ao adentrar no reator, inicie o processo de reação nas condições supercríticas ($T > 374\text{ °C}$ e $P > 22,1\text{ Mpa}$). A amostra fluida segue então para o reator, onde ocorre o processo de gaseificação supercrítica, havendo a quebra e dissolução da matéria orgânica.

O reator é instalado em um forno bipartido que garante a estabilidade das temperaturas de trabalho. Posteriormente a amostra passa por um resfriamento em sistema serpentinado, de aço inox 316 (por banho termostatizado – Cole-Parmaer Polystar) à temperatura de 6 °C .

A amostra passa então por uma válvula de ajuste fino de pressão (*back pressure*), ou válvula reguladora de pressão (módulo 7), a qual controla a pressão de todo o mecanismo desde a entrada no bombeamento. Logo em seguida o fluxo é direcionado a um separador de fases, fabricado em aço inoxidável 316 e refrigerado por um banho termostatizado (usado também no condensador). Dessa forma, as fases líquida e gasosa do produto da reação são separadas e coletadas, respectivamente, em frascos de vidro identificados (direcionados para a refrigeração) e ampolas de vidro específica para gases, para posterior análise dos produtos coletados.

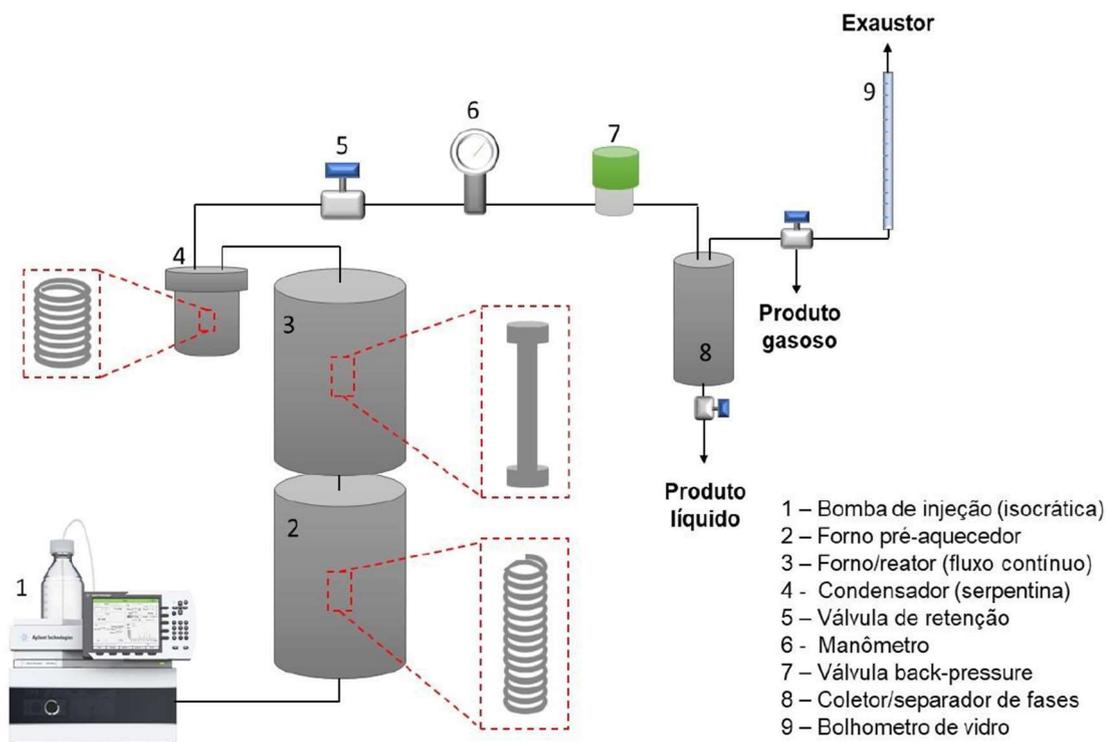


Figura 4. Esquema reacional. Fonte: Dias (2020).

4.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

De forma a otimizar a quantidade de testes realizados e obter os resultados propostos, em relação ao efeito das interações entre vazão de alimentação e temperatura sobre a produção de H_2 e gás síntese, foi utilizada a análise estatística baseada no Planejamento Composto Central (PCC), aliada ao Método de Superfície Resposta (MSR) do software “Statistica”.

Utiliza-se o PCC em casos que se requer a curvatura de um plano. Com ele é possível verificar quando existem termos quadráticos em um modelo de regressão. Para isso, é necessário especificar dois tipos diferentes de parâmetros: um que dê a distância a partir do centro do planejamento, ou pontos axiais; e outro que dê a quantidade de pontos centrais, chamado de ortogonal ou rotacional (SHAO; SUN; YING, 2008).

Segundo Rade et al. (2018), o PCC é baseado em uma técnica de análise canônica com o objetivo de determinar as possíveis correlações de um grupo de variáveis resposta. A análise é estratificada de forma que a função resposta possa ser descrita por novas variáveis, possibilitando a formação de uma superfície de contorno, em que os eixos principais representam as próprias variáveis resposta.

Esse tipo de planejamento estatístico é uma vertente dos planejamentos fatoriais, que envolvem combinações entre níveis de dois ou mais fatores, porém aumentados seus pontos axiais e centrais. Tem como intuito fornecer informações úteis sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores, além de avaliar a reprodutibilidade do processo, os quais permitem a estimação de parâmetros de uma superfície de 2ª ordem (JU et al., 2010).

Realizar o planejamento de experimentos é uma forma de obter uma metodologia estatística objetivando uma comparação entre a influência de diversas condições para com um fenômeno estudado. Além de possibilitar a análise do efeito de um conjunto de fatores em uma variável resposta, também chamada variável dependente, que se tenha interesse, para gerar uma maior precisão e otimização do número de ensaios que seja possível aplicar.

Dessa forma, os parâmetros especificados para otimização através do PCC foram: vazão de alimentação e temperatura; por serem considerados, pela literatura, os fatores que mais influenciam no aumento da gaseificação. Com isso, foram fixados os pontos de máxima e mínima vazões de alimentação e temperaturas, sendo seus pontos centrais a média dos extremos, conforme Tabela 4.

Tabela 4: Níveis máximo, mínimo e central das variáveis independentes.

Variáveis independentes	Unidades	Níveis		
		-1,41	0	+1,41
Vazão de alimentação	(mL/min)	10,0	17,5	25,0
Temperatura	(°C)	500	600	700

Os pontos mínimos fixados foram baseados na literatura, atribuídos a valores iniciais que geram resultados mais representativos de formação de gases. Já os valores máximos foram fixados considerando-se a capacidade máxima operacional da bomba e da temperatura do sistema reacional.

O software utilizado na otimização foi o “Statistica 10 – StatSof”, o qual utiliza do mecanismo de codificação para atribuir sentido físico aos parâmetros adicionados. Assim, X_1 e X_2 representam vazão de alimentação e temperatura, respectivamente. A Equação 1 abaixo descreve o processo de decodificação.

Equação 1

$$X_n = \frac{(X - X_0)}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}}$$

X_n – valor da variável na forma codificada;

X – valor real da variável a ser calculado;

X_0 – valor real da variável no ponto central;

X_{+1} – valor real da variável no nível superior;

X_{-1} – valor real da variável no nível inferior.

Foram obtidos os pontos de testagem com um total de 12 testes, de acordo com a Tabela 5. A matriz do PCC foi definida a dois níveis com duas variáveis, acrescidas de 4 réplicas centrais para investigação do modelo linear, 4 ensaios distribuídos ortogonalmente (pontos axiais) a uma distância de 1,41 do ponto central, totalizando assim os 12 testes.

Tabela 5: Valores decodificados gerados para testagem no PCC.

Teste	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)	X ₁	X ₂
1	12,25	529,34	-1,00	-1,00
2	12,25	670,77	-1,00	1,00
3	22,85	529,34	1,00	-1,00
4	22,85	670,77	1,00	1,00
5	10,05	600,05	-1,41	0,00
6	25,04	600,05	1,41	0,00
7	17,55	500,05	0,00	-1,41
8	17,55	700,06	0,00	1,41
9	17,55	600,05	0,00	0,00
10	17,55	600,05	0,00	0,00
11	17,55	600,05	-1,00	-1,00
12	17,55	600,05	-1,00	1,00

Os valores pontuais para cada teste foram submetidos ao reator a fluxo contínuo. Com isso, foram aferidas durante a testagem as vazões mássica e volumétrica da produção líquida e a vazão de gás; além de coletadas amostras dos produtos gerados (fase líquida e gasosa) para posterior análise. Vale ressaltar que os valores de temperatura descritos pelo planejamento precisaram ser arredondados durante os testes para números inteiros devido à limitação do equipamento em estabilizar a temperatura com precisão decimal.

Os resultados obtidos foram parametrizados novamente no software “Statistica”, gerando uma equação utilizando técnicas de regressão dos pontos inseridos. Tal equação tem como intuito apontar os pontos ótimos de vazão de alimentação e temperatura que retornem a maior produção de H₂ ou gás síntese conforme os parâmetros apresentados. Os resultados pós-análise foram ajustados em um modelo quadrático através da análise de regressão e “valor-p” estatisticamente significativo.

