



**UFG**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JÚLIO CÉZAR VIEIRA VIANA**

**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA NO TRATAMENTO DE  
RESÍDUOS PLÁSTICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

**Orientador:** Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

**Goiânia – GO  
DEZEMBRO/2023**



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: Estado de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

JÚLIO CÉZAR VIEIRA VIANA

#### 3. Título do trabalho

APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA

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

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[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(à) autor(a) e ao(à) 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 20/08/2024, às 10:12, 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 **Júlio César Vieira Viana, Discente**, em 26/08/2024, às 18:54, 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](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4300300** e o código CRC **38C75CCA**.

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

**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA NO TRATAMENTO DE  
RESÍDUOS PLÁSTICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

**JÚLIO CÉZAR VIEIRA VIANA**

Licenciado em Química, UEG, Anápolis 2005

Mestre em Ciências Moleculares, UEG, 2010

Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Federal de Goiás com exigência  
parcial para obtenção do título de Doutor em  
Química. Área de concentração: Química

**Orientador:** Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso

**GOIÂNIA – GO**  
**DEZEMBRO/2023**

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

Viana , Júlio César Vieira

Aplicação da Tecnologia Supercrítica no Tratamento de Resíduos Plásticos Presentes em Amostras de Água [manuscrito] / Júlio César Vieira Viana . - 2023.

x, 174 f.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2023.

Bibliografia.

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

1. Água supercrítica. 2. resíduos plásticos. 3. bisfenol A. 4. dietil ftalato. 5. tratamento de efluentes. I. Alonso, Christian Gonçalves, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

### ATA IQ 171/2023

Ata nº 171 da sessão da Defesa de Doutorado de **JÚLIO CÉZAR VIEIRA VIANA**, que confere o título de **Doutor em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos 21 (vinte e um) dias do mês de dezembro de 2023 (dois mil e vinte e três), a partir das 14h00m, via videoconferência, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada "**APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Núbia Natália de Brito (UFG)**, **Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira (UFG)**, **Prof. Dr. Adão Lincon Bezerra Montel (UFT)** e **Prof. Dr. Donizete Xavier da Silva (UFT)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 21 (vinte e um) dias do mês de dezembro de 2023 (dois mil e vinte e três)



Documento assinado eletronicamente por **ADÃO LINCON BEZERRA MONTEL**, Usuário Externo, em 21/12/2023, às 17:25, 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 **Heibbe Cristhian Benedito De Oliveira**, Professor do Magistério Superior, em 21/12/2023, às 17:31, 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 **Nubia Natalia De Brito**, Professor do Magistério Superior, em 21/12/2023, às 17:32, 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 **Donizete Xavier da Silva**, Usuário Externo, em 21/12/2023, às 17:33, 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 Goncalves Alonso**, Professor do Magistério Superior, em 21/12/2023, às 17:34, 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.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 4276633 e o código CRC 33430919.

Dedico esse trabalho à minha amada esposa Thaynne e ao meu querido filho Joaquim José.

## AGRADECIMENTOS

“Deem graças ao Senhor, porque ele é bom; o seu amor dura para sempre”. Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado, principalmente nas horas difíceis, não me deixando desistir diante das dificuldades. Por ter me dado força e sustentação para seguir adiante e alcançar meu objetivo. Cada passo dado e cada obstáculo vencido é para a honra e glória do teu nome.

A minha família pelo apoio e incentivo nas minhas escolhas e tomadas de decisão;

Ao prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira pela orientação e oportunidade concedida de fazer do programa de pós-graduação;

Ao prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso que aceitou assumir a minha orientação concedendo a oportunidade de aprendizado e compartilhar da sua competência, experiência, rigor científico e ética. Sou eternamente grato pela amizade e pelo direcionamento em relação ao desenvolvimento da pesquisa e também pelas palavras e conversas nos momentos de dificuldade;

Ao Prof. Dr. Sérgio Botelho por conceder o acesso aos laboratórios do Instituto Federal de Goiás para a realização dos experimentos necessários, além de compartilhar seus conhecimentos e experiências;

Aos amigos do laboratório de Reatores e Processos Catalíticos, pela parceria, acolhimento, companhia e pelo café nos momentos de intervalo. Isabela, Laiane, Ketley e Lucas, muito obrigado.

À Aqualit Tecnologia em Saneamento LTDA, principalmente ao Cassiano, por disponibilizar seus laboratórios para a realização das análises;

Ao corpo docente, técnicos e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás;

À universidade pública, gratuita e de qualidade, por proporcionar a democratização do conhecimento;

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida;

“Tempo foi algo que deus criou para evitar que as coisas acontecessem de uma única vez”.

---

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
3.1. RESÍDUOS PLÁSTICOS.....	4
3.2. BISFENOL A.....	9
3.2.1. Ocorrência e Contaminação Ambiental.....	14
3.2.2. Toxicidade.....	24
3.3. DIETIL FTALATO .....	25
3.3.1. OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	29
3.3.2. TOXICIDADE .....	38
3.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA NO CONTEXTO INTERNACIONAL.....	39
3.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS.....	39
3.5.1. BISFENOL A.....	40
3.5.2. DIETIL FTALATO.....	43
3.6. PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA .....	46
3.6.1. PROPRIEDADES DA ÁGUA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICA ..	46
3.6.2. TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA .....	51
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	54
4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	54
4.1.1. AMOSTRAS DE BPA E DEP .....	54
4.2. UNIDADE REACIONAL.....	54
4.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	55
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	56

---

4.4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA.....	56
4.4.2.	CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT E POTENCIAL HIDROGENIÔNICO .....	56
4.4.3.	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	57
4.4.4.	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA .....	58
4.4.5.	ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	58
4.4.6.	CROMATOGRAFIA A GÁS.....	59
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
5.1.	PLASTIFICANTE BISFENOL A.....	61
5.1.1.	TRATAMENTO DE BISFENOL A .....	61
5.1.2.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	61
5.1.3.	ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	62
5.2.	TRATAMENTO DO BISFENOL A COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO 64	
5.2.1.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	64
5.2.2.	ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	66
5.3.	TRATAMENTO DO BISFENOL A COM NITRATO DE COBRE II.....	68
5.3.1.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	68
5.3.2.	ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	71
5.4.	TRATAMENTO DO BISFENOL A COM FIO DE COBRE E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	74
5.4.1.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	74
5.4.2.	ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	76
5.5.	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	80
5.6.	Avaliação de atividade tóxica frente à Artemia salina.....	89
5.7.	PLASTIFICANTE DIETIL FTALATO.....	93
5.7.1.	TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO.....	93
5.7.2.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	93

---

5.7.3. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	95
5.8. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	99
5.8.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	99
5.8.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	100
5.9. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM NITRATO DE COBRE II	104
5.9.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	104
5.9.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO .....	106
5.10. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM FIO DE COBRE E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	110
5.10.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	110
5.10.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO.....	113
5.11. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	114
5.12. AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE TÓXICA FRENTE À ARTEMIA SALINA 120	
5.13. ANÁLISE DE pH.....	123
5.13.1. Análise de pH de BPA .....	123
5.13.2. Análise de pH de DEP .....	124
6. CONCLUSÕES PARCIAIS .....	126
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	128
8. REFERÊNCIAS.....	129

---

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Processos envolvidos na degradação de plásticos.....	5
<b>Figura 2</b> - Estrutura dos plásticos mais utilizados.....	6
<b>Figura 3</b> - Estrutura da molécula de bisfenol A.....	9
<b>Figura 4</b> - Estrutura da resina epóxi e do policarbonato .....	10
<b>Figura 5</b> - Estrutura de análogos relacionados do bisfenol A .....	11
<b>Figura 6</b> - Mercado global de bisfenol A (BPA).....	12
<b>Figura 7</b> - Fontes de bisfenol A.....	15
<b>Figura 8</b> - Estrutura da molécula de dietil ftalato .....	26
<b>Figura 9</b> - Estrutura dos ésteres de ftalato mais comuns .....	26
<b>Figura 10</b> - Ciclo de integração ambiental do DEP .....	29
<b>Figura 11</b> - Principais propriedades da água supercrítica .....	47
<b>Figura 12</b> - Diagrama de fases da água com opções de conversão hidrotérmica (a) e propriedades da água em condições subcríticas, próximas do ponto crítico e supercríticas a 25,3 MPa (b) .....	48
<b>Figura 13</b> - Representação da unidade reacional.....	55
<b>Figura 14</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA.....	61
<b>Figura 15</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com peróxido de hidrogênio .....	65
<b>Figura 16</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com nitrato de cobre (II) ....	69
<b>Figura 17</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com fio de cobre e peróxido de hidrogênio.....	74
<b>Figura 18</b> - Cromatograma de HPLC da amostra padrão de BPA. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 19</b> - Cromatograma da amostra de BPA tratada a 400°C. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 20</b> - Cromatograma da amostra de BPA tratada a 700°C. ....	87
<b>Figura 21</b> - Taxa de mortalidade de Artemia salina expostas à solução de BPA: (a) antes e (b) após tratamento. ....	91

---

<b>Figura 22</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP.....	95
<b>Figura 23</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com peróxido de hidrogênio. ....	100
<b>Figura 24</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com nitrato de cobre (II)..	104
<b>Figura 25</b> - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com fio de cobre e peróxido de hidrogênio.....	110
<b>Figura 26</b> - Espectro de massas da amostra padrão de DEP. ....	117
<b>Figura 27</b> - Espectro de massas da amostra de DEP a 400°C.....	118
<b>Figura 28</b> - Espectro de massas da amostra de DEP tratada a 700°C.....	119
<b>Figura 29</b> - Taxa de mortalidade de <i>Artemia salina</i> expostas à solução de DEP: (a) antes e (b) após tratamento. ....	122

---

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físicas e químicas do bisfenol A .....	14
<b>Tabela 2</b> - Concentrações $\text{ng.g}^{-1}$ e taxa de detecção de BPA em poeira interna em alguns países (Continua) .....	16
<b>Tabela 3</b> - Concentrações $\text{ng.g}^{-1}$ e taxa de detecção de BPA em poeira interna em alguns países (final) .....	18
<b>Tabela 4</b> - Concentração de BPA em águas residuais ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) tanto em afluentes como efluentes e lodo de esgoto em alguns países.....	19
<b>Tabela 5</b> - Concentração de BPA em sedimentos ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) em alguns países.....	21
<b>Tabela 6</b> - Concentração e dose diária estimada/dose de exposição dérmica de BPA em produtos de consumo ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), alimentos ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) e bebidas ( $\text{ng.L}^{-1}$ ).....	22
<b>Tabela 7</b> - Propriedades físicas e químicas do dietil ftalato. ....	28
<b>Tabela 8</b> - Concentração de DEP em efluentes de ETEs, $\mu\text{g L}^{-1}$ . ....	31
<b>Tabela 9</b> - Concentração de DEP em solo contaminado, $\text{mg.kg}^{-1}$ . ....	33
<b>Tabela 10</b> - Concentração de DEP em águas superficiais, $\text{ng.L}^{-1}$ .....	34
<b>Tabela 11</b> - Concentrações de DEP em sedimentos, $\text{ng.g}^{-1}$ . ....	35
<b>Tabela 12</b> - processos utilizados no tratamento de BPA. ....	42
<b>Tabela 13</b> - Processos utilizados no tratamento de dietil ftalato. ....	46
<b>Tabela 14</b> - Testes de oxidação para BPA e DEP. ....	56
<b>Tabela 15</b> - Parâmetros físico-químicos das amostras de bisfenol A (continua).....	80
<b>Tabela 16</b> - Avaliação de solução aquosa de BPA utilizando o teste de letalidade para Artemias salinas. ....	90
<b>Tabela 17</b> - Parâmetros físico-químicos das amostras de dietil ftalato (continua). .	114
<b>Tabela 18</b> - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP padrão. ....	117
<b>Tabela 19</b> - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP tratada a $400^{\circ}\text{C}$ . ....	118
<b>Tabela 20</b> - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP tratada a $700^{\circ}\text{C}$ . ....	119
<b>Tabela 21</b> - Teste de letalidade para Artemias salinas expostas ao plastificante dietil ftalato. ....	121
<b>Tabela 22</b> - Valores de pH para o tratamento de BPA.....	123

---

<b>Tabela 23</b> - Valores de pH para o tratamento de DEP.....	124
----------------------------------------------------------------	-----

## RESUMO

Ésteres de ácido ftálico (PAEs) e o bisfenol A (BPA) são resíduos plásticos classificados como contaminantes orgânicos emergentes que podem prejudicar a biota e a saúde humana. Esses resíduos surgem como consequência da fragmentação de plásticos em seus monômeros ou pela lixiviação de compostos usados como plastificantes, como é o caso do BPA e do DEP. Além de contaminantes de preocupação emergente, esses compostos também são classificados como desreguladores do sistema endócrino (EDCs), interagindo com receptores do estrogênio e causando danos à saúde humana e também ao meio ambiente. Mesmo com a disponibilidade de métodos físicos e químicos de tratamento de águas residuais, os métodos clássicos de tratamento para esses compostos demonstraram não ser eficientes na remoção desses compostos refratários. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi utilizar a tecnologia de oxidação em água supercrítica (OASC) na investigação da degradação dos resíduos plásticos BPA e DEP em amostras aquosas. As variáveis vazão, temperatura, concentração de agente oxidante ( $H_2O_2$ ) e de catalisador homogêneo e heterogêneo, tais como  $Cu(NO_3)_2$  e fio de cobre metálico, respectivamente foram usadas como parâmetros para os testes. Foi usado também cobre metálico na forma de fio juntamente com  $H_2O_2$ . Após tratamento usando OASC Verificou-se que as eficiências de remoção de carbono orgânico total (COT) aumentaram linearmente em relação ao aumento de temperatura na faixa de 400°C a 700°C para todos os testes com BPA e DEP. Para todos os testes realizados, a melhor eficiência na remoção de carbono orgânico total (COT) para o BPA foi alcançada na temperatura de 700°C, concentração de oxidante de 60 mM e vazão de 10 mL.min<sup>-1</sup>, alcançando 91% de remoção. Para o DEP a melhor eficiência de remoção foi alcançada na temperatura de 700°C, concentração de oxidante de 23 mM e vazão de 10 mL.min<sup>-1</sup>, alcançando 85% de remoção. A análise por cromatografia gasosa foi realizada para os componentes gasosos e revelou a presença dos gases hidrogênio, dióxido de carbono, etano, etileno, metano e monóxido de carbono. A análise da fração líquida para as amostras de BPA na melhor condição de tratamento foi realizada por cromatográfica líquida acoplada à espectrometria de massas e revelou

---

a presença do intermediário 2-fenil-2-propanol como principal produto de degradação. A fração líquida para as amostras de DEP na melhor condição de tratamento foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e revelou a presença de hidrocarbonetos de cadeia alifática, como decosano, triacontano, tetracosano e eicosano como principais produtos de degradação. Portanto, a utilização da tecnologia supercrítica revelou ser um método eficiente para o tratamento de amostras aquosas contendo BPA e DEP.

Palavras-chave: Água supercrítica; resíduos plásticos; bisfenol A; dietil ftalato; Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

Phthalic acid esters (PAEs) and bisphenol A (BPA) are plastic waste classified as emerging organic contaminants that can harm biota and human health. These residues arise as a result of the fragmentation of plastics into their monomers or the leaching of compounds used as plasticizers, such as BPA and DEP. In addition to contaminants of emerging concern, these compounds are also classified as endocrine disruptors (EDCs), interacting with estrogen receptors and causing harm to human health and the environment. Even with the availability of physical and chemical wastewater treatment methods, classical treatment methods for these compounds have proven not to be efficient in removing these refractory compounds. Therefore, the objective of this work was to use supercritical water oxidation (OASC) technology to investigate the degradation of BPA and DEP plastic waste in aqueous samples. The variables flow rate, temperature, concentration of oxidizing agent ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and homogeneous and heterogeneous catalyst, such as  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and metallic copper wire, respectively were used as parameters for the tests. Metallic copper was also used in the form of a wire together with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . After treatment using OASC Total organic carbon (TOC) removal efficiencies were found to increase linearly with increasing temperature in the range of  $400^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$  for all tests with BPA and DEP. For all tests carried out, the best efficiency in removing total organic carbon (TOC) for BPA was achieved at a temperature of  $700^\circ\text{C}$ , oxidant concentration of 60 mM and flow rate of  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , reaching 91% of removal. For DEP, the best removal efficiency was achieved at a temperature of  $700^\circ\text{C}$ , oxidant concentration of 23 mM and flow rate of  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , achieving 85% removal. Gas chromatography analysis was carried out for the gaseous components and revealed the presence of hydrogen, carbon dioxide, ethane, ethylene, methane and carbon monoxide gases. The analysis of the liquid fraction for BPA samples in the best treatment condition was carried out using liquid chromatography coupled to mass spectrometry and revealed the presence of the intermediate 2-phenyl-2-propanol as the main degradation product. The liquid fraction for DEP samples in the best treatment condition was performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry and revealed the presence of aliphatic chain hydrocarbons, such as decosane, triacontane, tetracosane and eicosane as the main degradation products.

---

Therefore, the use of supercritical technology proved to be an efficient method for treating aqueous samples containing BPA and DEP.

Keywords: Supercritical water; plastic waste; bisphenol A; diethyl phthalate; Wastewater treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o rápido processo de industrialização e urbanização, diversos poluentes emergentes, como por exemplo, produtos de cuidados pessoais, compostos farmacêuticos e substâncias classificadas como desreguladoras do sistema endócrino, têm sido identificados no ambiente aquático ao longo das últimas décadas. Dentre esses compostos, os resíduos plásticos ocupam posição de destaque, uma vez que são considerados como substâncias tóxicas para o meio ambiente e para o ser humano (GODIYA; PARK, 2022).

O avanço da indústria de plásticos e seus derivados tem desempenhado um papel significativo na evolução da vida humana. Os primeiros plastificantes comerciais foram produzidos em 1846 e, até o final da década de 1920, o dietil ftalato (DEP) foi o primeiro éster de ácido ftálico (PAE) a ser introduzido globalmente. Desde a década de 1950, o bisfenol A (BPA) tem sido usado como monômero sintético em muitos processos industriais. Assim, a produção de BPA aumentou rapidamente, tornando-se um dos produtos químicos mais produzidos e utilizados em todo o mundo, apesar de ser reconhecido como um estrogênio sintético (JUREWICZ et al., 2021; LIU et al., 2021).

Nos últimos anos, os contaminantes ambientais resultantes de atividades antropogênicas têm chamado a atenção da comunidade científica em todo o mundo. Dentre esses contaminantes, os plásticos ocupam posição de destaque tornando-se uma preocupação crescente devido ao grande impacto que causam no ambiente aquático (mares e rios), no solo e na saúde humana. Devido às características como versatilidade, durabilidade, estabilidade, leveza e baixos custos de produção, os plásticos se tornaram materiais classificados como essenciais em vários campos de desenvolvimento social e econômico. (LEE; CHAE, 2021).

Uma das grandes preocupações em relação à contaminação ambiental pelos plásticos está diretamente relacionada ao surgimento de resíduos plásticos que podem surgir por duas vias. A fonte primária, como resultado dos processos de fabricação de plásticos e a fonte secundária como resultado da degradação de resíduos de plásticos (LINDBLAD et al., 2021). A degradação dos plásticos, uma vez inseridos no meio ambiente, ocorre pela ação do intemperismo, sendo

fragmentados pela ação da radiação ultravioleta e altas temperaturas (FRED-AHMADU et al., 2020).

De acordo com a associação comercial de plásticos na Europa (PLASTIC EUROPE 2020), em 2019 a produção global de plásticos atingiu quase 370 milhões de toneladas sendo que menos de 10% foram reciclados. A produção extensiva de plástico se deve ao crescimento exponencial da população mundial, o que resulta em uma entrada estimada de 4,8 a 12,7 milhões de toneladas de plásticos nos oceanos através de rios e lagos por meio do descarte inadequado no meio ambiente. Os resíduos plásticos tem sido detectados no ambiente em diferentes matrizes, como águas profundas, sedimentos, solo, organismos e plantas e isso tem se tornado motivo de preocupação em todo mundo (KANHAI et al., 2019). No Brasil, as pesquisas envolvendo contaminação por resíduos plásticos são concentradas principalmente em ambientes litorâneos, sendo que as regiões sul e sudeste apresentam são as que apresentam o maior consumo dos produtos à base de plástico. A produção de materiais plásticos no Brasil em 2018 foi de 8,3 milhões de toneladas e o país só recicla em torno de 1,3%, revelando o potencial de contaminação por esses resíduos (DE CARVALHO; BAPTISTA NETO, 2016).

Diante do cenário de contaminação e da necessidade de uma conscientização de proteção ambiental e de uma economia sustentável, torna-se necessário o uso de tecnologias que promovam o tratamento dessas substâncias que estão presentes em matrizes aquosas. Nesse contexto, o uso da tecnologia supercrítica para o tratamento de resíduos plásticos tem se mostrado uma abordagem promissora para o tratamento desses compostos persistentes (BAI et al., 2020). Isso se deve às propriedades da água que em condições específicas de temperatura e pressão atingir o estado supercrítico assumindo característica tanto de líquido como de gás. Nessa condição, a água se assemelha a um gás denso que apresenta propriedades de transporte, menor valor de massa específica, alto coeficiente de difusão, assim como alta capacidade de solubilizar a matéria orgânica e proporcionar um ambiente homogêneo para a ocorrência de reações químicas com taxas elevadas, além de facilitar a transferência de massa no sistema (WANG et al., 2017c).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Promover o tratamento dos poluentes orgânicos de resíduos plásticos bisfenol A e dietil ftalato com o uso de processos hidrotérmicos de gaseificação em água sob condições supercríticas.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito das condições de temperatura à pressão constante (260 bar) no tratamento dos resíduos plásticos BPA e DEP, assim como na produção de gases;
- Caracterizar as amostras sem tratamento e tratadas por meio de análises de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), determinação de metais e outros parâmetros que indicam a qualidade do processo de tratamento;
- Realizar a caracterização por meio de cromatografia gasosa dos gases produzidos pelos processos de tratamento com água em condição supercrítica;
- Investigar os produtos de degradação da fase líquida através da cromatografia líquida, cromatografia gasosa e espectrometria de massas.
- Avaliar a qualidade de tratamento das amostras de acordo com legislações e normas nacionais e internacionais que dispõe de padrões e diretrizes para a qualidade de tratamento de águas;
- Investigar a toxicidade desses poluentes em relação ao microcrustáceo *Artemia salina*.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1. RESÍDUOS PLÁSTICOS**

Nas últimas décadas, o aumento da poluição ambiental tem sido uma preocupação constante, à medida que a liberação indiscriminada de produtos químicos e resíduos orgânicos afeta significativamente a saúde humana, os ecossistemas e a economia. Recentemente, novas fontes de poluição ambiental têm sido identificadas, como plásticos e compostos desreguladores endócrinos, gerando grande preocupação em relação aos impactos no meio ambiente e contribuindo para uma crise ambiental em desenvolvimento (WU et al., 2019).

Em um curto período, o acúmulo de plástico no meio ambiente atingiu proporções alarmantes, levando-nos possivelmente a um ponto sem retorno. Embora a carga plástica no ambiente seja significativa, ainda há pouco conhecimento sobre os efeitos nos ecossistemas terrestres e nos organismos, apesar da possibilidade de os plásticos e seus aditivos químicos terem impactos inimagináveis (WANG; ZHAO; XING, 2021).

A composição química, os produtos de degradação e as possíveis misturas resultantes de detritos plásticos no meio ambiente são parcialmente conhecidos, mas ainda requerem maior investigação para compreender plenamente suas implicações de longo prazo, algumas das quais ainda desconhecidas. A resistência dos materiais plásticos à degradação tem sido uma crescente preocupação na comunidade científica global. Os plásticos são fragmentados em partículas menores, denominadas microplásticos, devido a processos biológicos e abióticos resultantes de intemperismo ambiental, bem como pelo processo de lixiviação causado por fatores ambientais. Esses microplásticos são classificados de acordo com o seu tamanho, ampliando o debate sobre seus efeitos no meio ambiente. (ALIMI et al., 2018).

A degradação abiótica refere-se a alterações nas propriedades físicas ou químicas dos plásticos causadas por fatores não biológicos, como luz, temperatura, ar, água e forças mecânicas. Por outro lado, a degradação biótica envolve a decomposição dos plásticos por organismos ou processos bioquímicos, incluindo a ação de bactérias e fungos. Esses dois processos distintos desempenham papéis importantes na quebra e deterioração dos

plásticos no meio ambiente. (ZHANG et al., 2021a). Os processos gerais de degradação de plásticos são ilustrados na figura 1.

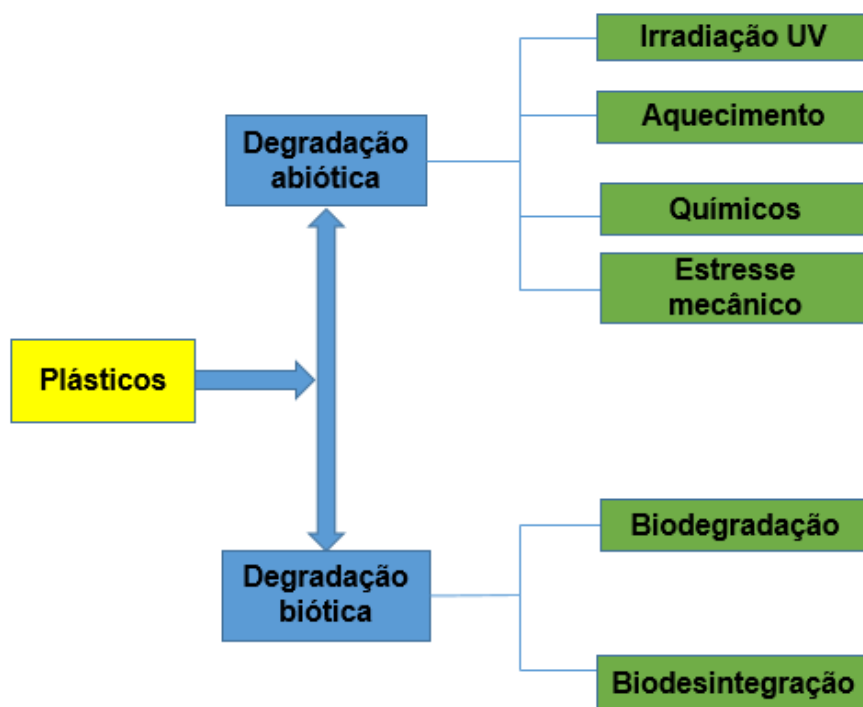
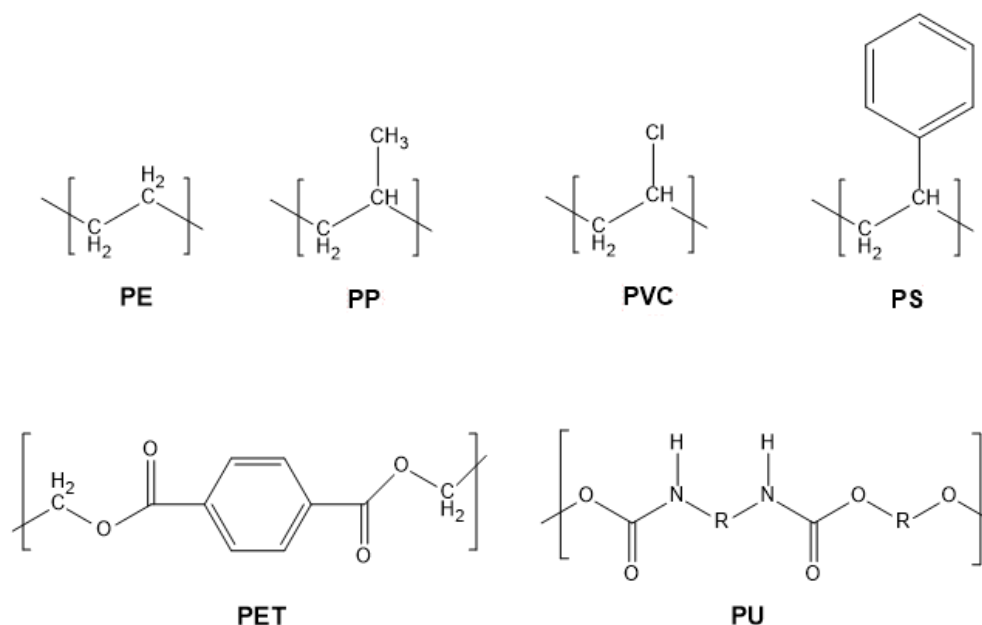


Figura 1 - Processos envolvidos na degradação de plásticos

Em 2021, aproximadamente 391 milhões de toneladas de plástico foram produzidas. Durante a síntese, diversos tipos de polímeros são criados, incluindo polietileno, polipropileno, policloreto de vinila e poliestireno. Infelizmente, o processo de coleta e gerenciamento do lixo plástico muitas vezes é ineficiente, resultando no armazenamento inadequado ou no descarte no meio ambiente, o que leva a um aumento na quantidade de plástico presente no ecossistema. Conseqüentemente, os resíduos plásticos se fragmentam gradualmente em partículas menores, dando origem a macroplásticos, microplásticos e, posteriormente, a nanoplásticos de tamanho reduzido.

Atualmente, os plásticos mais utilizados são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET) e poliuretano (PU) (figura x). Esses plásticos são classificados em duas categorias: polímeros de cadeia principal com ligação simples C-C e polímeros heteroatômicos. Os polímeros de cadeia principal com ligação simples C-C, incluindo PE, PVC, PS e PP, representam 77% da participação total no mercado.