4.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS GERADAS

Após o processo de gaseificação, percorrido todo o sistema reacional, as amostras separadas por diferença de densidade no separador de fases foram coletadas tanto a fase líquida quanto a fase gasosa, armazenadas e posteriormente analisadas.

A análise das amostras líquidas foi realizada por meio de Carbono Orgânico Total (COT) - modelo CSH/CSN - de forma a avaliar paralelamente a eficácia do tratamento dado ao efluente pelo sistema de gaseificação em água supercrítica.

Já a fase gasosa foi submetida a análises de cromatografia a gás, por um cromatógrafo gasoso (CG) modelo Clarus 580-GC, equipado com coluna de separação ZB-5MS com dimensões de 30 m x 0,32 mm x 0,255 µm. Seu funcionamento se dá através da vazão constante de argônio como gás de arraste, a uma temperatura de 60 °C.

4.5 USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂)

Buscando intensificar os resultados relacionados a gaseificação da matéria-prima e ao tratamento com maior remoção de Carbono Orgânico Total (COT), foi utilizado como intensificador de reações o Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂). O uso do composto foi aplicado ao ponto de maior remoção de COT, de forma a evidenciar os melhores resultados de tratamento de efluente impulsionados pelo agente oxidante.

Com base na literatura, a concentração de H_2O_2 escolhida foi de 25%, obedecendo uma relação proporcional de massa de carbônico orgânico total pela massa de peróxido de hidrogênio. Dessa forma, sabendo-se que o efluente bruto possui uma carga orgânica de 48,3 gramas de carbono por litro (gC/L), a quantidade de peróxido de hidrogênio que equivale a 25% desse total seria de 35,6 g/L, tendo como base uma solução de H_2O_2 não pura, fabricada pela Êxodo Científica.

Concentrações mais altas de H_2O_2 geralmente são utilizadas na literatura para garantir uma maior remoção de carga orgânica. Em contrapartida, para não influenciar no objetivo principal de produção de H_2 ou gaseificação da matéria-prima, são aplicadas proporções mais baixas. Com isso, a concentração pré-estabelecida visa intermediar não apenas uma remoção de carga orgânica – o que geraria um tratamento mais eficiente do efluente – mas também uma razoável gaseificação no ponto selecionado para o uso da catálise homogênea.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da caracterização físico-química básica da amostra de efluente bruto utilizada nos testes do PCC. Dos parâmetros analisados da amostra, destacam-se os elevados valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Óleos e Graxas (OG).

Tabela 6: Resultado da caracterização do efluente.

Parâmetros	Resultado (mg/L)	Parâmetros	Resultado (mg/L)	Parâmetros	Resultado (mg/L)
DQO	339.708,00	Alumínio (Al)	0,11	Manganês (Mn)	0,05
DBO	141.724,00	Bário (Ba)	0,04	Molibdênio (Mo)	0,01
Nitrato	1,10	Berílio (Be)	0,01	Sódio (Na)	11,05
Nitrito	0	Cálcio (Ca)	3,54	Níquel (Ni)	0,01
Amoniacal	0,56	Cobalto (Co)	0,01	Enxofre (S)	72,47
Surfactante	1,18	Cobre (Cu)	0,05	Antimônio (Sb)	0,23
OG	97,63	Ferro (Fe)	0,53	Estanho (Sn)	0,59
Sulfato	4,44	Potássio (K)	3,22	Estrôncio (Sr)	0,03
Fósforo	0	Magnésio (Mg)	0,85	Zinco (Zn)	0,01

Segundo Valente; Padilha; Silva (1997), a DBO e a DQO dizem respeito à quantidade de matéria orgânica presente na água, no entanto a DBO está relacionada à concentração da matéria orgânica biodegradável por microrganismos que demandam oxigênio para respiração. Já a DQO se trata da concentração de oxigênio necessária na oxidação da matéria orgânica, podendo ser essa biodegradável ou não biodegradável, por meio de um agente químico oxidante.

Em um efluente tratado, para ser disposto no corpo hídrico, segundo a legislação estadual vigente da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás (CODEGO, 2016),

o limite máximo de DBO deve ser de 500 mg/L e o limite máximo da DQO de 1000 mg/L. Desta forma, os valores obtidos da caracterização do efluente bruto mostram que este se encontra muito acima da legislação pertinente, necessitando de um tratamento efetivo que remova grandes quantidades de matéria orgânica.

A alta concentração de óleos e graxas na amostra condiz com a característica do efluente, proveniente da fabricação do biodiesel, que tem como matéria-prima o óleo de soja. Tal parâmetro também se encontra destoante quanto ao limite máximo permitido pela CODEGO, de 20 mg/L.

No entanto, apesar de o efluente bruto apresentar alta carga de matéria orgânica e óleos e graxas, ao se pensar na produção de hidrogênio por meio do tratamento desse efluente via processo supercrítico, essas altas cargas tornam-se vantajosas. Isso porque, quanto maior a carga de matéria orgânica na amostra, maior é o potencial do processo de gaseificação supercrítica e, em geral, maior a produção de gases como o H₂ e o CO₂, o que justificaria o uso desse resíduo como matéria-prima na produção de gases de interesse energético.

Os compostos químicos e metais mais abundantes encontrados na amostra de efluente foram Enxofre (S) 72,47 mg/L, Sódio (Na) 11,05 mg/L, Cálcio (Ca) 3,54 mg/L e Potássio (K) 3,22mg/L. Segundo Huang et al. (2017), a presença de metais e baixa concentração na amostra para a produção de hidrogênio tende a ser favorável, uma vez que, aliados ao mecanismo de água supercrítica a altas temperaturas auxiliam na catálise e favorecem a gaseificação.

5.2 PROPORÇÃO DE GASES GERADOS

Conforme indicado no planejamento estatístico, foram realizados doze testes, levando em consideração as variáveis resposta de interesse. Para cada teste foi coletada uma amostra da fração gasosa gerada nas condições preestabelecidas. Essas amostras foram então analisadas através de cromatografia a gás para aferir qualitativamente e quantitativamente os gases presentes no produto gerado.

Os gases detectados após análise cromatográfica, em ordem decrescente de detecção, respectivamente, foram: Hidrogênio (H₂), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de Carbono (CO), Metano (CH₄), Etano (C₂H₆) e Eteno (C₂H₄). Proporcionalmente, H₂ foi o gás mais abundante em todas as amostras coletadas dos doze testes realizados, assim como mostrado na Figura 5.

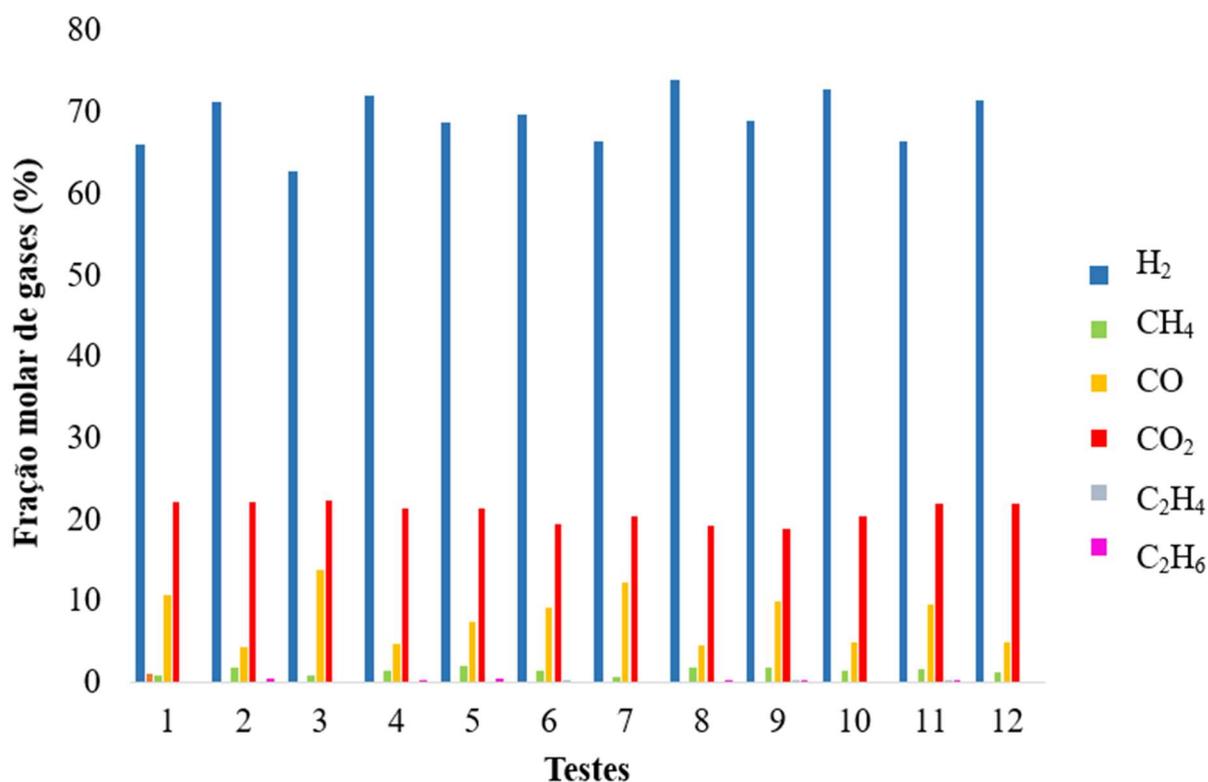


Figura 5. Proporção molar de gases gerados para cada teste do planejamento.