Esses polímeros são altamente resistentes à hidrólise e biodegradação, porém são suscetíveis à oxidação térmica. Por outro lado, os polímeros heteroatômicos, como PET e PU, representam aproximadamente 18% da participação no mercado. Esses polímeros podem ser processados por foto-oxidação, hidrólise e degradação biológica.



**Figura 2** - Estrutura dos plásticos mais utilizados.

Em resumo, as duas categorias de plásticos têm características distintas em termos de resistência à degradação, com os polímeros de cadeia principal sendo mais resistentes à hidrólise e biodegradação, e os polímeros heteroatômicos sendo mais suscetíveis a processos de degradação por foto-oxidação, hidrólise e ação biológica.

Segundo relatório da ONU, a partir de 2020, a produção anual de resíduos plásticos ultrapassou 400 milhões de toneladas. Projeções apontam que até 2035, a produção de plásticos deve dobrar, chegando a 800 milhões de toneladas anuais, e pode atingir 1,6 bilhão de toneladas até 2050. Esses dados refletem o crescente desafio em lidar com a quantidade crescente de resíduos plásticos e suas consequências ambientais e para a saúde humana. Além disso, é importante destacar que o processo de fabricação do plástico gera uma significativa quantidade de substâncias gasosas prejudiciais ao ar, incluindo monóxido de carbono, dioxinas, óxidos de nitrogênio e cianeto de hidrogênio, o

que pode representar uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana.(BARRA, R. AND LEONARD, 2018; ROYER et al., 2018)

Os resíduos plásticos podem servir como veículos para poluentes orgânicos, produtos químicos, metais pesados e patógenos. Além disso, a degradação abiótica do plástico resulta na liberação de compostos altamente tóxicos, prejudicando a qualidade do solo e da água, com os oceanos contaminados com cerca de 5,25 trilhões de partículas nano, macro e microplásticas, totalizando 269 toneladas em peso. Muitos dos resíduos plásticos possuem natureza hidrofóbica, o que aumenta a agregação com outros poluentes, como hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), poluentes orgânicos e difenóis policlorados. Essa afinidade dos plásticos com outros poluentes pode intensificar os impactos no meio ambiente e acarretar maiores riscos à saúde humana.(CHEN et al., 2019; TANG et al., 2021)

Indubitavelmente, a vida aquática enfrenta uma grave poluição causada por resíduos plásticos abandonados em variados corpos d'água, abrangendo lagos, rios, lagoas e outros. A ocorrência de resíduos plásticos em corpos d'água causa perturbações no fluxo natural, restringindo a capacidade de reprodução dos peixes e afetando negativamente organismos essenciais. Além disso, os polímeros presentes nos oceanos podem contribuir para o aquecimento global, uma vez que criam uma cobertura que inibe o crescimento do plâncton.(PROSHAD et al., 2017)

No que diz respeito à contaminação do solo, diversos tipos de resíduos plásticos podem poluir o solo, seja por se acumularem na superfície ou por infiltrarem-se em camadas mais profundas do solo através de diferentes vias, como lodo, fertilizantes, irrigação com águas residuais, aterros sanitários, biossólidos ou outras fontes. A fragmentação dos plásticos em microplásticos (MP) na camada superficial do solo é causada tanto pela variação de temperatura quanto pela foto-oxidação. Esses microplásticos fragmentados podem ser transportados para camadas mais profundas do solo por meio das plantas e pela atividade dos organismos do solo, o que resulta na contaminação das águas subterrâneas e na deterioração das propriedades do solo.(HORTON et al., 2017; LOZANO; RILLIG, 2020)

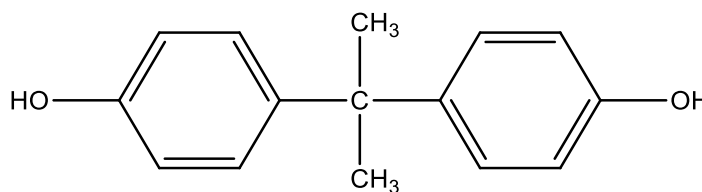
Por fim, é importante ressaltar que a incineração de resíduos plásticos é uma das principais fontes de poluição do ar nos dias de hoje, liberando uma série de poluentes na atmosfera. Dentre os principais poluentes liberados durante o processo de incineração, destacam-se material particulado (PMs), metais, aldeídos (-CHO), metano (CH<sub>4</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), furano (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), compostos orgânicos voláteis (VOCs) e outras substâncias, como material sólido (ou seja, cinzas resultantes), que contribuem para o aumento dos níveis de metais pesados, compostos inorgânicos e sais orgânicos no ambiente. (KIM et al., 2021; TANG et al., 2021).

Quando se trata da saúde humana, é crucial considerar o impacto do descarte de plástico, que pode afetá-la tanto diretamente, por meio da inalação, quanto indiretamente, por meio da digestão. Especialmente, a presença persistente de microplásticos pode desencadear diversas respostas biológicas, tais como inflamação, genotoxicidade, apoptose, estresse oxidativo e necrose. Caso ocorra uma exposição contínua, pode-se enfrentar resultados graves, incluindo danos teciduais, fibrose e até mesmo o risco de desenvolver câncer. Vale mencionar que a própria composição dos polímeros pode ocasionar uma série de efeitos químicos por meio da lixiviação de produtos químicos não ligados e/ou monômeros residuais, ou até mesmo pela dessorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos associados, o que pode representar uma ameaça para a saúde humana. (PRATA et al., 2020).

Os plásticos passam por transformações e processos de degradação que resultam na liberação de seus aditivos químicos, ou seja, os produtos químicos associados a eles. Esses aditivos podem incluir PACs, compostos orgânicos e inorgânicos, metais, metaloides, hidrocarbonetos poliaromáticos, substâncias per-fluoroalquil, fenis policlorados e os plastificantes que são amplamente utilizados, como o bisfenol A (BPA) e os ftalatos, como o dietil ftalato DEP. Os plastificantes BPA e DEP são classificados como poluentes de preocupação emergente (CEC), bem como desreguladores do sistema endócrino (EDC) e tem sido motivo de preocupação significativa, devido à sua toxicidade para o meio ambiente e para a saúde humana (BHAGWAT et al., 2021).

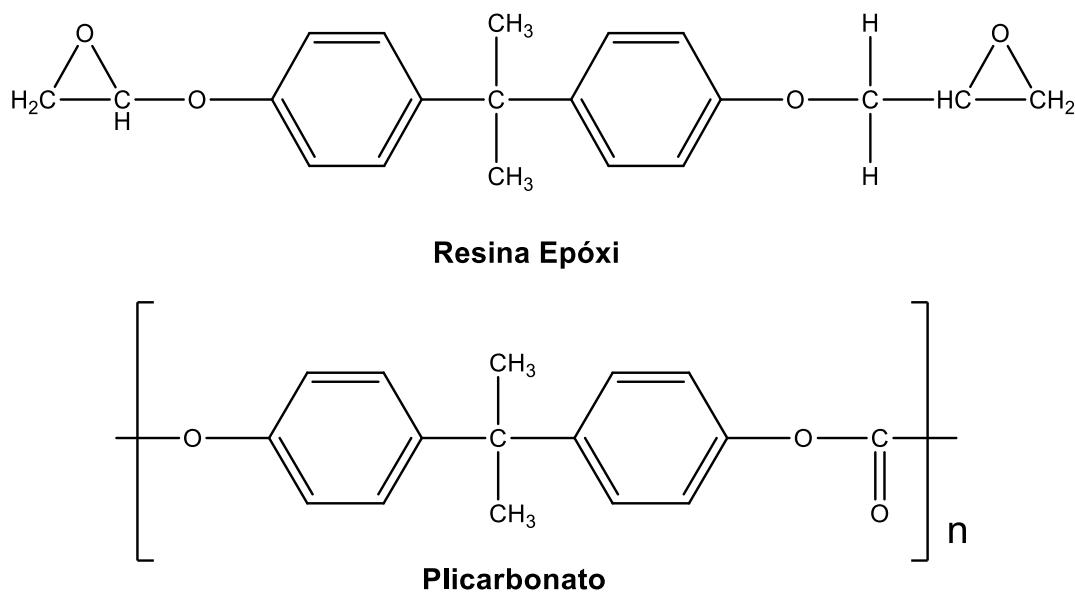
### 3.2. BISFENOL A

O bisfenol A (BPA) (**figura 2**), também conhecido como [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano foi sintetizado pela primeira vez pelo químico Aleksandr P. Dianin em 1891. Recentemente esse produto químico tornou-se conhecido por suas propriedades desreguladoras endócrinas semelhantes às do estrogênio. Desde 1954 o BPA tem sido utilizado principalmente como monômero para produzir materiais poliméricos, como resinas epóxi, policarbonatos e resinas polissulfonas (OHORE; SONGHE, 2019a; XIAO et al., 2020a).



**Figura 3** - Estrutura da molécula de bisfenol A

O processo de síntese do BPA e seus análogos é bastante simplista, pois envolve uma reação de condensação do fenol com o solvente e catalisador apropriados. BPA, BPAF, BPF e BPS podem ser produzidos combinando fenol com acetona, hexafluoroacetona, formaldeído e trióxido de enxofre, respectivamente. Devido ao seu uso generalizado, a Agência de Proteção Ambiental categorizou o BPA como um produto químico de produção em alto volume. Além de atuar como endurecedor de plástico, o BPA pode ser incorporado na matriz polimérica como antioxidante para retardar a degradação oxidativa de materiais plásticos expostos à radiação ultravioleta (UV). Como mencionado anteriormente, um dos principais usos do BPA é a produção de policarbonato (65%), resinas à base de epóxi (30%) (figura x) e uma pequena quantidade (2–5%) é usada como estabilizador e antioxidante na produção de PVC e como precursor na fabricação de um retardador de chama bromado tetrabromobisfenol A (TBBPA) (“Agência de Proteção Ambiental”, 2020; THOENE et al., 2018).

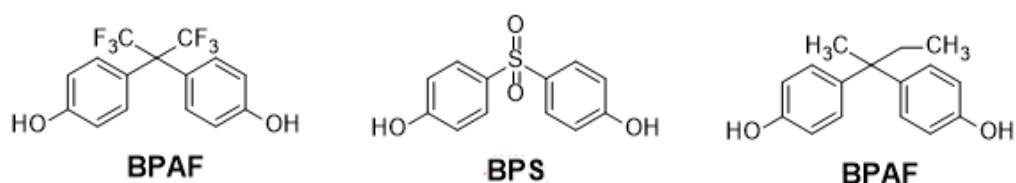


**Figura 4** - Estrutura da resina epóxi e do policarbonato

Os plásticos contendo policarbonato BPA têm alto impacto, resistência, dureza, tenacidade, transparência, forte resistência à temperatura (-40 a 145 °C) e resistência a muitos ácidos e óleos. Os policarbonatos podem ser encontrados em materiais de construção de edifícios, CDs, garrafas reutilizáveis, recipientes para alimentos, equipamentos elétricos e eletrônicos, equipamentos domésticos e de escritório como batedeiras, micro-ondas, TVs, telefones e computadores. As resinas epóxi são utilizadas em revestimentos de bobinas (móveis de escritório, eletrodomésticos), revestimentos de alimentos e bebidas, pisos e adesivos. Além disso, o BPA pode ser encontrado em papéis térmicos como revelador de cor (por exemplo, recibos), bem como em toalhas de papel feitas de papel reciclado. O BPA também pode ser encontrado em componentes veiculares, óleo lubrificante, betume/asfalto e tintas rodoviárias. Recentemente, foi relatada a presença de BPA em roupas novas e usadas (RIBEIRO; LADEIRA; VIEGAS, 2017; WANG et al., 2019a).

Em razão das limitações aplicadas ao uso do BPA, observou-se um aumento na utilização mais frequente de seus análogos (figura 3). O BPAF é utilizado como agente de reticulação na produção de fluoroelastômeros e fluoropolímeros e na produção de policarbonatos, poliésteres e alguns polímeros de contato com alimentos. O BPB é utilizado para a fabricação de resinas fenólicas, enquanto o BPF é utilizado na fabricação de resinas epóxi e policarbonatos. O BPS tem sido utilizado para a produção de resinas epóxi,

papéis térmicos e mamadeiras. O BPS possui mais estabilidade que o BPA, com maior resistência ao sol e ao calor. No entanto, a segurança dos análogos acima mencionados também foi questionada, uma vez que também surgiram relatos sobre o seu potencial efeito desregulador endócrino. À medida que surgiram relatos sobre as capacidades de desregulação endócrina do BPB, a Agência Francesa de Saúde e Segurança Alimentar, Ambiental e Ocupacional (ANSES) propôs que o BPB fosse identificado como uma substância de grande preocupação ao abrigo do regulamento europeu (“Agência Europeia dos Produtos Químicos”, 2020; “ANSES”, 2021; SERRA et al., 2019).



**Figura 5** - Estrutura de análogos relacionados do bisfenol A

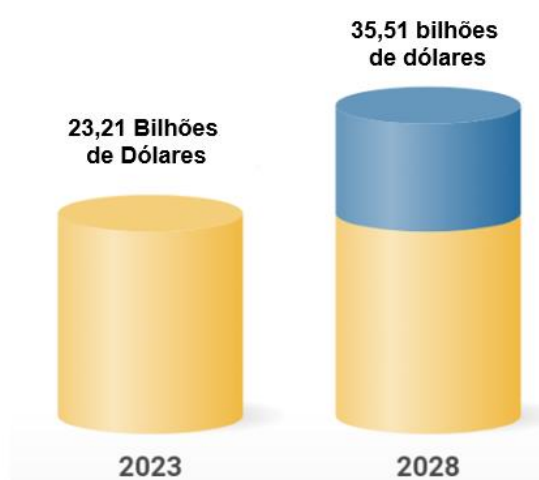
Devido à rápida industrialização e urbanização, diversos contaminantes emergentes, incluindo produtos de higiene pessoal (PHPs), substâncias farmacologicamente ativas (SFAs), compostos que interferem no sistema endócrino (CSEs) e adoçantes artificiais (AAs) foram encontrados no ambiente aquático nas últimas décadas. Esses contaminantes emergentes estão recebendo atenção considerável no campo da pesquisa ambiental devido à sua presença crescente no ambiente aquático e à sua capacidade de causar danos agudos ao meio ambiente e à população humana (TRAN et al., 2017).

Os compostos desreguladores endócrinos (EDCs) foram encontrados em quase todos os sistemas aquáticos, incluindo águas subterrâneas, águas superficiais, riachos, lixiviados de aterro sanitário e efluentes industriais. Os compostos desreguladores endócrinos perturbam o funcionamento do sistema endócrino humano, bloqueando a produção de hormônios naturais ou imitando-os e podem ser amplamente classificados como compostos poliméricos (por exemplo, plásticos e ftalatos), compostos naturais (por exemplo, estradiol e daidzeína) e produtos químicos industriais ou sintéticos (por exemplo, BPA, furanos e pesticidas) (GODIYA; PARK, 2022).

Diversos produtos industriais como papel térmico, recipientes para alimentos, mamadeiras, produtos de cuidados pessoais, retardadores de chama, materiais de construção, produtos eletrônicos e equipamentos médicos estão entre os materiais poliméricos que são amplamente produzidos à base de BPA (WANG; CHEN; BORNEHAG, 2016). Pelo fato desses produtos possuírem grande uso, o BPA se tornou um dos produtos químicos mais produzidos no mundo.

### Mercado global de Bisfenol A (BPA)

Previsão de crescimento anual de 8,9%



**Figura 6** - Mercado global de bisfenol A (BPA)

Vestígios de BPA foram encontrados em todo o mundo, incluindo na China, Egito, Canadá, França, Sul da Alemanha, EUA, Sudoeste da Nigéria e Brasil. (ZHANG et al., 2020a) relataram as concentrações de BPA na água de origem e na água potável de várias regiões e descobriram que 19 em cada 20 estações de tratamento de água potável na China tinham 5–14 ng/L de BPA. O mesmo cenário foi observado nas águas superficiais do sul da Alemanha, França e Canadá. A principal razão por trás do aumento da ocorrência de BPA é a crescente demanda por plásticos de policarbonato e resinas epóxi. De acordo com o relatório de Previsão e Mercado Global de Bisfenol A (BPA) 2023 – 2028, o mercado global de BPA atingiu 10,92 bilhões de dólares em 2020 e 20,95 bilhões de dólares em 2022. Auxiliado pela crescente demanda por plásticos em diversas indústrias, o mercado deverá crescer ainda mais a um CAGR (taxa de crescimento anual composta) de 8,9% entre 2023 e 2028 para atingir um valor

de 35,59 bilhões de dólares até 2028 (figura4) (<https://www.researchandmarkets.com/reports/5775238/global-bisphenol-bpa-market-report-forecast>”).

No ano de 2012, a quantidade de BPA produzida no mundo excedeu 4,6 milhões de toneladas. Da produção total, a Ásia representou 53%, seguida pela Europa com 25% e América do Norte com 18%. Os Estados Unidos, China, Coréia do Sul e Japão são os quatro maiores produtores de BPA do mundo. Estima-se que a produção global de BPA deverá exceder 10 milhões de toneladas até 2022 e sua produção em massa e o uso frequente resultaram em sua liberação e ampla distribuição no ambiente natural (KOBROOB et al., 2018; PELCH et al., 2019; XIAO et al., 2020b).

Os seres humanos estão expostos ao BPA de forma direta ou indireta e essa exposição pode ocorrer por inalação de poeira, exposição cutânea e ingestão. Essa exposição compreende várias concentrações (0,27 a 10,6 ng/mL), com ingestão global estimada de 30,76 ng/kg de peso corporal por dia, sendo que a principal via de exposição do BPA em humanos é por ingestão, e isso representa 90% das exposições ao BPA (HUANG et al., 2017; TONER et al., 2018).

Como o BPA é um monômero utilizado na fabricação de vários tipos de plásticos, dentre os quais se destaca o policarbonato, vários estudos tem demonstrado que o BPA não polimerizado ou degradado pode migrar para o ambiente e os alimentos, o que causa grande preocupação devido aos riscos causados à saúde humana. Alguns parâmetros podem causar degradação e a consequente migração de BPA, como por exemplo, altas temperaturas e pH elevado (ZHANG; LI; YAN, 2020).

O BPA em condições ambientes é um composto orgânico sólido, cristalino e estável comercializado na forma de pastilhas, flocos ou cristais e apresenta propriedades físico-químicas únicas, como solubilidade moderada em água, menor volatilidade e baixa pressão de vapor. Como resultado dessas propriedades, o BPA torna-se muito tóxico para o ambiente aquático e para os organismos que nele habitam, mesmo em quantidades muito pequenas (ou seja, 1.000–10.000 µg/L) e apresenta função estrogênica mesmo em concentrações inferiores a 1 µg/m<sup>3</sup>. Além disso, o BPA está entre os compostos mais produzidos

e consumidos globalmente. Na tabela 1 estão listadas as principais propriedades físicas e químicas desse composto.

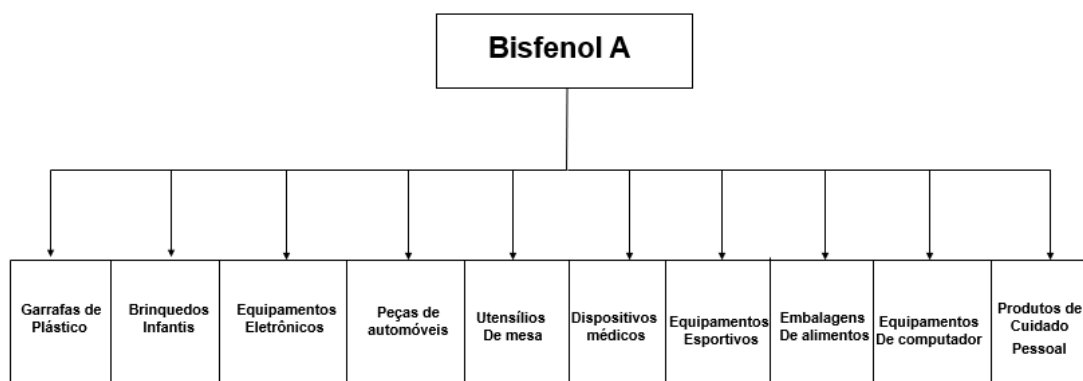
**Tabela 1** - Propriedades físicas e químicas do bisfenol A

Propriedade	Valor
Massa molar	228 g.mol <sup>-1</sup>
Fórmula molecular	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Densidade	1.195 g.cm <sup>-3</sup> (25°C)
Ponto de ebulição	398°C (760 mm.Hg)
Ponto de fusão	155°C
pKa	9,59 – 11,30
Solubilidade em água	300 mg.L <sup>-1</sup> (25°C)
Pressão de vapor	5,3 x 10 <sup>-6</sup> KPa (25°C)

**Fonte:** (OHORE; SONGHE, 2019b).

### 3.2.1. Ocorrência e Contaminação Ambiental

O BPA é considerado um dos blocos de construção de muitos produtos plásticos e possui um grande potencial de contaminação ambiental. As principais fontes de BPA estão representadas na figura 5. Portanto, ele foi identificado como um contaminante ambiental, mostrando sua ocorrência em compartimentos ambientais como ar, água, solo, sedimentos, poeira interna e tecidos humanos. Além disso, o BPA foi identificado como um agente desregulador endócrino (EDC) que está potencialmente associado ao desenvolvimento de várias doenças como como câncer de mama, infertilidade, disfunção cognitiva, diabetes, doenças cardiovasculares e obesidade (CASERTA et al., 2013; KASS et al., 2012; TIAN et al., 2011; WANG et al., 2012).



**Figura 7** - Fontes de bisfenol A

Devido aos efeitos prejudiciais à saúde humana, alguns países como Japão, Canadá, e união Europeia baniram o BPA em alguns produtos de consumo e algumas empresas retiraram o BPA de suas embalagens de plástico e alimentos enlatados, substituindo o BPA por seus análogos bisfenol S (BPS), bisfenol P (BPP), bisfenol Z (BPZ), bisfenol AP (BPAP), bisfenol AF (BPAF), bisfenol E (BPE), e bisfenol F (BPF), sendo que dentre as alternativas, BPS e BPF são os mais usados em produtos comerciais e de consumo. No entanto, uma vez que o BPS e BPF são estruturalmente semelhantes ao BPA, muitos estudos os identificaram como EDCs (químicos desreguladores endócrinos) e sendo assim, eles podem causar o mesmo efeito tóxico que o BPA (ROCHESTER; BOLDEN, 2015).

Uma das fontes potenciais de exposição humana ao BPA é a poeira interna em ambientes, uma vez que as pessoas passam a maior parte do tempo dentro de ambientes residenciais ou de trabalho e a entrada no corpo ocorre por inalação e exposição dérmica à poeira. A tabela 2 mostra a faixa de concentração de BPA (em  $\text{ng.g}^{-1}$ ) e concentração média em alguns países. Em Cingapura, o BPA foi encontrado em amostras de poeira e de urina em média de 3420 e 2,61  $\text{ng.g}^{-1}$  respectivamente. Estudos conduzidos na Polônia e na Espanha em diferentes ambientes como laboratórios, residências, escritórios, lojas de roupas, salas de estar, quartos e carros revelaram a presença de BPA em amostras de poeira nesses ambientes em concentração variando de 561 a 9505  $\text{ng.g}^{-1}$  (VELÁZQUEZ-GÓMEZ; HURTADO-FERNÁNDEZ; LACORTE, 2019)

**Tabela 2** - Concentrações ng.g<sup>-1</sup> e taxa de detecção de BPA em poeira interna em alguns países (Continua)

Pais	Local de amostragem	Faixa de Concentração	Concentração Média	Referência
Singapura	Casas	<1792 - 22516	3420	Liu et al. (2019)
Polônia	Salas de casa, laboratório de química, vestiário de loja de roupas	561–9504	2726	Caban e Stepnowski (2020a)
Espanha	quartos, salas, carros, escritórios	3803-13486	-	Dueñas-Mas et al. (2019)
Espanha	Locais públicos: museus, bibliotecas públicas, escolas secundárias	32571 - 48647 (público) 350-6001 (privado)	-	Velázquez-Gómez et al. (2019)
Hong Kong	Locais privados: carros, casas jardins de infância, escolas primárias	10–200	79	Deng et al. (2018a, b)
China	dormitórios universitários	ND –32500	80	H.Zang et.al, (2020)

China	Casas	<50-5200	610	J.Zang et al, (2020)
Colômbia		<50-5100	750	
Grécia		2100–22000	5700	
Índia		<50-7100	310	

---

**Tabela 3** - Concentrações ng.g-1 e taxa de detecção de BPA em poeira interna em alguns países (final)

Pais	Local de amostragem	Faixa de Concentração	Concentração Média	Referência
Japão	Casas	3300–36000	6400	J.Zang et al, (2020)
Kuwait		130–9000	1300	
Paquistão		<50-3100	260	
Romênia		900–12.000	2600	
Arábia Saudita		570–17000	3900	
Coreia do Sul		1800–17000	7500	
EUA		950-8200	2800	
Vietnã		<50-13000	770	

Numa investigação diferente na Espanha, o BPA foi encontrado em vários locais comunitários, como museus, bibliotecas públicas e escolas secundárias. Níveis mais elevados de BPA (32.571-48.647 ng.g<sup>-1</sup>) foram relatados nesses locais públicos em comparação com casas, carros e escritórios. Estes valores também foram mais elevados em comparação com os de outros locais comunitários, como jardins de infância e escolas primárias em Hong Kong (79 ng.g<sup>-1</sup>) e em dormitórios universitários chineses (2980 ng.g<sup>-1</sup>). Num outro estudo, a ocorrência de BPA foi avaliada em 286 amostras de poeira doméstica em ambientes fechados. Essas amostras foram coletadas de 12 países (China, Colômbia, Grécia, Índia, Japão, Kuwait, Paquistão, Romênia, Arábia Saudita, Coreia do Sul, EUA e Vietnã). A maior concentração de BPA na poeira doméstica foi encontrada em amostras da Coreia do Sul (7.500 ng.g<sup>-1</sup>), seguida pelo Japão (6.400 ng.g<sup>-1</sup>), Grécia (5.700 ng.g<sup>-1</sup>), Arábia Saudita (3.900 ng.g<sup>-1</sup>) e os EUA (2.800 ng.g<sup>-1</sup>) (ZHANG et al., 2020b).

**Tabela 4** - Concentração de BPA em águas residuais (ng.L<sup>-1</sup>) tanto em afluentes como efluentes e lodo de esgoto em alguns países.

Amostra	País	Composto	Concentração média	Referência
Águas residuais	Eslovênia	BPA	1,65 (afl), 7,74 (efl)	Cesen et al. 2018
	EUA	BPA	90,0 (afl), 42,9 (efl)	Xue e Kannan(2019)
	China	BPA	412 (afl), 30,0 (efl)	Sun et al. (2018)
Lodo de esgoto	China	BPA	43	Pang et al. (2019)
	EUA	BPA	238–961	Xue e Kannan (2019)

As estações de tratamento de águas residuais (ETE) são consideradas um dos controles de poluição mais usados globalmente. Poluentes orgânicos gerados e liberados de residências, empresas e indústrias são coletados em

esgotos e entregues nas ETEs para tratamento. Alguns estudos tem mostrado que o BPA não tem sido removido completamente das águas residuais antes da liberação no meio ambiente e isso torna as ETEs uma das principais fontes de BPA no meio ambiente. A **tabela 4** mostra a concentração de BPA em  $\text{ng.L}^{-1}$  em estações de tratamento de águas residuais em um estudo realizado em alguns países. O estudo realizado no estado de Nova York, EUA, revelou que em amostras de afluente e efluente a concentração de BPA foi de  $90,8 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $42,9 \text{ ng.L}^{-1}$  respectivamente. Na Eslovênia a concentração encontrada para o BPA foi de  $1,65 \text{ ng.L}^{-1}$  em amostras de afluente e  $7,74 \text{ ng.L}^{-1}$  em efluente. E por fim, na China a concentração de BPA em afluente foi de  $412 \text{ ng.L}^{-1}$  e em efluente  $30,0 \text{ ng.L}^{-1}$ . Portanto, mesmo após o tratamento, o BPA foi detectado no efluente revelando sua persistência no meio ambiente (SUN et al., 2018).

O lodo de esgoto é considerado uma fonte potencial de BPA no ambiente. O BPA é adsorvido nas partículas sólidas ou lodo durante o processo de remoção. A ocorrência de BPA no lodo de esgoto foi investigada em 15 cidades na província de Henan, na China, e revelou a presença de BPA em uma concentração variando de  $10,5$  a  $1539 \text{ ng.g}^{-1}$ . Em outro estudo realizado em várias ETARs no estado de Nova York a concentração de BPA encontrada variou de  $238$  a  $961 \text{ ng.g}^{-1}$  (XUE; KANNAN, 2019).

Águas e sedimentos são também um dos reservatórios mais importantes de contaminantes ambientais. A concentração de BPA tem sido determinada em amostras de água e sedimentos em todo mundo. Análises de água coletadas em rios, lagos, lagoas e canais na Índia mostraram que a concentração de BPA variou de  $16,7$  a  $14.800 \text{ ng.L}^{-1}$  em rios, em lagos e lagoas de  $16,7$  a  $289 \text{ ng.L}^{-1}$  e em canais a concentração variou de  $16,7$  a  $2.026 \text{ ng.L}^{-1}$  (**tabela 5**). O BPA também foi detectado em sedimentos ribeirinhos dos rios na faixa de concentração variando de  $10,70$  a  $1.398 \text{ ng.g}^{-1}$  (LALWANI et al., 2020). Em um estudo realizado em águas de rios urbanos na China, o BPA foi encontrado em uma concentração média de  $572 \text{ ng.L}^{-1}$  e em sedimentos a concentração foi de  $77 \text{ ng.g}^{-1}$ . Em amostras de água do mar o BPA foi encontrado com uma concentração de  $30,8 \text{ ng.L}^{-1}$  (ZHAO et al., 2019).