A quantidade superior em proporção de hidrogênio em relação aos demais gases apresenta-se como um indicador de que o efluente estudado, ao ser exposto ao tratamento via processo supercrítico, possui elevada produção em fração molar para o hidrogênio. Ainda é expressiva a formação correspondente de CO₂, CO e CH₄, que também são gases de considerável valor de mercado, bastante utilizados como gases de síntese em processos produtivos.

A melhor condição apresentou fração molar hidrogênio, em relação aos demais gases, de 73,86% para o teste 8, com temperatura de 700°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min. Proporcionalmente, o segundo gás de maior geração foi o dióxido de carbono, com a melhor condição marcada pelo teste 1, apresentando fração molar de 22,24% de CO₂ em relação aos demais gases, para temperatura de 529°C e vazão de alimentação de 12,25 mL/min.

Foi possível observar que a maior proporção de H₂ se deu em altas temperaturas, enquanto para o CO₂ em temperaturas intermediárias em relação à faixa estudada. Tendência confirmada pelo trabalho de Rodriguez Correa; Kruse, (2018), em que o dióxido de carbono é

mais facilmente gerado através da matéria orgânica já no início do processo de aquecimento, enquanto o hidrogênio tende a ser gerado a temperaturas mais elevadas.

Alguns estudos também remetem aos valores de maior proporção, ou fração molar, de H_2 em relação aos outros gases gerados no processo, variando em função de parâmetros como quantidade de biomassa, catalisadores, temperatura, vazão, etc. Para a temperatura de maior fração molar obtida por este trabalho ($700^\circ C$), Gutiérrez Ortiz et al., (2013) apresentaram a maior fração molar de 35,5% de H_2 em relação aos demais gases, tendo como matéria-prima o glicerol, alimentado a 14,3% em massa no sistema. De Blasio et al. (2016) alcançaram uma aproximadamente 40% de H_2 a $700^\circ C$, tendo como matéria-prima a sacarose em solução líquida a 11,7g. Já Ferreira-Pinto et al. (2019) alcançou aproximadamente 25% de H_2 a $700^\circ C$ usado etanol como matéria-prima a uma concentração de 10% em massa.

Dessa forma, nota-se que o presente trabalho apresentou valores satisfatórios em termos da proporção de H_2 para a faixa de temperatura e vazão de alimentação analisada. Nas temperaturas similares às trabalhadas pela literatura, resultou em uma alta geração de hidrogênio, com maiores concentrações de H_2 nas mesmas faixas de temperatura observadas. Ademais, como exposto nos itens que se seguem, houve uma boa reprodutividade na análise estatística dos resultados obtidos, demonstrando a confiabilidade dos resultados gerados.

Ressalta-se o potencial energético e econômico para esse tipo de efluente, tendo em vista que a sua disposição final ambientalmente adequada apenas oneraria a planta de geração de biodiesel, para atender as legislações ambientais pertinentes. Entretanto, ao analisar os produtos gasosos gerados, observa-se a presença de gases de grande valor energético e econômico do ponto de vista dos insumos utilizados, indicando potencial retorno econômico no tratamento desse efluente para aproveitamento dos gases gerados.

5.3 VAZÃO MÉDIA DE GÁS

Inicialmente, foi analisada a vazão média de gás (VMG), dado gerado após a passagem do efluente pelo reator nas condições pré-estabelecidas. A aferição é feita com o apoio de um bolhômetro de vidro, cronometrando o tempo que o gás que sai do reator leva para preencher determinado volume do bolhômetro e verificando o deslocamento do menisco da bolha de sabão. Foram realizadas, em média, dez aferições para cada teste, com o intuito de evitar o efeito de possíveis flutuações ocasionadas pelo uso de um efluente real como amostra.

A Tabela 7 apresenta a matriz do delineamento experimental com os valores obtidos de vazão média de gás para cada teste do planejamento. Observando graficamente, a Figura 6 indica os testes que apresentaram maiores vazões, respectivamente, sendo eles os testes: 8, 4 e 2, que, assim como é possível verificar inicialmente na Tabela 5, são os testes realizados com maiores valores de temperatura, constatando uma influência direta do aumento da temperatura sobre o aumento da vazão de gases.

Tabela 7: Dados experimentais para vazão média de gás em cada teste do planejamento.

Teste	Qa (mL/min)	T (°C)	X ₁	X ₂	Vazão média
					de gás (mL/min)
1	12,25	529,34	-1,00	-1,00	818,03
2	12,25	670,77	-1,00	1,00	3332,46
3	22,85	529,34	1,00	-1,00	282,24
4	22,85	670,77	1,00	1,00	4926,70
5	10,05	600,05	-1,41	0,00	1270,95
6	25,04	600,05	1,41	0,00	1576,25
7	17,55	500,04	0,00	-1,41	182,23
8	17,55	700,06	0,00	1,41	5540,80
9	17,55	600,05	0,00	0,00	1259,64
10	17,55	600,05	0,00	0,00	1373,31
11	17,55	600,05	0,00	0,00	1514,06
12	17,55	600,05	0,00	0,00	1639,21

A Figura 7 faz uma comparação entre a vazão média de gás com a fração molar dos gases analisados anteriormente. Tal comparação possibilita verificar que, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da vazão média de gás e, conforme a VMG aumenta, o hidrogênio tende a ser o gás preponderante em relação aos demais para cada teste do planejamento.

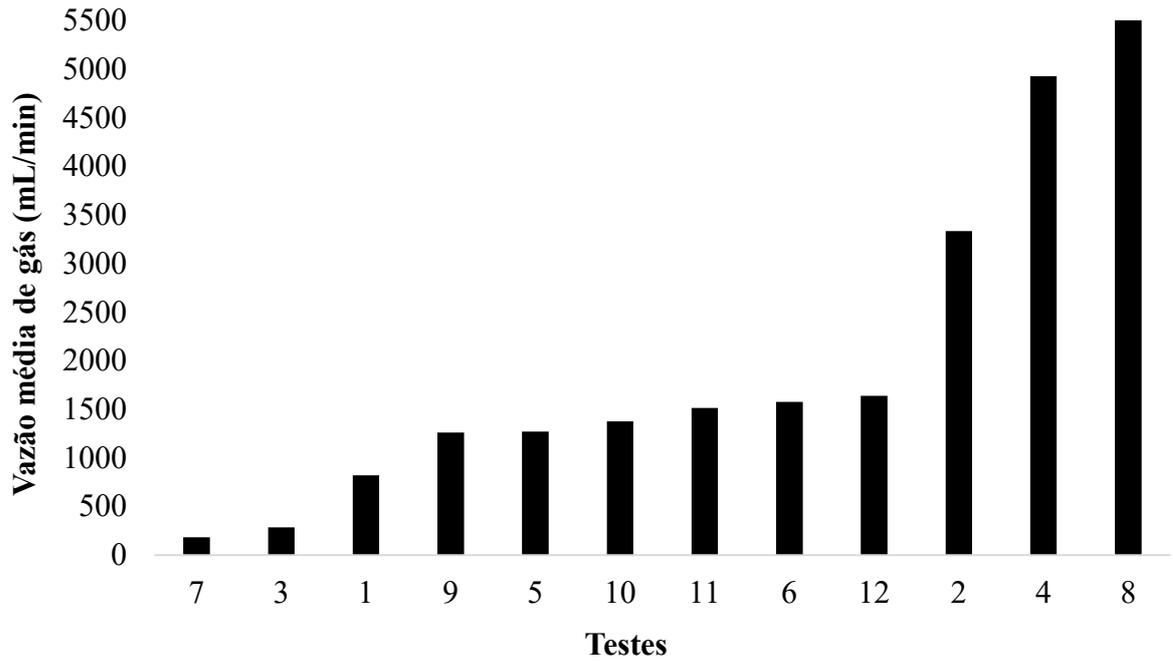


Figura 6. Vazão média de gás por teste em ordem crescente.

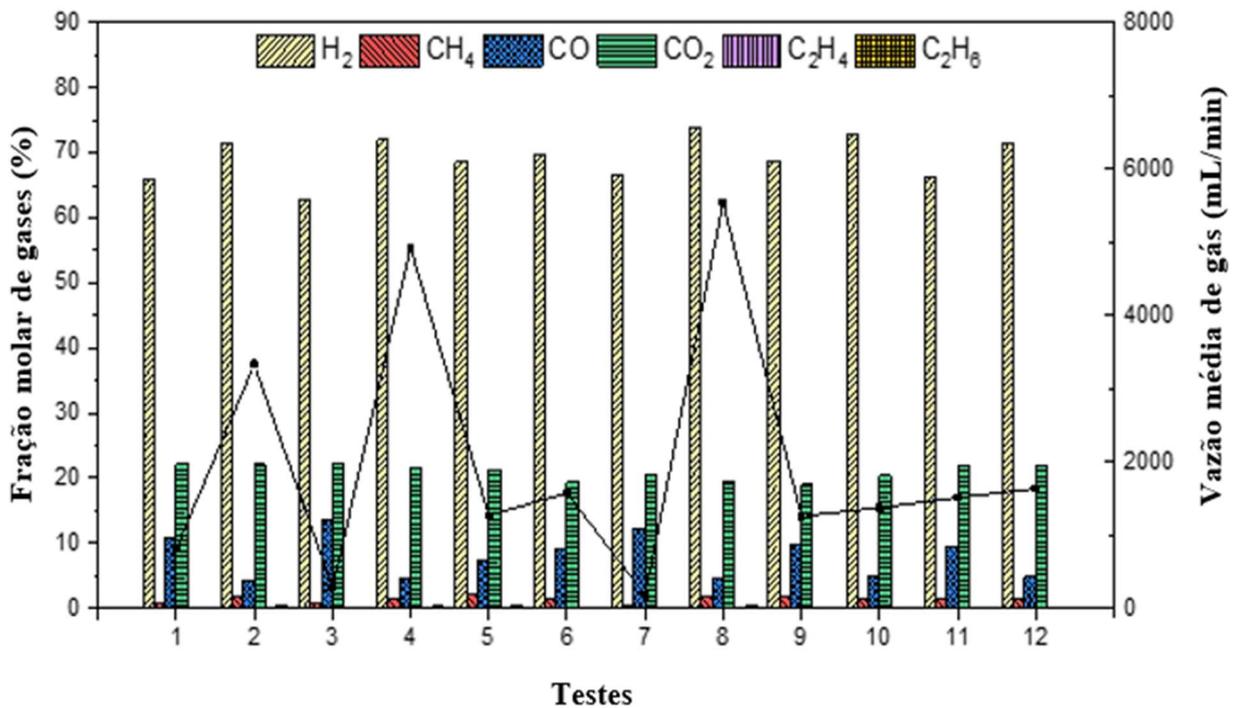


Figura 7. Fração molar de gás e vazão média de gás por teste do planejamento.

O maior valor de vazão de gás obtido foi de 5540,80 mL/min, para o ponto de temperatura máxima (teste 8: temperatura 700°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min) e o menor valor foi de 182,23 mL/min, obtido no ponto de temperatura mínima (teste 7: temperatura 500°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min). A maior vazão de gás foi obtida nas condições de maior temperatura e a menor vazão para a menor temperatura para a mesma vazão de alimentação, o que demonstram maior influência do aumento da temperatura na produção de gases.

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO DA PRODUÇÃO DE H₂

Após realizados os testes do PCC e obtidos os dados experimentais foi realizada uma análise estatística das variáveis resposta que descrevem de maneira direta o comportamento da produção de gás. A variável selecionada para o estudo foi a vazão média de gás (mL/min) em comparação com a vazão apenas de hidrogênio (Tabela 8), esta obtida a partir da vazão média de gás multiplicada pela fração molar de hidrogênio, conforme visto anteriormente.

Tabela 8: Dados experimentais para vazão média de gás e vazão de H₂.

Teste	Qa (mL/min)	T (°C)	Vazão média de gás (mL/min)	Vazão de H₂ (mL/min)
1	12,25	529,34	818,03	539,00
2	12,25	670,77	3332,46	2375,65
3	22,85	529,34	282,24	176,99
4	22,85	670,77	4926,70	3544,54
5	10,05	600,05	1270,95	871,75
6	25,04	600,05	1576,25	1097,00
7	17,55	500,04	182,23	121,11
8	17,55	700,06	5540,80	4092,62
9	17,55	600,05	1259,64	866,68
10	17,55	600,05	1373,31	1000,26
11	17,55	600,05	1514,06	1003,59
12	17,55	600,05	1639,21	1171,10

A análise estatística possibilita que sejam fornecidos valores estimados de como a temperatura e a vazão de alimentação podem influenciar na produção de hidrogênio, permitindo fazer previsões para a faixa de vazão de alimentação e temperatura varrida pelo planejamento. Além de realizar uma análise comparativa com demais resultados presentes na literatura em relação à produção de gás, principalmente do H₂.

Esse ajuste estatístico remete a uma maior confiabilidade dos dados experimentais, guiados por uma ferramenta capaz de fazer uma análise sistemática do comportamento do sistema estudado. Tal instrumento corrobora também com a redução nos custos operacionais, ao passo que reduz o número de testes necessários para se mapear o comportamento do sistema.

5.4.1. Análise estatística do efeito da Temperatura (T) e da Vazão de Alimentação (Qa) na Vazão Média de Gás (VMG) e Vazão de H₂

Os resultados experimentais alcançados para a Vazão de Gás se mostraram estatisticamente relevantes, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99 para a variável dependente analisada, além de um nível de significância com $p < 0,1$ indicando significância para com as variáveis independentes (vazão de alimentação e temperatura) e suas interações.

Quanto mais próximo de 1,0 o coeficiente R^2 , melhor é o ajuste do modelo em relação aos valores observados na prática. Já o “valor-p” mede o nível de significância das variáveis, quanto menor esse valor, mais significativa é a variável para o modelo (DIAS, 2020). Foi usado para este trabalho valor- $p < 0,1$.

Com base nos dados apresentados na Tabela 8, foi realizada uma regressão múltipla para avaliar os efeitos das variáveis independentes e de suas interações na geração de gás. O delineamento experimental foi realizado a um nível de significância de 90%.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os coeficientes de regressão e o valor-p da vazão média de gás e vazão apenas de hidrogênio, respectivamente. A variável temperatura, tanto linear quanto quadrática, se mostrou significativa, com valor- $p < 0,1$ (referência de maior nível de significâncias). A variável vazão de alimentação se mostrou significativa em sua forma linear. A equação de regressão foi construída apenas com as variáveis significativas do modelo.

Tabela 9: Coeficientes de regressão e níveis de significância para vazão média de gás.

Variáveis	Coeficientes de Regressão	Nível de significância (p-valor)
Termo Independente	1476,83	0,000000
Vazão de Alimentação (mL/min) (L)	186,28	0,024864
Temperatura (°C) (L)	1842,13	0,000000
Temperatura (°C) (Q)	749,24	0,000016
Vazão de Alimentação x Temperatura	532,51	0,000698
$R^2 = 0,9962$		

Tabela 10: Coeficientes de regressão e níveis de significância para vazão de H₂.

Variáveis	Coeficientes de Regressão	Nível de significância (p-valor)
Termo Independente	1022,68	0,000000
Vazão de Alimentação (mL/min) (L)	140,68	0,020560
Temperatura (°C) (L)	1352,59	0,000000
Temperatura (°C) (Q)	573,51	0,000011
Vazão de Alimentação x Temperatura	382,72	0,000713
$R^2 = 0,9929$		

As Equação 2 e 3 descrevem, com um coeficiente de determinação R^2 de 0,99, o efeito da vazão de alimentação em sua forma linear (Q), temperatura linear (T) e quadrática (T^2) e as suas interações (Q.T) na vazão de gás obtida com a amostra utilizada para vazão média de gás e vazão de H₂.

Equação 2

$$Vm_g = 1476,83 + 186,28.Q + 1842,13.T + 749,24.T^2 + 532,51.Q.T$$

Equação 3

$$VH_2 = 1022,68 + 140,68.Q + 1352,59.T + 573,51.T^2 + 382,72.Q.T$$

Os efeitos descritos pelas equações de regressão podem ser observados graficamente na Figura 8, com valores codificados. Verifica-se um acréscimo expressivo da vazão média de gás com o aumento da temperatura. Já o aumento da vazão de alimentação apresentou tendência de aumento da vazão de gás e de H₂, principalmente associada a temperaturas mais elevadas.