**Tabela 5** - Concentração de BPA em sedimentos (ng.g<sup>-1</sup>) em alguns países.

País	Local da amostragem	Faixa de concentração	Referência
Índia	Rios Adyar e Cooum	10,70–2026(Adyar), 7,58–1398 (Cooum)	<u>Mukhopadhyay et al. (2020)</u>
China	Rio Liuxi, Cantão	0,11–359	Huang et al. (2018)
Croácia	Baía de Kaštela	1,84–81,39	Andelić et al. (2020)
Noruega	Lago Mjøsa e Fiorde de Oslo	380–730	Sauer et al. (2021)

O BPA também foi detectado em materiais de consumo como produtos de papel, mamadeiras e brinquedos (**tabela 6**). Um estudo realizado em diferentes locais da Nigéria mostrou que o BPA foi encontrado em concentrações variando de  $1,50 \times 10^6$  a  $3,16 \times 10^6$  mg.g<sup>-1</sup> em amostras de papéis utilizados em recibos térmicos em diferentes locais como bancos, postos de gasolina, supermercados e casa lotéricas. O BPA também foi encontrado da mesma forma em produtos de papel em países como Brasil, China, França, Espanha e Reino Unido. Foi detectada também a presença de BPA em meias para bebês na Espanha e nesse caso o BPA foi detectado em 90,6% com concentrações variando de 4,44 a 3736 ng.g<sup>-1</sup> e 35,6% das amostras ultrapassaram os padrões da EU que é de 0,1 ppm para brinquedos (FREIRE et al., 2019; YANG et al., 2019c).

**Tabela 6** - Concentração e dose diária estimada/dose de exposição dérmica de BPA em produtos de consumo ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), alimentos ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) e bebidas ( $\text{ng.L}^{-1}$ ).

Amostra	País	Faixa de concentração	Ingestão diária estimada	Referência
recibos de papel térmico	Nigéria	$1,50 \times 10^6$ - $3,16 \times 10^6$	0,20 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (população geral)	Adeyemi et al. (2020)
			9,89 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (trabalhadores)	
	Espanha e Reino Unido	$6,0 \times 10^4$ - $6,3 \times 10^7$	-	Castro et al. (2019)
			-	
	Brasil	$<1,7 \times 10^5$ - $1,69 \times 10^7$	-	Molina- Molina et al. (2019)
			-	
-				
França	$<1,7 \times 10^5$ - $2,03 \times 10^7$	-	-	
		-		
Espanha	$<1,7 \times 10^5$ - $1,93 \times 10^7$	-	-	
		-		
China	ND - $1,87 \times 10^7$	1,77 $\mu\text{g}/\text{dia}$	Yang et al. (2019)	
		-		
meias infantis	Espanha	44,4–3736	19,6 $\text{pg}/\text{kg}/\text{dia}$	Freire et al. (2019)
Itens de puericultura e joias	Israel	0,04–9,9 ppm	-	Negev et al. (2018)

meia calça	China, Japão, Coreia do Sul, Portugal, Chile e EUA	<1,3–504	0,82–58.000 pg/kg de peso corporal/dia	Li e Kannan (2018)
alimentos enlatados e não enlatados	Espanha	<0,17– 88,66	0,23 µg/kg peso corporal/dia (enlatado), 0,03 µg/kg peso corporal/dia (não enlatado)	González et al. (2020)
carne	Egito	31,02– 724,06 (ppb)	-	Osman et al. (2018)
peixe	Egito	57,68– 168,52 (ppb)	-	
vegetais e frutas	Egito	5,57– 233,78 (ppb)	-	
leite	Egito	30,89– 312,08 (ppb)	-	
Bebidas	Egito	13,96– 154,34 (ppb)	-	
aditivos alimentares	Egito	2,87– 937,49 (ppb)	-	
alimentos e bebidas enlatados	China	ND-837	28,1–73,4 ng/kg de peso corporal/dia	Cao et al. (2020)

As resinas epóxi são usadas como revestimento internos para latas e recipientes de alimentos e dessa forma o BPA pode lixiviar desses materiais e contaminar os alimentos durante o armazenamento. Em um estudo realizado na Espanha com alimentos enlatados e não enlatados, o BPA foi detectado em 93% dos enlatados e 36% dos não enlatados e concentrações médias de 22,49 ng.g<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> e 4,73 ng.g<sup>-1</sup> respectivamente. Em outra investigação, a ocorrência de contaminação por BPA em produtos enlatados, rações, bebidas e bebidas infantis presentes em mamadeiras nos mercados egípcios também foi relatada. A maior contaminação por BPA se deu em amostras de linguiça de frango com uma concentração de 710,59 ppb. Foi relatado ainda que a lixiviação de BPA das mamadeiras de leite contribuiu para a maior contaminação (123, 53 ppb) em relação a outras bebidas infantis. Os níveis mais altos de BPA foram encontrados em frutas enlatadas (837 ng.g<sup>-1</sup>), carne enlatada (300 ng.g<sup>-1</sup>) e grãos enlatados (275 ng.g<sup>-1</sup>) (CAO et al., 2021b; GONZÁLEZ et al., 2020).

### 3.2.2. Toxicidade

A presença de BPA no meio ambiente tem recebido cada vez mais atenção devido à sua toxicidade e atividade estrogênica. O BPA sofre um rápido processo de lixiviação para o ambiente de água doce e esse ambiente sofre um estresse maior devido à liberação contínua e persistente causada pelas indústrias (LEE et al., 2015).

O BPA altera a química da água e os mecanismos biológicos em organismos que são expostos levando a disfunções de vários tecidos. Alguns estudos tem mostrado os efeitos tóxicos do BPA em parâmetros comportamentais e físicos como padrão de natação, perda de locomoção e perda de apetite em peixes expostos, além de anormalidades moleculares em tecidos como fígado, rins, brânquias cérebro e órgãos reprodutivos de animais (KUMARI; KHARE, 2018).

Em um estudo realizado com o peixe carpa cabeça-dura (AKRAM et al., 2021) verificaram que o BPA induziu efeitos deletérios nas células vermelhas do sangue e em diferentes órgãos vitais do peixe. A exposição da carpa cabeça-dura a concentrações de BPA variando de 1000 µg.L<sup>-1</sup> e 1500 µg.L<sup>-1</sup> causou danos ao DNA em células de linfócitos sanguíneos, cérebro, guelras, fígado e rins. O estudo revelou ainda que a genotoxicidade induzida pelo BPA está associada ao estresse oxidativo causado por espécies reativas de oxigênio e peroxidação lipídica causando anormalidades diretas no DNA.

(CZARNY; KRAWCZYK; SZCZUKOCKI, 2021) investigaram o efeito tóxico do bisfenol A e seus análogos bisfenol AF, bisfenol B, bisfenol BP, bisfenol C e bisfenol E nas cianobactérias de água doce *Abaeba variabilis* e *Microcystis*

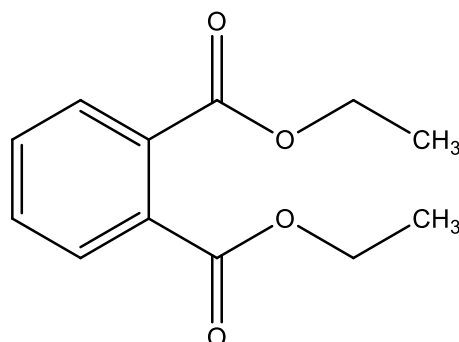
*aeruginosa*. O estudo revelou que o bisfenol AF, bisfenol B e bisfenol C mostraram um efeito mais tóxico para ambas as espécies em comparação ao bisfenol A e que a mistura dos análogos exibiu um efeito tóxico semelhante ou até mais forte do que o apresentado pelo BPA, mostrando que a substituição do BPA pelos seus análogos em vários produtos é questionável e pode ser perigoso para organismos aquáticos.

Pesquisas foram realizadas a fim de investigar as implicações do BPA na saúde humana. Entre essas implicações destaca-se os efeitos relacionados à fertilidade, obesidade, câncer, diabetes e doenças cardiovasculares. Um estudo realizado por (RADWAN et al., 2018) revelou a diminuição da fecundidade e na fertilidade de mulheres com alta concentração de BPA na urina e em homens que apresentaram altas concentrações de BPA na urina houve um aumento na quantidade de espermatozoides imaturos.

Existe uma forte relação entre o BPA e diferentes tipos de câncer. A exposição ao BPA aumenta a migração e a invasividade das células cancerígenas do ovário e induz a metástase de células cancerosas sendo mediador dos cânceres de ovário e de mama (GUO et al., 2020b). O BPA tem sido associado também ao surgimento do diabetes mellitus tipo 2 por interferir diretamente no metabolismo da glicose, uma vez que as suas concentrações urinárias e séricas tem apresentado uma associação positiva com essa doença. Outra implicação na saúde humana causada pelo BPA é a sua relação com o surgimento de doenças cardiovasculares. Existem correlações significativas entre a exposição ao BPA, indicada pelos níveis urinários, e problemas cardíacos como insuficiência cardíaca, angina, infarto do miocárdio e doença cardíaca coronária (CAI et al., 2020; HWANG et al., 2018).

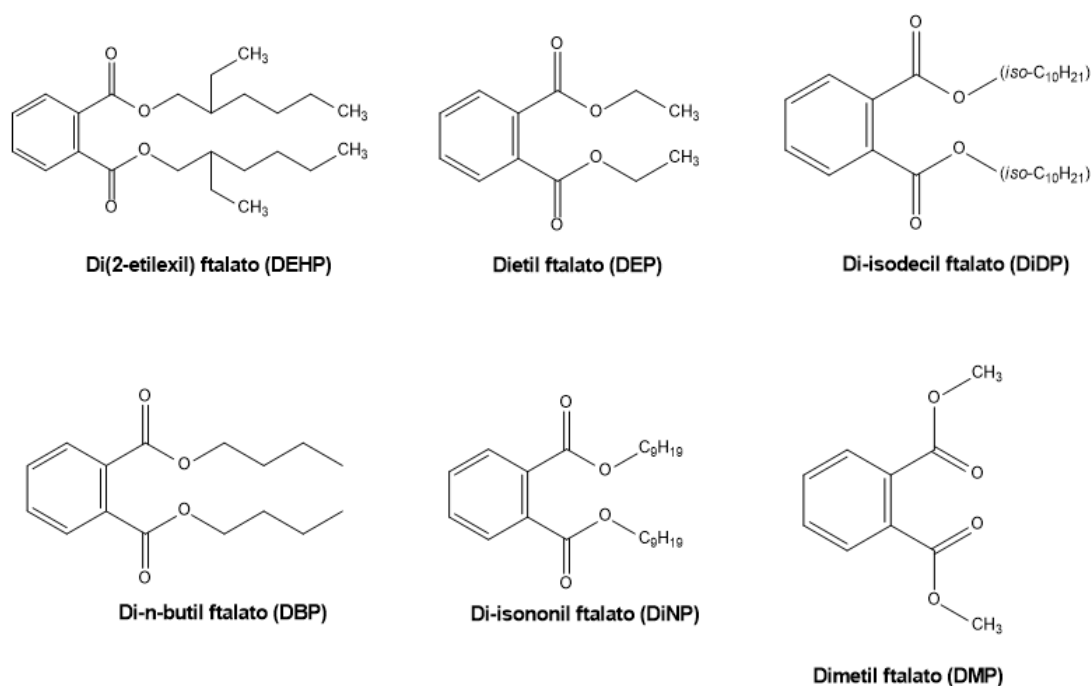
### 3.3. DIETIL FTALATO

O dietil ftalato (DEP) (**figura 8**) pertence à família dos ftalatos (PAEs) ou ésteres do ácido ftálico (ácido 1,2-benzeno dicarboxílico). Esse composto orgânico é amplamente usado como aditivo em plásticos, principalmente no cloreto de poli (vinil) PVC e tereftalato de polietileno (PET) para melhorar propriedades como flexibilidade, transparência e durabilidade dos produtos fabricados a partir dessa matriz polimérica (KHOSRAVI; PRICE, 2015).



**Figura 8** - Estrutura da molécula de dietil ftalato

Os ésteres de ftalato (PAEs) são um grupo de compostos cuja estrutura consiste em um anel benzênico ligado a duas cadeias de ésteres e a estrutura dessas cadeias determinam as propriedades químicas e toxicidade. A **figura 9** mostra a estrutura dos PAEs mais comuns. Devido ao seu uso em produtos de cuidados pessoais, equipamento médicos, embalagens de alimentos, brinquedos, materiais de construção dentre muitos outros produtos, a produção de PAEs ultrapassou mais de 8 milhões de toneladas por ano, sendo que a china é responsável por mais de um quarto dessa produção total (PALUSELLI et al., 2018).



**Figura 9** - Estrutura dos ésteres de ftalato mais comuns

Os ftalatos são líquidos oleosos incolores com estrutura diéster contendo um anel benzênico, dois grupos carbonila e dois grupos álcool. Eles são sintetizados

a partir de anidrido ftálico e o álcool correspondente. O DEP foi selecionado nesse trabalho como molécula alvo devido ao seu extenso uso comercial como matéria-prima e às suas amplas aplicações em muitos campos. Na verdade, a sua ampla utilização leva à contaminação ambiental dos recursos hídricos por diferentes vias (águas residuais, lodo de esgoto ou biossólidos, aterros sanitários, etc.). Além disso, o DEP foi incluído como poluente prioritário por algumas organizações e países de referência.

Os ftalatos são divididos em um grupo de baixo peso molecular com cadeias de carbono de 1 a 6 e um grupo de alto peso molecular com cadeias de carbono maiores que 7. Sua constante de partição octanol-água, também conhecida como constante de hidrofobicidade ( $K_{ow}$ ), tem forte influência no transporte e destino desses produtos orgânicos no meio ambiente. Por isso, tem sido utilizado para prever a tendência de vários contaminantes se concentrarem em organismos aquáticos e para avaliar a exposição humana através da ingestão de água potável. No geral, a maioria dos ftalatos têm um Log  $K_{ow}$  superior a 3,0. Para os ftalatos, este valor aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica (o que por sua vez indica uma menor hidrofobicidade e menor solubilidade. A pressão de vapor dos ftalatos diminui fortemente com um número crescente de grupos alquila na cadeia, indicando que os ftalatos com baixo peso molecular tendem a ser mais voláteis que os ftalatos com alto peso molecular.

Uma vez que as moléculas de DEP não são unidas por ligações químicas, mas por ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals e sua pressão de vapor ser baixa, o DEP é lentamente lixiviado de produtos de PVC e PET para o ambiente circundante por longos períodos e por meio de águas residuais industriais e esgoto doméstico (SHINOHARA; UCHINO, 2020).