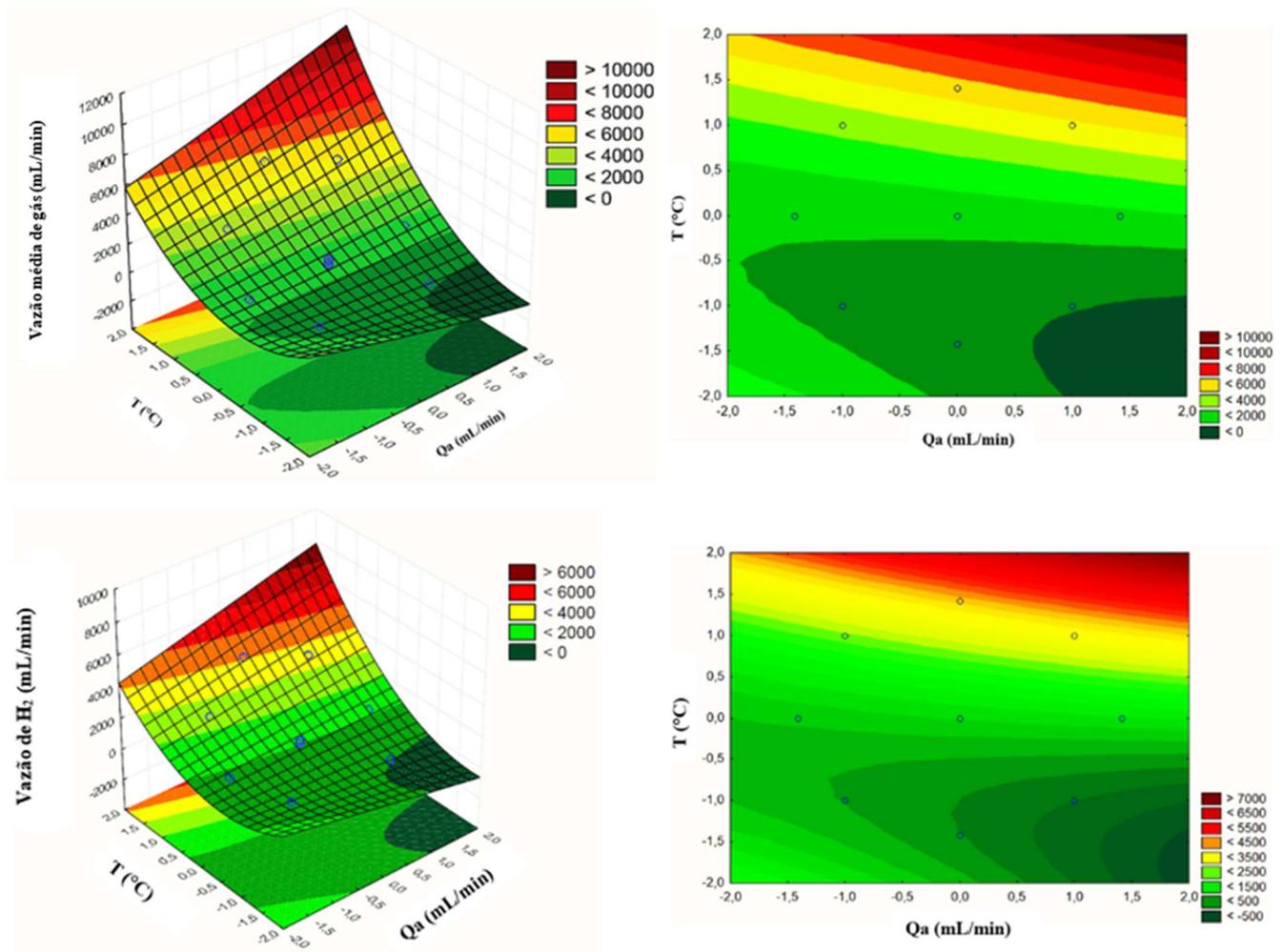


Figura 8. Superfície resposta e curva de nível ajustadas ao comportamento da vazão média de gás e vazão de H₂ em função da temperatura e vazão de alimentação.

A superfície resposta evidencia que a influência da vazão de alimentação para a faixa analisada é menos expressiva do que o efeito da temperatura, apesar de ser mais favorável a gaseificação para vazões maiores, indicando que o sistema garante adequada hidrogaseificação da biomassa para a faixa de vazão de alimentação e temperatura estudada. A maior influência da temperatura do que da vazão de alimentação em relação a produção de gás foi observada também em outros trabalhos presentes na literatura como: Mainil & Matsumura (2019); Guo et al. (2012); Ribeiro (2021).

Avaliando os testes 2 e 4 é possível identificar o efeito que o aumento da vazão de alimentação possui na geração de gás para testes de mesma temperatura, atuando de forma menos expressiva. Já se comparados os testes 3 e 4, fixada a vazão de alimentação, é possível observar um efeito bem mais acentuado do aumento da temperatura na vazão de gás, mostrando que a temperatura é o fator predominante na geração de gás para a amostra na faixa de temperatura e Q_a estudada, conforme evidencia a Tabela 11.

Tabela 11: Aumento da vazão de gás com o aumento da vazão de alimentação e da temperatura.

Teste	T (°C)	Q_a (mL/min)	V_{mg} (mL/min)
2	671	12,25	3332,46
4		22,85	4926,70
Teste	Q_a (mL/min)	T (°C)	V_{mg} (mL/min)
3	22,85	529	282,24
4		671	4926,70

A Tabela 12 evidencia o quão expressivo é o aumento da temperatura fixando a vazão de alimentação em comparação com o aumento da vazão de alimentação fixando a temperatura, demonstrando a maior influência da temperatura na produção de gases, com evidente ganho percentual.

Tabela 12: Proporção de aumento da vazão de gás com o aumento da vazão de alimentação e da temperatura.

Teste	T (°C)	Qa (mL/min)	Aumento da Qa	Vmg (mL/min)	Aumento da Vmg (%)
2	671	12,25	86,53%	3332,46	47,84%
4		22,85		4926,7	
Teste	Qa (mL/min)	T (°C)	Aumento da T	Vmg (mL/min)	Aumento da Vmg (%)
3	22,85	529	26,65%	282,24	1656,57%
4		671		4926,7	

A Tabela 13 compara alguns estudos que também utilizaram reatores a fluxo contínuo na avaliação da vazão total de gás, variando parâmetros como temperatura, vazão de alimentação, matéria-prima e meio catalítico. Apesar de os trabalhos apresentados trabalharem com faixas similares de temperatura, pressão e vazão de alimentação, além de matérias-primas de base orgânica, ainda assim a maior vazão obtida nos estudos se mostrou inferior a obtida por este trabalho.

Tabela 13: Referencial teórico para vazão de gás a partir de metodologias comparativas.

Autores	Método e matéria-prima	T (°C)	Pressão (Mpa)	Vazão de alimentação (mL/min)	Vazão máx (mL/min)
Elanur Adara, Mahir Ince	Gaseificação em água supercrítica de lodo de esgoto, em reator contínuo com adição de catalisador	450 - 650	25,0	25,0	166,7
Jason Picou, Jonathan Wenzel	Reforma de sacarose em água supercrítica em reator a fluxo contínuo	600 - 760	24,1	15,4	440,0
Este trabalho	Produção de hidrogênio a partir de efluente gerado do processo de fabricação de biodiesel em meio contendo água em condições supercríticas	500 - 700	26,0	17,5	5540,8

5.5 TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL

5.5.1. Tratamento pela redução de Carbono Orgânico Total (COT)

A redução do Carbono Orgânico Total (COT) é indicativo de remoção da carga orgânica presente no efluente e, de eficiência no tratamento. Conforme Ribeiro (2021), o abatimento de COT é observado efetivamente com o aumento da temperatura e redução da vazão de alimentação em um processo supercrítico. Ainda, a análise desse parâmetro no efluente bruto e pós-tratamento permite a comparação rápida e direta da conversão da matéria orgânica na amostra estudada. O percentual de redução de COT pode ser calculado conforme a Equação 4.

Equação 4

$$\text{Redução de COT} = \left(\frac{COT_{\text{efluente bruto}} - COT_{\text{pós-tratamento}}}{COT_{\text{efluente bruto}}} \right) \times 100\%$$

A amostra de efluente bruto que apresentava inicialmente uma carga de COT de 48250,0 mgC/L, após ser submetida ao tratamento via processo supercrítico, apresentou os valores de percentual de redução conforme a Tabela 14 para cada teste. A maior redução de COT foi de 82,6% para o teste 2, com uma Q_a de 12,25 mL/min e temperatura de 671°C.

Também foi realizada uma análise estatística do comportamento da temperatura e vazão de alimentação na Remoção de Carbono Orgânico Total (RCOT). O efeito das variáveis independente é descrito pela Equação 5 e a superfície resposta da Figura 9, com um coeficiente de determinação R^2 de 0,98. É possível observar que os maiores valores de RCOT estão associados a maiores valores de T e menores de Q_a . Ainda é possível notar pelas curvas que o efeito da temperatura foi de maior relevância na remoção do COT do que se comparado a vazão.

A Tabela 15 apresenta os coeficientes de regressão e o valor-p para as variáveis analisadas. A única variável não significativa foi a interação entre vazão de alimentação e temperatura (Q.T), apresentando valor-p $> 0,1$, não sendo utilizada na construção da equação de regressão do modelo. As demais variáveis apresentaram significância com valor-p menor que 0,1.

Tabela 14: Percentual de redução de COT em ordem crescente por teste.

Teste	Vazão de alimentação (mL/min)	T (°C)	Remoção de COT (%)
7	17,55	500	4,5
3	22,85	529	8,3
1	12,25	529	19,0
6	25,04	600	19,1
10	17,55	600	24,0
12	17,55	600	25,5
11	17,55	600	27,1
9	17,55	600	27,9
5	10,05	600	48,1
4	22,85	671	57,3
8	17,55	700	74,1
2	12,25	671	82,6

Equação 5

$$RCOT = 26,13 - 9,63.Q + 5,08.Q^2 + 26,37.T + 7,91.T^2$$

Tabela 15: Coeficientes de regressão e níveis de significância para RCOT.

Variáveis	Coeficientes de Regressão	Nível de significância (p-valor)
Termo Independente	26,13	0,000009
Vazão de Alimentação (mL/min) (L)	-9,63	0,0000592
Vazão de Alimentação (mL/min) (Q)	5,08	0,026936
Temperatura (°C) (L)	26,37	0,000001
Temperatura (°C) (Q)	7,91	0,003365
R² = 0,9786		

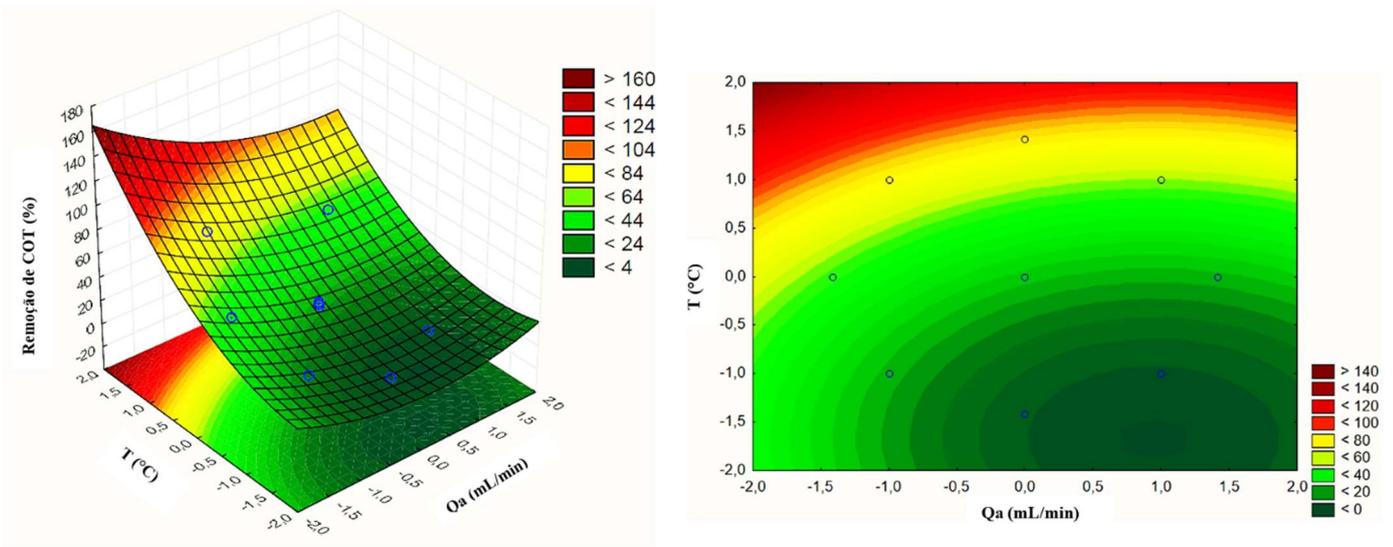


Figura 9: Superfície resposta e curva de nível ajustadas ao comportamento da remoção de COT em função da temperatura e vazão de alimentação.

5.5.2. Tratamento pela redução dos parâmetros iniciais

Conforme visto na Tabela 6, o efluente bruto foi inicialmente caracterizado para reconhecimento da amostra em questão. Após submetida aos testes via supercrítico, a amostra foi novamente caracterizada, sendo os parâmetros obtidos utilizados para avaliar a qualidade do processo de tratamento para atendimento à legislação ambiental, como visto na Tabela 16.

Tabela 16: Caracterização do efluente após o tratamento via ASC.

Parâmetro	Amostra (mg/L)		⁽²⁾ Incerteza	Legislações		
	Não tratado	⁽¹⁾ Tratado		⁽³⁾ CONAMA	⁽⁴⁾ CODEGO	⁽⁵⁾ USEPA
pH	5,37	3,56	0,011	5 – 9	6 – 9	6 – 9
Nitrato	1,10	0,20	0,030	-	-	-
Nitrito	0,41	0,33	0,004	-	-	-
DQO	339708,00	89919,00	0,060	-	1000,0	-
DBO	141724,00	30959,50	0,145	Rem. > 60%	500,0	53,0
Óleos e graxas	97,63	0,30	0,030	20,0	20,0	38,0
Sulfato	4,4	<	0,010	-	250,0	-
Alumínio (Al)	0,11	0,15	0,0023	-	-	-
Bário (Ba)	0,04	0,02	0,002	0,5	0,5	0,1040
Berílio (Be)	0,01	<	0,001	-	-	-
Cálcio (Ca)	3,54	1,87	0,003	-	-	-
Cobalto (Co)	0,01	0,70	0,004	-	-	-
Cobre (Cu)	0,05	0,12	0,0007	1,0	1,0	0,2420
Ferro (Fe)	0,53	0,35	0,003	15,0	15,0	-
Potássio (K)	3,22	4,38	0,004	-	-	-
Magnésio (Mg)	0,85	0,26	0,001	-	-	-
Manganês (Mn)	0,05	0,92	0,003	1,0	1,0	-
Molibdênio (Mo)	0,01	0,12	0,003	-	-	-
Sódio (Na)	11,05	10,17	0,005	-	-	-
Níquel (Ni)	0,01	0,29	0,004	2,0	2,0	1,4500
Estanho (Sn)	0,59	0,01	0,004	-	-	-
Zinco (Zn)	<	0,03	0,006	5,0	5,0	0,4200

(1) Condições operacionais: 17.55 mL/min, 700 °C, 260 bar.

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

(3) Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

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

(5) United States Environmental Protection Agency – USEPA. Diretrizes de Efluentes para Tratamento Centralizado de Resíduos, (2020). Valores de referência dados como Média Máxima Mensal. Em: Subparte D - Múltiplos Esgotos: Limitações de águas residuais atingíveis pelo

As concentrações de DQO e DBO diminuíram de 339708 e 141724mg/L para 89919 e 30959mg/L, respectivamente. Isso significa uma redução de DQO e DBO de 73,5 e 78,1%, respectivamente. As indicações de eficácia do tratamento estão em conformidade com a legislação ambiental brasileira média (Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA), embora as concentrações limite estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás (CODEGO) não tenham foram atendidas.

A concentração de óleos e graxas (OG), após o tratamento, houve notável diminuição de 97,6 para 0,30mg/L, valores que atendem aos padrões legais de disposição de águas residuárias. Vale ressaltar que esse teor oleoso orgânico é um dos principais produtos que favorece a gaseificação da amostra, dessa forma, sua redução condiz que a reação de produção de hidrogênio e gás síntese.

Em condições supercríticas é comum observar uma diminuição na solubilidade de sais inorgânicos e a geração de óxidos metálicos insolúveis no meio supercrítico. Como resultado, as concentrações de nitrato, nitrito e sulfato diminuíram consideravelmente.

Após o tratamento, a concentração de metais como alumínio, cobalto, manganês, molibdênio, níquel e zinco aumentou. O que provavelmente é atribuído à corrosão causada pelas propriedades corrosivas da água supercrítica, interagindo com a liga metálica (aço inoxidável 316) utilizada na construção do reator. Apesar disso, todos os parâmetros avaliados estão dentro dos limites legais de disposição de efluentes.

Tais parâmetros demonstram que o tratamento dado a amostra de efluente via ASC se mostrou vantajoso, uma vez que, além de produzir uma quantidade relevante de hidrogênio e demais gases de interesse energético, ainda promove redução dos principais teores de exigência das legislações ambientais pertinentes.

5.6 VALIDAÇÃO DO MODELO DE REGRESSÃO

De forma a validar experimentalmente o modelo estatístico, foi construído um teste experimental com um ponto dentro da faixa proposta e fora dos já executados no planejamento experimental. O ponto escolhido foi o de Temperatura 650 °C e vazão de alimentação 11,00 mL/min, conforme mostra a Tabela 17. Esse ponto foi selecionado pois boa parte das superfícies indicaram baixa influência da vazão e uma tendência de melhores resultados com maiores temperaturas.

Tabela 17: Ponto fora da faixa do planejamento para validação estatística.

	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁ (T)	X ₂ (Qa)	T (°C)	Qa (mL/min)
Ponto Aleatório	-0,87	+0,50	650	11,0

Destaca-se que pontos extremos de vazão de alimentação e temperatura não foram selecionados devido à dificuldade intrínseca de se manter o sistema operando de forma estável sob essas condições. Ademais, mesmo as superfícies resposta indicando que quanto maior a temperatura há uma melhoria significativa dos resultados estudados, como pode ser visto na

Figura 10 para a vazão de gás, há uma tendência de estabilização com o aumento da temperatura.