O DEP é um dos ftalatos mais frequentemente identificados com alta solubilidade em água e de cadeia curta em diversas amostras ambientais, incluindo água de superfície, água potável, água do mar dentre outras. Além disso, o DEP atua como desregulador endócrino causando efeitos adversos nos organismos mesmo em baixas concentrações e em humanos pode induzir várias doenças como distúrbios do trato reprodutivo masculino, câncer de mama e testicular e disfunção do sistema neuroendócrino. Devido à sua ampla aplicação e alta toxicidade, o DEP pertence à lista de desreguladores endócrinos publicada

pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), WWF (world wildlife funds) e outras agências (KASTNER et al., 2012). Em condições ambientes, o DEP é um líquido de cor clara e odor suave. Na tabela 7 estão listadas as principais propriedades físico-químicas do DEP.

**Tabela 7 - Propriedades físicas e químicas do dietil ftalato.**

Propriedade	Valor
Massa molar	222,24 g.mol <sup>-1</sup>
Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Densidade	1,12 g.cm <sup>-3</sup> (25°C)
Ponto de ebulição	295 °C (760 mm.Hg)
Ponto de fusão	-4,0 °C
pKa	-6,7
Solubilidade em água	1000 mg.L <sup>-1</sup> (25°C)
Pressão de vapor	2,1 x10 <sup>-3</sup> KPa (25°C)

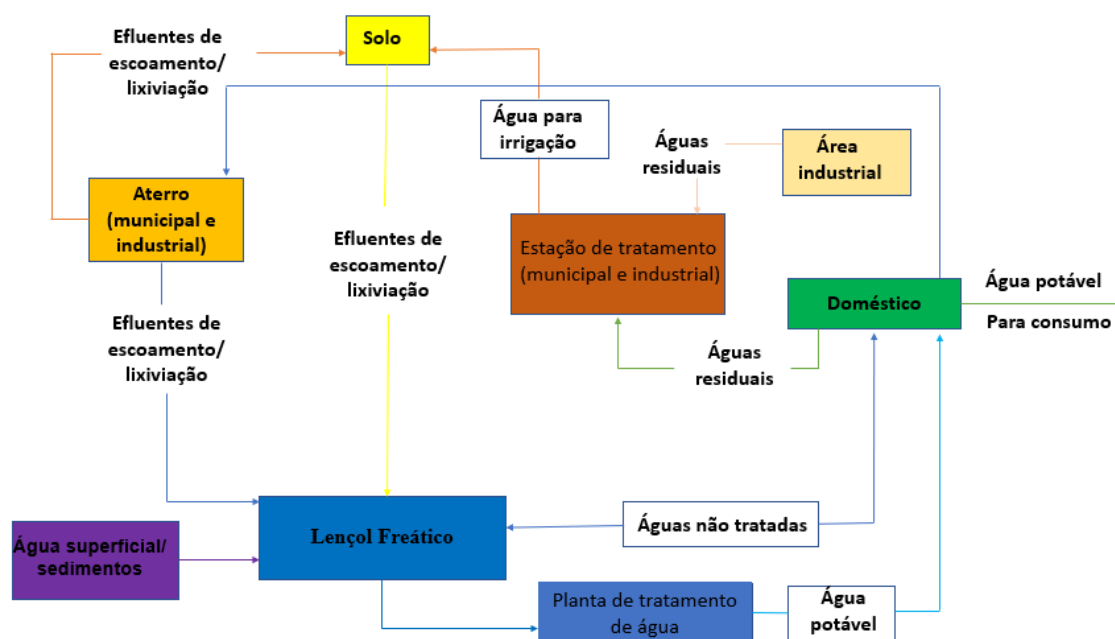
**Fonte:** (GAO; WEN, 2016)

A exposição humana ao DEP pode ocorrer como resultado do contato direto ou indiretamente através da lixiviação de outros produtos ou contaminação ambiental geral. Devido às moléculas do DEP não se ligarem quimicamente às cadeias poliméricas, esse composto pode migrar facilmente da embalagem plástica para alimentos, bebidas e água. A migração do DEP está relacionada a fatores físico-químicos como temperatura, radiação, solubilidade, pressão e à presença de aditivos (OTERO et al., 2015).

Devido aos efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, o DEP foi classificado como substância perigosa prioritária pela União Europeia (UE) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), as quais controlam o seu uso como plastificante em artigos destinados a entrar em contato com alimentos. A faixa de concentração na qual o DEP tem sido encontrado é de 1,0 a 10 µg.L<sup>-1</sup> em águas superficiais e 0,01 a 1 µg.L<sup>-1</sup> em águas potáveis (GAO; WEN, 2016).

### 3.3.1. OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

O dietil ftalato entra no meio ambiente através de vários caminhos como perdas durante o processo de fabricação e desgaste, lixiviação ou volatilização dos produtos finais. Após entrar no meio ambiente, o DEP tende a ser adsorvido por materiais particulados sendo transportado através de vias envolvendo transporte atmosférico, escoamento agrícola, lixiviação de aterros sanitários e descarte de estações de tratamento de águas residuais resultando em contaminação de regiões mais remotas como o ártico e as florestas isoladas da Amazônia (**figura 10**) (GAO et al., 2014; LENOIR et al., 2016).



**Figura 10** - Ciclo de integração ambiental do DEP

Uma vez que em países da União Europeia e os Estados Unidos tem adotado medidas rígidas de restrições à produção e uso dos PAEs, a maioria desses compostos, como o DEP tem sido produzida e consumida nos últimos anos em países como Brasil, China e Índia. Devido aos baixos custos de produção e à falta de alternativas baratas para esses compostos, a demanda vem crescendo continuamente e a carga ambiental desses compostos também está aumentando. Estudos recentes tem relatado a presença do DEP no solo, na água, no lodo de esgoto, na atmosfera e em organismos vivos (ZHOU et al., 2020).

A origem do DEP é a sua vasta utilização como aditivo numa infinidade de produtos utilizados pela nossa sociedade moderna. Após ou durante seu uso, esses compostos são transportados para solos, sedimentos, águas superficiais, lodo de esgoto, águas residuais e ar por diferentes vias. Todas essas matrizes podem ser contaminadas por fontes pontuais e difusas, o que contribui para a contaminação das águas subterrâneas com DEP (FAN et al., 2021; SCHMIDT et al., 2020).

Globalmente, a poluição destas matrizes é causada por atividades antropogênicas, incluindo processos de fabricação, distribuição, utilizações, consumo, tratamento e eliminação de dispositivos e produtos que contêm DEP, resultando no transporte a longo prazo do ambiente para os reservatórios de águas subterrâneas. O transporte e o destino dos ftalatos e do BPA são condicionados pelas suas propriedades físico-químicas, tipo de fontes de poluição, tipo de matriz (ar, água e solo) e condições ambientais (pH, temperatura e pressão). Em geral, as principais fontes de contaminação de DEP que conduzem à contaminação de águas subterrâneas são biossólidos ou lodo de esgoto, solo contaminado, sedimentos, águas superficiais, afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs) e lixiviados de aterros sanitários (TUAN TRAN et al., 2022).

A ocorrência ou chegada de DEP em estações de tratamento de águas residuais (ETEs) municipais e industriais tem sido amplamente estudada. Demonstrou-se que as concentrações médias influentes variam de 0,06 a 1.146,37  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de 0,02 a 416  $\mu\text{g L}^{-1}$  para DEP (**tabela 8**).

**Tabela 8** - Concentração de DEP em efluentes de ETEs,  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<b>Localização</b>	<b>DEP</b>	<b>Tipo de águas residuais</b>	<b>Referência</b>
<b>China</b>	8.07	Municipal	(Gao et al. 2014)
<b>Holanda<sup>b</sup></b>	4.2	Industrial	Vethaak et al.
<b>Holanda<sup>b</sup></b>	13	Municipal	2005
<b>Dinamarca</b>	NA	Municipal	Roslev et al. 2007
<b>Australia</b>	1.08, 2.2, 2.21, 8.08 6.02	Municipal (5 ETARs)	Tan et al. 2007
<b>Africa do Sul</b>	12.2, 12.60 e 6.49	Municipal (3 ETARs)	Salaudeen et al. 2018
<b>Reino Unido</b>	NA	Municipal (5 ETARs)	Petrie et al. 2019
<b>Reino Unido</b>	NA	Municipal	Kasprzyk-Hordern et al. 2009
<b>Estados Unidos</b>	NA	Municipal	Xue and Kannan, 2019

<b>Espanha</b>	50.0	Municipal	Sánchez-Avila et al. 2009
<b>França</b>	7.71	Industrial	Dargnat et al. 2009
<b>Grécia</b>	NA	Municipal e Industrial	Samaras et al. 2013
<b>Índia</b>	NA	Municipal (5 ETARs)	Karthikraj and Kannan, 2017
<b>Eslovênia<sup>a</sup></b>	(170 e 30) x 10 <sup>-3</sup>	Industrial (2 ETARs)	Balabanic e Klemenic, 2011

Como exemplo, Salaudeen et al. (2018) relataram que a concentração média dos seis ftalatos prioritários nas águas residuais de Alice em Eastern Cape, África do Sul, variou de 1.254,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  (afluente) a 21,96  $\mu\text{g L}^{-1}$  (efluente final), o que representa 98,2% da sua eliminação das águas residuais através do tratamento com lodo ativado. Apesar desta elevada percentagem de remoção, uma quantidade significativa de ftalatos é transferida para o lodo de esgoto. Estes resultados indicaram que os ftalatos nas ETARs não foram completamente removidos e a mineralização também não é fácil devido à sua elevada hidrofobicidade e adsorção em matéria orgânica suspensa. Consequentemente, ocorre a sua transferência para o lodo sedimentado. No entanto, as eficiências de remoção das ETAR dependem das características dos ftalatos.

Por exemplo, Gao et al. (2014) observaram altas eficiências de remoção para DEP (92,32%). Como os ftalatos com baixo peso molecular têm polaridade mais elevada do que os ftalatos com alto peso molecular e, consequentemente, maior solubilidade em água, é menos provável que a maior proporção destes ftalatos possa ser adsorvida no lodo. Portanto, os ftalatos com baixo peso molecular são principalmente degradados após tratamento biológico em ETARs (QIAN et al., 2021).

A presença de ftalatos no solo vem de diversas fontes, como produtos químicos (por exemplo, fertilizantes e aditivos), atividades agrícolas (por exemplo, cobertura morta de filme plástico e resíduos plásticos), aplicações de águas residuais e biossólidos ou lodo de esgoto para terras agrícolas, aterros a céu aberto, queimadas a céu aberto em instalações não certificadas e emissões industriais. A **tabela 9** mostra a concentração de DEP em  $\text{mg.kg}^{-1}$  em alguns países. (TUAN TRAN et al., 2022).

A contaminação em solos agrícolas e em vegetais no delta do rio Yangtze, localizado na China, foi investigada por (WEI et al., 2020). Nesse estudo foi verificado que os ftalatos são onipresentes no solo agrícola da China e que o nível desses compostos estava na faixa de 0,19 – 18,8  $\text{mg/kg}$  e em vegetais na faixa de 0,15 – 7,16  $\text{mg/kg}$  em várias províncias onde o estudo foi realizado. Entre os ftalatos encontrados, O DEP apresentou uma frequência de detecção de 71% no solo e 81% em vegetais com uma concentração de 4,14  $\text{ng.g}^{-1}$  e 62,8  $\text{ng.g}^{-1}$  respectivamente.

Os ftalatos estão presentes em muitos fertilizantes químicos e pesticidas devido à sua lixiviação de embalagens plásticas e ao seu uso durante o processo de fabricação como solventes, como o DEP, que é o mais frequentemente utilizado para esse fim. Os níveis de ftalatos no solo aumentam com a quantidade de insumos agroquímicos. Além disso, o tipo de cultura e as características físico-químicas do solo têm um efeito importante na acumulação de ftalatos (WANG; LIANG; GAO, 2017).

**Tabela 9** - Concentração de DEP em solo contaminado,  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

<b>Localização</b>	<b>DEP</b>	<b>Referências</b>
<b>China</b>	0.00012	Mo et al. 2008
<b>Dinamarca</b>	NA	Vikelsøe et al. 2002
<b>Liwan China</b>	0.039	Zeng et al. 2008
<b>México</b>	NA	Gibson et al. 2010
<b>Norte da China<sup>a</sup></b>	0.06	Li et al. 2018
<b>France</b>	0.093	Tran et al. 2015
<b>Guangzhou China</b>	0.092	Zeng et al, 2009
<b>Hubei China</b>	4.41	Wu et al. 2015

<b>Republica Tcheca<sup>a</sup></b>	NA	Zorníková et al. 2011
<b>China Central</b>	0.2045	Liu et al. 2010
<b>Nordeste da China</b>	0.097	Wang et al. 2017
<b>Reino Unido</b>	0.0002	Gibson et al. 2005
<b>Sul do Líbano<sup>a</sup></b>	NA	Borjac et al. 2020
<b>Índia</b>	0.01	Chakraborty et al. 2019b

Observações: NA: não avaliado, <sup>a</sup>valor máximo.

Liu et al. (2010a) relataram que os campos de hortaliças e pomares apresentavam maiores concentrações de ftalatos na camada superficial do solo do que os campos cultivados com arroz e algodão porque as primeiras culturas geralmente requerem mais fertilizantes do que as últimas. Além disso, foi identificada a presença dos seis ftalatos prioritários da EPA dos EUA em três tipos de culturas na China. As concentrações desses ftalatos diminuíram na seguinte ordem: arrozal > horta > feijão, onde cada campo apresentou concentrações máximas de ftalato de 532,1, 308,2 e 268,2  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , respectivamente (LANGOVÁ et al., 2020).

As principais fontes de ftalatos e BPA em águas superficiais e sedimentos (**tabela 11**) são descargas de águas residuais industriais e municipais, escoamento agrícola e lixiviados infiltrados em aterros. A **tabela 10** mostra a concentração de DEP em águas superficiais em alguns países. A distribuição de DEP em águas superficiais está principalmente relacionada às suas propriedades químicas e vários processos de degradação/adsorção, incluindo adsorção/dessorção sedimento-água, fotólise, hidrólise e metabolismo microbiano (MUKHOPADHYAY; CHAKRABORTY, 2021).

**Tabela 10** - Concentração de DEP em águas superficiais,  $\text{ng.L}^{-1}$ .

<b>Localização</b>	<b>DEP</b>	<b>Referências</b>
<b>Índia</b>	NA	Saha et al. 2022
<b>Monterrey, México</b>	NA	Cruz-López et al. 2020
<b>Catalunha, Espanha</b>	16200	Céspedes et al. 2006
<b>França</b>	3001	Net et al. 2014
<b>Nordeste do Brasil<sup>a</sup></b>	45	Maynard et al. 2019

<b>Singapura<sup>a</sup></b>	NA	Xu et al. 2011
<b>Cidade do México<sup>a</sup></b>	NA	Félix-Cañedo et al. 2013
<b>Campinas, Brazil</b>	NA	Sodré et al. 2010
<b>Holanda<sup>b</sup></b>	430	Vethaak et al. 2005
<b>Taihu Lake, China</b>	720	Gao et al. 2019
<b>Malásia</b>	49	Santhi e Mustafa, 2013
<b>Jiangsu, China<sup>a</sup></b>	NA	Fan et al. 2021
<b>França</b>	20.6	Schmidt et al. 2020
<b>Bengala, India</b>	47.79	Mukhopadhyay e Chakraborty, 2021
<b>Jiangsu, China</b>	NA	Yan et al. 2017
<b>Alemanha</b>	NA	Fromme et al. 2002

Observações: NA: não avaliado, <sup>a</sup>valor máximo, <sup>b</sup>valor médio.