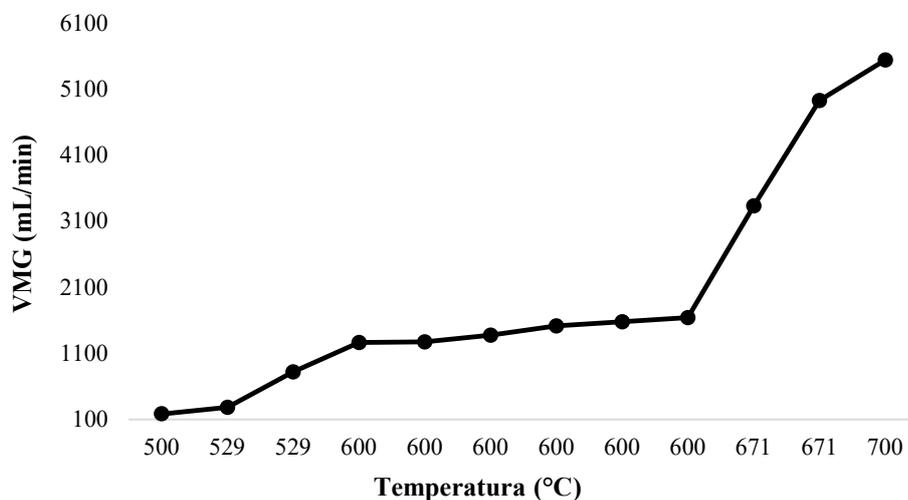


Figura 10. Tendência de estabilização com o aumento da VMG.

A validação do modelo estatístico foi feita para a variável resposta Vazão média de Gás (VMG) em comparação com a Vazão de Hidrogênio (VH₂). A Tabela 18 apresenta os erros percentuais dos resultados experimentais em relação aos resultados teóricos (previstos pelo modelo estatístico). Todos os erros são inferiores a 10%, faixa adotada no Planejamento Composto Central, tornando válido o modelo e, com isso, capaz de prever o comportamento das variáveis resposta para as faixas de temperatura e vazão de alimentação estudadas.

Tabela 18: Resultados da validação do modelo e erro percentual entre valores teóricos e experimentais para ponto de T 650 °C e Qa 11,0 mL/min.

Variáveis resposta	Resultados teóricos do modelo	Resultados reais dos testes	Erro (%)
VMG (mL/min)	2328,00	2193,05	5,8
VH ₂ (mL/min)	1554,60	1653,63	6,0

5.7 USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂) PARA INTENSIFICAR A REMOÇÃO DE COT

Solução contendo efluente bruto e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a uma proporção de 25% em relação a massa de carbono orgânico presente na amostra, foi submetida aos testes supercríticos tendo como objetivo intensificar a gaseificação, bem como reduzir a carga orgânica e, conseqüentemente, melhorar o tratamento dado ao efluente.

A solução com agente oxidante foi aplicada apenas ao ponto de melhor remoção de COT do planejamento (Teste 2: T 671°C e Qa 12,25 mL/min) de forma a realizar uma análise comparativa da melhor faixa teórica de redução de COT. Após testagem, foram obtidos os seguintes resultados apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados com uso de H₂O₂ na melhor condição para Rem. COT.

	T (°C)	Qa (mL/min)	Resultado sem H ₂ O ₂ (%)	Resultado com adição H ₂ O ₂ (%)	Aumento (%)
Remoção COT (%)	671	12,25	82,62	86,03	4,13

A aplicação de peróxido de hidrogênio na concentração escolhida reduziu a carga orgânica da amostra em 4,13% em comparação ao teste sem o uso de H₂O₂. A proporção de peróxido de hidrogênio de 25% foi determinada com base na literatura, mas pela tendência de aumento, valores maiores poderiam apresentar uma maior remoção de COT.

No entanto, tal investimento esbarraria na questão de custo-benefício em utilizar um grande volume de H₂O₂ com o objetivo de alcançar uma remoção não tão expressiva, pensando em um processo real em escala industrial. Mas com o intuito de promover uma redução da DBO e DQO para atender às legislações pertinentes pode ser uma solução que traga resultados satisfatórios.

6 CONCLUSÕES

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amostra de efluente proveniente do processo produtivo de biodiesel se mostrou promissora ao objetivo proposto, tendo em vista os resultados alcançados de gaseificação, principalmente em relação a quantidade de H_2 gerada, sendo este o gás preponderante entre os 12 testes realizados conforme o planejamento estatístico. Para a melhor condição, o hidrogênio apresentou uma fração molar de 73,86%, com temperatura de 700°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min (teste 8). Proporcionalmente, o segundo gás de maior geração foi o CO_2 , com maior fração molar de 22,39% em relação aos demais gases, para temperatura de 529°C e vazão de alimentação de 12,25 mL/min (teste 1).

A gaseificação apresentou resultados com valores acima dos observados na literatura. O maior valor de vazão de gás obtido foi de 5540,80 mL/min, para o ponto de temperatura máxima (teste 8: temperatura 700°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min) e o menor valor foi de 182,23 mL/min, obtido no ponto de temperatura mínima (teste 7: temperatura 500°C e vazão de alimentação de 17,55 mL/min), evidenciando a influência direta da temperatura na gaseificação da amostra de efluente.

A aplicação da análise estatística para a Vazão média de gás (mL/min) e Vazão de H_2 (VH_2) indicou um aumento expressivo da geração de H_2 e gaseificação da amostra com o aumento da temperatura, já a vazão de alimentação expressou menor influência em relação às faixas analisadas, mas demonstrou tendência de aumento na produção de H_2 para valores mais elevados de vazão de alimentação.

A análise estatística evidenciou a confiabilidade dos dados experimentais, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) ficaram acima de 0,99 para as variáveis resposta estudadas. Além disso, o “valor-p” permaneceu abaixo de 0,1, demonstrando a significância das equações de regressão que buscam descrever o comportamento da produção de H_2 em relação às variáveis independentes (temperatura e vazão de alimentação).

Para verificar a eficiência do tratamento do efluente no meio supercrítico foi analisada a remoção de carbono orgânico total, bem como a redução de parâmetros iniciais do efluente bruto em comparação ao tratado. A amostra de efluente bruto que apresentava inicialmente uma carga de COT de 48250,0 mgC/L, após ser submetida ao tratamento via processo supercrítico,

apresentou redução de 82,62% para o teste 2, com uma Qa de 12,25 mL/min e temperatura de 671°C. Os demais parâmetros também apresentaram redução pós-tratamento, em conformidade com a legislação ambiental brasileira do CONAMA, mostrando que o processo tendo como matéria-prima o efluente industrial de biodiesel é eficiente não só para a produção de hidrogênio, como também para o seu tratamento.

Também foi realizada a validação do modelo estatístico, comparando-se os valores preditos pelo modelo com aqueles obtidos na prática após testagem. Para o ponto aleatório compreendido dentro da faixa do planejamento (T 650 °C e Qa 11,00 mL/min), analisando as variáveis resposta de vazão média de gás e vazão de hidrogênio, os erros foram menores que 10%, valor fixado para a faixa do planejamento estatístico. Com isso é possível validar o modelo, de forma que este seja capaz de realizar uma análise preditiva do comportamento da produção de H₂ para a faixa de temperatura e vazão de alimentação estudada.

Ainda, com o intuito de intensificar a remoção de COT, foi testado o ponto de melhor remoção da carga orgânica com adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a uma solução de 25% em relação ao carbono orgânico da amostra de efluente bruto. A aplicação do composto oxidante, apenas ao ponto de melhor remoção de COT do planejamento (Teste 2: T 671°C e Qa 12,25 mL/min), gerou um aumento na remoção de COT em 4,13%,

Conforme as análises e levantamentos expostos, verifica-se grande potencial de geração de H₂ e gás de síntese do efluente estudado, demonstrando viabilidade para uma possível ampliação em escala industrial, visando a sua utilização para geração de H₂ aliada ao processo de tratamento do efluente e diversas vertentes para o uso do gás gerado.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base no exposto neste trabalho, é possível indicar perspectivas de trabalhos futuros relacionadas ao tema visando o aperfeiçoamento da pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias similares. Com isso, a partir dos resultados apresentados, sugere-se:

- Validar o modelo para os pontos de máxima produção de hidrogênio e máximo tratamento como pontos ótimos, estabelecendo condições de controle para que o sistema trabalhe nos pontos extremos sem instabilidades;
- Verificar o efeito real da vazão de alimentação e sua influência em outras faixas de análise em comparação ao tempo espacial/tempo de residência empregado nos testes;
- Analisar detalhadamente os produtos líquidos e gasosos para avaliar suas composições e compreender as reações químicas que estão ocorrendo nos compostos presentes no efluente após submetido ao tratamento supercrítico e os seus efeitos na produção de hidrogênio e gás de síntese;
- Realizar uma estimativa da produção de hidrogênio a partir dos resultados obtidos e uma estimativa da vazão total de efluente da indústria com intuito de estudar a ampliação em escala ampliada do sistema, obtendo a estimativa do saldo energético para um processo de produção de energia a partir do hidrogênio gerado em células combustíveis;
- Implementar o tratamento via ASC em conjunto com uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos para intensificar o efeito do tratamento dado possibilitar o enquadramento em mais parâmetros relacionados às legislações ambientais vigentes.