A exposição a ftalatos em águas superficiais do lago Poyang na China foi investigada por (Al et al., 2021). Foi verificado que as concentrações desses compostos nas águas superficiais variaram de 0,288 a 2,079  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Nesse estudo, o DEP foi encontrado em concentrações que variaram de 0,199  $\mu\text{g.L}^{-1}$  na estação seca e 0,127  $\mu\text{g.L}^{-1}$  na estação chuvosa. O estudo revelou ainda a concentração do DEP em outros rios, em comparação com o lago Poyang, em países como a Malásia (0,0364  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), França (0,0305  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), Índia (0,520  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e Espanha (0,330  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

**Tabela 11** - Concentrações de DEP em sedimentos,  $\text{ng.g}^{-1}$ .

<b>Localização</b>	<b>DEP</b>	<b>Referências</b>
<b>Países baixos<sup>b</sup></b>	133	Vethaak et al. 2005
<b>Ganga, Índia</b>	4	Chakraborty et al. 2019a
<b>Taihu Lake, China</b>	1030	Gao et al. 2019
<b>Campeche, México</b>	2717	Ramirez et al. 2019
<b>Jiangsu, China<sup>a</sup></b>	N/A	Fan et al. 2021
<b>Mumbia, Índia</b>	50	Tiwari et al. 2016
<b>Luoma Lake, China</b>	N/A	Yan et al. 2017
<b>Alemanha<sup>a</sup></b>	N/A	Fromme et al. 2002
<b>Chennai, Índia</b>	39.8	Mukhopadhyay et al. 2020

<b>India</b>	N/A	Saha et al. 2022
--------------	-----	------------------

Observações: N/A: não avaliado, <sup>a</sup>valor máximo, <sup>b</sup>valor médio.

Os ftalatos também podem sofrer degradação lenta por hidrólise ou fotólise em condições ambientais, resultando em altos valores de meia-vida. Por exemplo, as meias-vidas de fotólise para DEP em águas superficiais é de aproximadamente 2,4 anos. No entanto, a presença de diversas bactérias, invertebrados e vertebrados em ambientes de água doce pode degradá-lo parcial ou totalmente em condições anaeróbicas. O DEP em água doce é considerado um insumo de curto período com meia-vida (alguns dias ou semanas), onde as partículas suspensas e os sedimentos são o seu sumidouro final. Portanto, os sedimentos desempenham um papel intermediário na conversão/acumulação de ftalatos e BPA em matrizes ambientais, incluindo organismos biológicos (MUKHOPADHYAY; CHAKRABORTY, 2021).

Embora governos e organizações internacionais tenham publicado os valores de tolerância de ftalatos na água potável, esses compostos ainda são detectados neste meio em concentrações de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e, em alguns casos, seus níveis podem atingir a ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$ . Os ftalatos mais frequentemente detectados em diferentes tipos de água potável (ou seja, água mineral, água de torneira e água de fonte) são DMP, DEP, DnBP e DEHP. No entanto, o tipo e a quantidade de ftalatos (e BPA) contidos na água potável dependem das fontes de água (ou seja, águas subterrâneas ou superficiais contaminadas), bem como do processo de potabilização e das garrafas utilizadas para armazenamento (HAO, 2020).

No caso da água da torneira, a origem da água utilizada para potabilização (seja subterrânea ou superficial) é principalmente a fonte de ftalatos. A presença de ftalatos em amostras de água potável de 90 estações de tratamento de água potável localizadas em 24 cidades da China foi avaliada por Ding et al. (2019). Neste estudo, as concentrações médias de ftalatos foram  $14,31 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $5,91 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $595,9 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $178,2 \text{ ng.L}^{-1}$  para DMP, DEP, DnBP e DEHP, respectivamente. Em outro estudo, Le et al. (2021) analisaram água de torneira em Hanói, Vietnã e descobriram que a concentração de 10 ftalatos variou de 2,1

a  $18 \mu\text{g L}^{-1}$ . Entre esses ftalatos, DEHP, BBP e DEP representaram as maiores proporções, com 47,6%, 12,5% e 9,75%, respectivamente (LE et al., 2021).

No caso da água engarrafada, as concentrações de ftalato na água podem ser muito superiores às da água da torneira devido à liberação destes plastificantes das embalagens PET. Portanto, se as águas subterrâneas isentas de ftalatos forem tratadas e engarrafadas, podem adquirir concentrações significativas de ftalatos devido à liberação destes compostos de recipientes e tampas plásticas. Em investigação recente, da Silva Costa et al. (2021) relataram que a maior concentração de DEP em águas engarrafadas em alguns países foi de  $64,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente (DA SILVA COSTA et al., 2021).

Os ftalatos e o BPA têm sido regulamentados e restringidos em vários países devido à sua ocorrência frequente em diferentes fontes e à sua elevada toxicidade. De acordo com a EPA dos EUA e as diretrizes da UE, vários ftalatos (incluindo DMP, DEP, DnBP, BBP, DnOP e DEHP) foram confirmados como poluentes perigosos prioritários (TUAN TRAN et al., 2022).

A exposição humana aos ftalatos pode acontecer por várias vias sendo que a principal fonte é por meio da ingestão de alimentos que foram contaminados durante a produção, processamento e embalagem. Outras fontes incluem a inalação de ar contaminado e aplicação de cosméticos e outros produtos de higiene pessoal. A autoridade Europeia para a segurança dos alimentos (EFSA) estabeleceu uma ingestão diária tolerável (TDI) de  $800 \mu\text{g/kg}$  de peso corporal (HE et al., 2015).

(LIU et al., 2020) investigaram a contaminação por ftalatos na água do mar localizada na baía de Jiaozhou bay na China, a qual forma um ecossistema complexo e também é uma importante região pesqueira, uma base de produção de sal marinho e uma zona econômica de navegação e turismo no norte da China. O DEP foi detectado com uma frequência de 100% e apresentou uma concentração variando de  $4,63 \text{ ng.L}^{-1}$  a  $85,87 \text{ ng.L}^{-1}$  em todas as amostras de água do mar analisadas. O estudo revelou ainda que a presença de DEP na água do mar é oriunda da contaminação por plásticos, da indústria química e do lixo doméstico.

No estudo realizado por (HUANG et al., 2021) sobre a exposição humana aos ftalatos, foi realizada a determinação da concentração de metabólitos de DEP

em matrizes humanas como urina, sangue, leite materno, cabelo e unhas. Em países asiáticos os metabólitos do DEP foram encontrados principalmente na urina e apresentaram o valor de 391  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Nos Estados Unidos, Austrália e na Índia, a concentração de metabólitos de DEP variou de 130 a 131  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Na Alemanha foram coletadas 2.256 amostras de urina em crianças e adolescentes de 3 a 17 anos durante 2015 a 2017 e a concentração média do metabólito de DEP apresentou uma concentração de 23,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . A concentração do metabólito de DEP no sangue em amostras coletadas na Dinamarca apresentou uma variação de 13,5 a 11,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . As concentrações de metabólito de DEP no leite materno são geralmente baixas e amostras de leite materno apresentaram uma concentração de 0,17  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Em amostras de cabelo a concentração encontrada foi de 17,3 pg/mg. Já em amostras de unha a concentração do metabólito do DEP foi de 74 pg/mg.

### 3.3.2. TOXICIDADE

A poluição por ftalatos no ambiente aquático tem se tornado uma preocupação pública cada vez maior nos últimos anos devido aos efeitos tóxicos potenciais sobre os organismos aquáticos. (GAO et al., 2021) avaliaram a resposta ao estresse oxidativo causado por DEP na diatomácea marinha *Phaeodactylum tricornutum*. O estudo revelou que o DEP inibiu o crescimento da diatomácea em um tempo de exposição de 96h e concentração de efeito de DEP ( $EC_{50}$ ) levando a uma inibição de 50% do crescimento das microalgas. A toxicidade foi causada pela geração excessiva de espécies reativas de oxigênio (ROS).

Estudos recentes têm mostrado que o DEP possui efeitos tóxicos agudos e crônicos em animais aquáticos. A exposição de embriões de peixes ao DEP provoca sintomas típicos de toxicidade que incluem morte, caudas tortas, necrose, edema cardíaco e falta de resposta tátil. Em peixes adultos a exposição ao DEP provoca efeitos adversos na reprodução e em órgão como fígado e rim. (ZHANG et al., 2021b) .

Embriões de peixe zebra (*danio rerio*) foram expostos a uma concentração de DEP variando de 5,50 a 500  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , o que causou um aumento na concentração de espécies reativas de oxigênio contribuindo para um aumento

do estresse oxidativo nesses embriões. Em peixe zebra (*danio rerio*) adulto a concentração de DEP na faixa de 0,08 a 0,4 mg.L<sup>-1</sup> causou a interrupção do equilíbrio dos hormônios sexuais induzindo toxicidade endócrina (SOHN et al., 2016; XU et al., 2013a).

### **3.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA NO CONTEXTO INTERNACIONAL**

Uma quantidade crescente de legislação refere-se à limitação ou proibição abrangente dos plastificantes BPA e DEP, que são considerados compostos de preocupação emergente e desreguladores do sistema endócrino com atividade estrogênica. No Brasil, ainda não há legislação nacional específica que imponha a remoção de contaminantes emergentes nas estações de tratamento de água a fim de evitar a contaminação de águas superficiais no Brasil. Isso representa um risco tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana.

Na união europeia, considera-se que é necessária a utilização segura de BPA e DEP em aplicações como materiais que entram em contato com alimentos, assim como em brinquedos. Nesse contexto, as primeiras restrições nacionais na Bélgica, Dinamarca e Suécia que se centravam no BPA e no DEP em materiais de embalagem para alimentos consumidos por bebês e crianças pequenas são abordadas por regulamentos harmonizados da UE desde 2018 (“bisphenol-a-Europe”, 2023).

### **3.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS**

A poluição global por resíduos plásticos tornou-se uma séria ameaça ambiental devido às múltiplas fontes de contaminação, ocorrência generalizada, alta persistência e efeitos adversos ao ecossistema e à saúde humana. Diante desse cenário, torna-se necessário a utilização de processos eficientes para realizar a quantificação dessas substâncias em água, assim como a remoção e/ou a degradação das mesmas. Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto, tais como coagulação, floculação, sedimentação ou filtração e tratamento biológico, não são eficientes para remoção de BPA e DEP. Sendo assim, o uso de tratamentos alternativos como adsorção, processos oxidativos avançados (POAs) e biodegradação, por possuírem alta eficiência de tratamento são atualmente utilizados para o tratamento desses compostos.

### 3.5.1. BISFENOL A

O uso de adsorção para o tratamento de BPA usando biochar à base de *U. prolifera* dopado com nitrogênio (teor de 2,6%) foi investigado por (LU et al., 2017). Nesse estudo foi utilizada uma massa de 10 mg do biochar e a concentração de BPA nas amostras foi de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Mais de 90% do BPA foi removido em 4h. Esse estudo mostrou ser uma forma promissora de baixo custo para o tratamento do excesso de biomassa *U. prolifera* e controlar a poluição de BPA.

(MOUSSAVI; ABBASZADEH HADDAD, 2019) avaliaram a biodegradação e mineralização de BPA mediada por peroxidase bacteriana em um biorreator com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A concentração de BPA foi de 100 mg.L<sup>-1</sup> e a razão molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 10. O estudo revelou que as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BPA e biomassa afetaram a biodegradação e a mineralização do BPA e que a estimulação de bactérias na biomassa com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poderia induzir a formação da enzima peroxidase resultando na aceleração da biodegradação e mineralização do BPA.

(RANI; RACHNA; SHANKER, 2020) estudaram a degradação via fotólise de bisfenol A por nanopartículas de ferritas metálicas de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) fabricadas a partir do extrato de folha de *Azarachita indica* sob luz solar. Nesse estudo foram analisados parâmetros como concentração de BPA (50 a 250 mg.L<sup>-1</sup>), massa de catalisador (5 a 25 mg), tempo (0 a 24h), pH (5 – 9) e fonte de irradiação da luz. As melhores condições para a degradação foram observadas em concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de BPA, 20 mg de catalisador em pH = 7,0 sob luz solar direta. Em condições otimizadas, verificou-se que ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou eficiência máxima na degradação de BPA, alcançando 92% em 24h sob luz solar.

Em outro estudo, (LI et al., 2020d) investigaram a degradação fotocatalítica de BPA aumentada por radicais peroxidissulfato sobre ferrita de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sob luz visível. Nesse estudo, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi fabricado a partir de baterias usadas e usado como catalisador de luz visível. Os experimentos foram realizados utilizando as condições [BPA]<sub>i</sub> = 0,1 mM, [ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0,5 g.L<sup>-1</sup>, pH = 6,0, [PDS] = 5,0 mM e lâmpada de Xe com comprimento de onda > 400 nm. Verificou-se que o catalisador sozinho não foi capaz de degradar o BPA, indicando uma fraca capacidade de adsorção. Remoção insignificante de BPA foi verificada com PDS

sozinho devido à sua capacidade de oxidação limitada ( $E^0 = 2,01$  V). Sem a radiação luminosa, o  $ZnFe_2O_4$  e o PDS juntos também não foram capazes de degradar o BPA, revelando a importância da fonte de luz no sistema. O estudo revelou que existe um efeito sinérgico entre o PDS e o  $ZnFe_2O_4$  sob luz visível, pois o PDS gerou radicais com alta capacidade oxidante como sulfato e hidroxila, resultado em uma remoção de 96,5% de remoção de BPA em 120 min.

(MU et al., 2021) estudaram a ozonização catalítica de bisfenol A por SBA-16 carregado por CeO mesoporoso tridimensional. As reações de ozonização foram conduzidas em um reator de vidro e o ozônio foi produzido a partir do oxigênio puro por um gerador de ozônio. Para a realização dos experimentos foram usados 0,2 g de  $CeO_x$  / SBA-16, solução aquosa de BPA  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e o pH inicial de 6,2. Nesse trabalho, o catalisador SBA-16 carregado com óxido de cério foi utilizado para aumentar a decomposição do ozônio e aumentar a concentração de espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila. O efeito da ozonização única e pelo sistema  $CeO_x$  / SBA-16/ $O_3$  foram avaliados e ambos demonstraram ser eficientes na degradação do BPA, mas a presença do sistema  $CeO_x$  / SBA-16/ $O_3$  melhorou significativamente a mineralização do BPA pelo aumento da decomposição do ozônio e aumento da produção de radicais hidroxila. O pH da inicial da solução teve um impacto importante na decomposição do ozônio, na produção de radical hidroxila e nas propriedades de superfícies do catalisador. O efeito da temperatura também foi investigado e conforme a temperatura aumentou, a mineralização do BPA também aumentou. Nesse estudo, o BPA foi removido com uma taxa de mineralização de 60,9% com o sistema  $CeO_x$  / SBA-16/ $O_3$ .