7 REFERÊNCIAS

- ABELN, J. et al. SuperCritical Water Oxidation (SCWO): A process for the treatment of industrial waste effluents. **High Pressure Research**, v. 20, n. 1–6, p. 537–547, 2001.
- ADAMU, A.; RUSSO-ABEGÃO, F.; BOODHOO, K. Process intensification technologies for CO₂ capture and conversion – a review. **BMC Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, 2020.
- ADAR, E.; INCE, M.; BILGILI, M. S. Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: A pilot scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, 2020.
- BAILERA, M. et al. Future applications of hydrogen production and CO₂ capture for energy storage. **WHEC 2016 - 21st World Hydrogen Energy Conference 2016, Proceedings**, p. 504–505, 2016.
- BEHERA, M. et al. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.
- BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 13–14, p. 2956–2960, 2008.
- CAO, W. et al. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 30, p. 13711–13719, 2018.
- CASADEMONT, P. et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of black liquor: Use of high temperatures and short residence times in a continuous reactor. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 159, 2020a.
- CASADEMONT, P. et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of black liquor: Use of high temperatures and short residence times in a continuous reactor. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 159, 2020b.
- 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.
- DE BLASIO, C. et al. A study on supercritical water gasification of black liquor conducted in stainless steel and nickel-chromium-molybdenum reactors. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 10, p. 2664–2678, 1 out. 2016.
- DECOURT, B. Weaknesses and drivers for power-to-X diffusion in Europe. Insights from technological innovation system analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17411–17430, 5 jul. 2019.
- DIAS, I. M. **Degradação de Antibióticos em Águas Residuais Usando Oxidação por Água Supercrítica**. 2020.

ELLIOTT, D. C. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 3, p. 254–265, 2008.

ENERGY, D. OF. **Hydrogen Production: Natural Gas Reforming | Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office**. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>>.

FERREIRA-PINTO, L. et al. Experimental basic factors in the production of H₂ via supercritical water gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 47, p. 25365–25383, 2019.

GALERA, S.; GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. Life cycle assessment of hydrogen and power production by supercritical water reforming of glycerol. **Energy Conversion and Management**, v. 96, p. 637–645, 2015.

RIBEIRO, T.; ALONSO; BOTELHO; 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. [s.l: s.n.].

GUANGZHOU ET AL. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. **The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**, 2021.

GUO, L.; JIN, H. **Boiling coal in water: Hydrogen production and power generation system with zero net CO₂ emission based on coal and supercritical water gasification**. *International Journal of Hydrogen Energy*. **Anais...**30 set. 2013.

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.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. et al. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 309–318, 2013a.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. et al. Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 309–318, 5 fev. 2013b.

HENRY, A. et al. Analysis of wind to hydrogen production and carbon capture utilisation and storage systems for novel production of chemical energy carriers. **Journal of Cleaner Production**, v. 354, 20 jun. 2022.

HUANG, J. et al. Hydrogen production from glucose by supercritical water gasification with Ni/Zr(Ce,Y)O₂- Δ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 7, p. 4613–4625, 2017.

HYDROGEN COUNCIL. How hydrogen empowers the energy transition. <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/06/Hydrogen-Council-Vision-Document.pdf>, n. Accessed September 17, 2020, p. 1–28, 2017.

JIN, H. et al. Study on gasification kinetics of hydrogen production from lignite in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7523–7529, 29 jun. 2015.

JU, H. Y. et al. Optimization of the extraction of alpinia oxyphylla essence oil in supercritical carbon dioxide. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 9, p. 1063–1070, set. 2010.

KHODAKOV, A. Y. **Enhancing Cobalt Dispersion in Supported Fischer-Tropsch Catalysts Via Controlled Decomposition of Cobalt Precursors** *Brazilian Journal of Physics*. [s.l.: s.n.].

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, 1 nov. 2019.

LORENZI, G. et al. **Integration of high-temperature electrolysis in an HVO production process using waste vegetable oil**. Energy Procedia. *Anais...Elsevier Ltd*, 2019.

M. HERMESMANNA, K. G. L. S. T. E. M. Promising pathways: The geographic and energetic potential of power-to-x technologies based on regeneratively obtained hydrogen. 2021.

MAINIL, R. I.; MATSUMURA, Y. New Application of Supercritical Water Gasification to Palm Oil Mill Effluent: Gasification and Phosphorus Recovery. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 11, p. 11145–11152, 21 nov. 2019.

MAY, A. et al. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 751–759, 2010.

NANDA, S. et al. Supercritical Water Gasification of Lactose as a Model Compound for Valorization of Dairy Industry Effluents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 38, p. 9296–9306, 2015.

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

NOJAVAN, S.; ZARE, K.; MOHAMMADI-IVATLOO, B. Application of fuel cell and electrolyzer as hydrogen energy storage system in energy management of electricity energy retailer in the presence of the renewable energy sources and plug-in electric vehicles. **Energy Conversion and Management**, v. 136, p. 404–417, 2017.

NURDIAWATI, A.; URBAN, F. Decarbonising the refinery sector: A socio-technical analysis of advanced biofuels, green hydrogen and carbon capture and storage developments in Sweden. **Energy Research and Social Science**, v. 84, 1 fev. 2022.

OKAJIMA, I.; SAKO, T. Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 117, n. 1, p. 1–9, 2014.

OKONYE, L. U. et al. A perspective on the activation energy dependence of the Fischer-Tropsch synthesis reaction mechanism. **Chemical Engineering Science**, v. 265, 16 jan. 2023.

OPEOLUWA DADA, C. M. Energy from waste: A possible way of meeting goal 7 of the sustainable development goals. 2017.

PAIDA, V. R.; KERSTEN, S. R. A.; BRILMAN, D. W. F. Hydrothermal gasification of sucrose. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, p. 130–141, 2019.

PANDEY, U. et al. Staging and path optimization of Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 187, p. 276–289, 1 nov. 2022.

PINKARD, B. R. et al. Review of Gasification of Organic Compounds in Continuous-Flow, Supercritical Water Reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 10, p. 3471–3481, 2018.

RADE, L. L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, v. 115, p. 208–216, 1 jan. 2018.

RAHEEM, A. et al. Parametric gasification process of sugarcane bagasse for syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 16234–16247, 2019.

ROBERT STAVINS, Z. J. International Cooperation: Agreements & Instruments. **IPCC**, 2014.

ROCHA, D. H. D. et al. Exergoenvironmental analysis of hydrogen production through glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 1385–1402, 1 jan. 2021.

RODRIGUES, C. V. et al. Biohydrogen production in an integrated biosystem using crude glycerol from waste cooking oils. **Renewable Energy**, v. 162, p. 701–711, 2020.

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

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

ROSA, L.; MAZZOTTI, M. Potential for hydrogen production from sustainable biomass with carbon capture and storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, 1 abr. 2022.

RUYA, P. M. et al. Sustainable hydrogen production from oil palm derived wastes through autothermal operation of supercritical water gasification system. **Energy**, v. 208, 1 out. 2020.

SHAO, P.; SUN, P.; YING, Y. Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, n. 3, p. 227–231, 2008.

SORGULU, F.; DINCER, I. A renewable source based hydrogen energy system for residential applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 11, p. 5842–5851, 2018a.

SORGULU, F.; DINCER, I. A renewable source based hydrogen energy system for residential applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 11, p. 5842–5851, 2018b.

STANKE, A.; KAMPARS, V. Agglomeration of Fe/SBA-15 with clays for Fischer–Tropsch synthesis. **Energy Reports**, v. 8, p. 461–466, 1 dez. 2022.

SUAREZ-BERTOIA, R. et al. Impact of HVO blends on modern diesel passenger cars emissions during real world operation. **Fuel**, v. 235, p. 1427–1435, 1 jan. 2019.

TANKSALE, A. et al. Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 6, p. 717–724, 2007.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 49–66, 1997.

WOMEN IN GREEN HTDROGEN. **Dual benefits of green hydrogen for green recovery in the EU and China**. Disponível em: <<https://women-in-green-hydrogen.net/news/benefits-of-green-hydrogen-in-the-eu-and-china/>>.

YUNAN CHEN et al. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with high heating rate batch reactor. 2022.

ZACCARIELLO, L.; MASTELLONE, M. L. Fluidized-bed gasification of plastic waste, wood, and their blends with coal. **Energies**, v. 8, n. 8, p. 8052–8068, 1 ago. 2015.

ZAHEDI, S. et al. Effect of the addition of glycerol on hydrogen production from industrial municipal solid waste. **Fuel**, v. 180, p. 343–347, 2016.

ZHAI, P.; ZHOU, B.; CHEN, Y. A Review of Climate Change Attribution Studies. **Journal of Meteorological Research**, v. 32, n. 5, p. 671–692, 2018.

ZHANG, Y. et al. Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: A review from exergy aspect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 30, p. 15727–15736, 2019.

ZHAO, L.; LU, Y. Hydrogen production by biomass gasification in a supercritical water fluidized bed reactor: A CFD-DEM study. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, p. 26–36, 2018.

ZHU, B. et al. Supercritical water synthesized Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogen production from supercritical water gasification of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 59, p. 30917–30926, 29 nov. 2019.