(GUO et al., 2020a) investigaram a remoção de bisfenol A em solução aquosa em um sistema Fenton heterogêneo com nanopartículas de ferro de extratos de sementes de uva (GS-Fe-NPs). Nesse estudo foram avaliados o efeito dos parâmetros concentração inicial de BPA, pH inicial, dosagem do catalisador e de  $H_2O_2$  e temperatura para determinar as condições ótimas da reação. Foi verificado que as condições ótimas para a degradação do bisfenol A nesse estudo foram pH= 3,0, dose do catalisador na faixa de 0,2 a 0,3  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentração de  $H_2O_2$  de 1,0 mol/L, concentração inicial de BPA de  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . O estudo revelou ainda que o processo alcançou uma

remoção de 96% de BPA em 120 minutos e confirmou que os radicais hidroxila foram as principais espécies reativas de oxigênio responsáveis pela degradação pelo processo de degradação. Na **tabela 12** são apresentados alguns processos utilizados na remoção de bisfenol A em água.

**Tabela 12** - processos utilizados no tratamento de BPA.

Autor	Processo	Tempo(min)	[BPA] <sub>i</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
Lu <i>et al.</i> , 2017	Adsorção	240	10	99,2
Moussavi e Haddad 2019	Biodegradação	330	100	100
Ranni; 2020	Fotólise	24 h	50	92
LI <i>et al.</i> , 2020	Fotocatálise	120	2,2x10 <sup>-5</sup>	96
UM <i>et al.</i> ; 2021	Ozonólise	120	10	60,9
GUO, B. et al., 2020	Fenton	120	50	96

### 3.5.2. DIETIL FTALATO

(SHAIDA; DUTTA; SEN, 2018) investigaram a remoção de dietil ftalato via carvão modificado com quitosana. Nesse estudo, a superfície do carvão foi modificada com quitosana para introduzir um sítio ativo com carga positiva com pH controlado para interação favorável com o DEP. Os experimentos foram realizados em batelada em agitador de banho-maria com temperatura controlada e velocidade constante. As doses do composto de carvão-quitosana usadas para avaliar o efeito do adsorvente variou de 5 a 80 mg e a concentração do DEP foi de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Para essa concentração a eficiência de adsorção aumentou de 23% para 91% conforme a dose do adsorvente foi aumentada de 0,5 mg/mL para 4 mg/mL resultando assim nessa eficiência de remoção em 4h.

(KHADKA et al., 2020) investigaram a biodegradação de DEP por três cepas isoladas de bactérias *Pseudomonas*. Nesse estudo foram usadas *Pseudomonas* juntendi cepa CCNU-SK1, *P.putida* cepa CCNU-SK2 e *P. nitritireducens* cepa CCNU-K3. As cepas foram isoladas por métodos morfológicos, bioquímicos, fisiológicos e molecular. O crescimento de microorganismos é influenciado por parâmetros como pH, temperatura, concentração do substrato e NaCl. A cepa CCNU-SK2 apresentou crescimento favorável na concentração de DEP de 400 mg.L<sup>-1</sup> e as cepas CCNU-SK3 e CCNU-SK1 mostraram crescimento máximo na concentração de DEP de 500 mg.L<sup>-1</sup>. As cepas CCNU-SK2 e CCNU-SK1 apresentaram crescimento máximo na concentração de NaCl de 1,5% e a cepa CCNU-SK3 apresentou crescimento ótimo na concentração de NaCl de 1,75%. Em relação aos efeitos de temperatura e pH, a cepa CCNU-SK1 apresentou crescimento ótimo em 28°C e as cepas CCNU-SK2 e CCNU-SK3 em 33°C. As cepas CCNU-SK1, CCNU-SK2 e CCNU-SK3 apresentaram crescimento ótimo em pH 8,7 e 7,0 respectivamente. O estudo revelou que mais de 99% das amostras de DEP (50 – 500 mg.L<sup>-1</sup>) foram biodegradados em 4 dias de incubação.

(PENG; FENG; LI, 2013) estudaram a degradação de DEP via fotólise em água do mar. Nesse estudo, os experimentos de irradiação foram realizados em um cilindro de aço inoxidável com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão emitindo luz monocromática de 254 nm e na temperatura ambiente. A investigação revelou que o DEP, na concentração de 60 mg.L<sup>-1</sup>, foi degradado

com 30% de remoção nas primeiras 12h de irradiação. A taxa de remoção de DEP diminuiu com o aumento do tempo de irradiação de 12h para 84 h, principalmente o estágio de 36 – 84h, o que pode estar relacionado à baixa concentração de DEP no estágio final da fotólise, uma vez que essa é dependente da concentração de reagentes. Outro fator que pode ter contribuído para a menor degradação é a absorção competitiva da luz ultravioleta entre as moléculas de DEP e de produtos intermediários.

(YE et al., 2020) estudaram a degradação de DEP com um material fotocatalítico heterogêneo combinando hidrocarvão com hidróxido duplo em camadas de FeAl(FeAl-LDH). Nesse estudo foram investigadas as propriedades de fotodegradação dos três compostos hidrocarvão-LDH, HCM-LDH e DOM-LDH. O hidróxido duplo em camadas é um tipo de argila aniônica composta por camadas de hidróxido de metal e camadas intermediárias de ânions. O hidrocarbono foi separado em matriz de carbono hidrocarbônico (HCM) e matéria orgânica dissolvida (DOM). Os experimentos foram realizados em recipiente de vidro de 100 mL com agitação magnética e temperatura ambiente. 100 mg de amostra foi misturada a 100 mL de solução de DEP com concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> e a mistura foi agitada por 2h. A solução foi irradiada por uma lâmpada de xenônio de 500 W. O estudo revelou que 20% e 13,6% do DEP foi degradado por DOM-LDH e hidrocarvão em 180 min respectivamente e que 68,9% e 573% das eficiências de degradação de DEP foram alcançadas por hidrocarvão-LDH e HCM-LDH, respectivamente. A melhor degradação do DEP pelo hidrocarvão-LDH ocorreu em função da maior capacidade desse material em formar espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxila e peróxido.

(LIU et al., 2018) investigaram a ozonização catalítica de DEP em solução aquosa usando óxido de zinco suportado por grafite. Nesse estudo, o catalisador de ZnO/grafite foi preparado através da impregnação por umidade utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como precursor. No experimento de ozonização catalítica, o ozônio foi purgado na solução imediatamente após a adição do catalisador. A temperatura da reação foi mantida em 20°C e a concentração do DEP, a dose de ozônio e a dose de catalisador foi de 0,648 mg.L<sup>-1</sup>, 0,38 mg.min<sup>-1</sup> e 100 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O estudo revelou que a eficiência na degradação de DEP aumentou de 68% para 94% com o aumento da carga de zinco de 1,0% para

3,5% e que a eficiência da degradação diminuiu de 94% para 82% com o aumento adicional da carga de zinco para 5,0%. Em relação à concentração inicial de DEP, a eficiência da degradação na ozonização sozinha aumentou ligeiramente com a concentração inicial de DEP na faixa de 1 a 5  $\mu\text{M}$  e em seguida diminuiu com o aumento da concentração inicial de DEP. Na ozonização catalítica com ZnO/grafite a eficiência da degradação diminuiu com o aumento da concentração inicial de DEP. O pH inicial teve um efeito importante na degradação de DEP, devido à sua influência significativa na decomposição do ozônio em radicais reativos de oxigênio. Na ozonização catalítica de ZnO/grafite 31% da degradação do DEP foi obtido após 10 min de reação no pH inicial 3,0 e a eficiência de degradação do DEP foi de até 94% quando o pH inicial aumentou para 5,8. Quando o pH inicial foi aumentado para 9,0, apenas uma pequena melhora na degradação foi observada.

(CHEN et al., 2016) estudaram a degradação de DEP pelo processo Fenton na presença de minerais de argila. As reações de Fenton foram conduzidas em garrafas de vidro marrom de 50 mL com agitação contínua e foi feita uma purga com nitrogênio para criar uma condição livre de oxigênio. A condição ótima de reação ocorreu com  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 300 \mu\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,2 \text{ mM}$  e  $[\text{DEP}]_0 = 100 \mu\text{M}$  e  $\text{pH} = 3,0$ . Os minerais de argila usados foram caulinita (K-Kaolin), esmectita (K-SMF), montmorilonita (K-FZ-10) e não tronita (K-NAu-2). Nesse estudo, a eficiência de degradação do DEP foi de 84,4% em 3 min de reação. O estudo revelou ainda que o processo de adsorção da argila inibiu a degradação do DEP e o teor de Fe na amostra desempenhou um papel importante na degradação do DEP em solução e adsorvido em argilominerais. Minerais com menor teor de ferro (<3%) extinguiram a produção de radicais hidroxila, enquanto a não tronita com teor de ferro de 19,2% melhorou a geração dos radicais hidroxila e acelerou a degradação do DEP em solução. Na **tabela 13** são apresentados alguns processos utilizados no tratamento do dietil ftalato.

**Tabela 13** - Processos utilizados no tratamento de dietil ftalato.

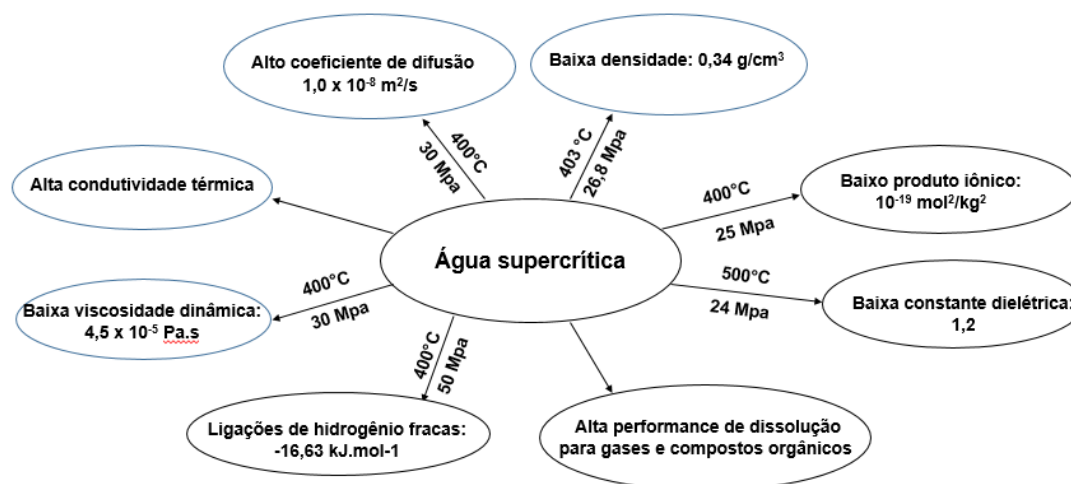
Autor	Processo	Tempo (min)	[DEP] <sub>i</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
Shaida; Dutta 2018	Adsorção	240	10	91
KHADKA <i>et al.</i> , 2020	Biodegradação	4 dias	(50 – 500)	99
PENG, FENG, LI 2013	Fotólise	12 h	60	30
YE <i>et al.</i> , 2020	Fotocatalise	180	20	68,9
LIU, Z. Q <i>et al.</i> , 2018	Ozonólise	10	0,684	94
CHEN <i>et al.</i> , 2016	Fenton	3	22,8	88,4

### 3.6. PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

#### 3.6.1. PROPRIEDADES DA ÁGUA EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICA

A água, sendo um importante solvente na natureza, em condições normais possui a propriedade de dissolver a maioria dos compostos inorgânicos, embora seja insolúvel ou parcialmente solúvel para gases e compostos orgânicos. As propriedades físico-químicas da água como sua densidade, constante dielétrica, produto iônico, viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão e desempenho de dissolução mudam no estado supercrítico ( $T > 374^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 22,1$  MPa) como mostra a figura 4 (SELVI GÖKKAYA *et al.*, 2015)





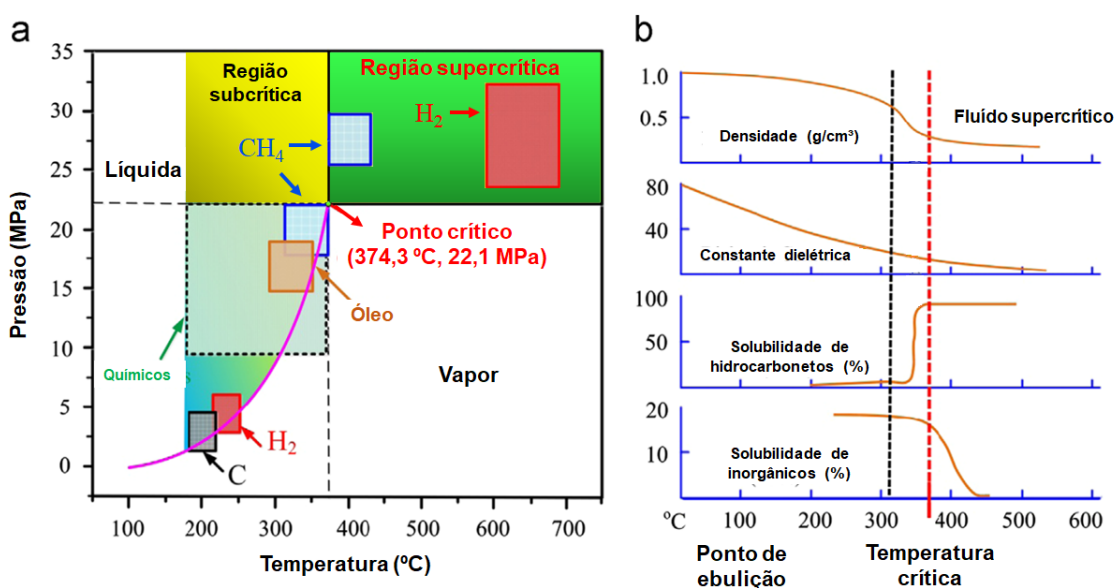
**Figura 11** - Principais propriedades da água supercrítica

Conforme mostra a **figura 11**, a água em condição supercrítica possui pequenas quantidades de ligações de hidrogênio, baixa constante dielétrica semelhante a um solvente orgânico polar, um alto coeficiente de difusão e uma baixa viscosidade. Devido a essas propriedades, a água supercrítica possui boa capacidade para solubilizar a matéria orgânica, oxigênio e gases formando assim uma mistura entre si reduzindo a resistência à transferência de massa e se tornando um meio de reação ideal (CHAKINALA et al., 2013).

Diferentemente das substâncias orgânicas, que possuem alta solubilidade em água supercrítica, as substâncias inorgânicas, especialmente os sais, possuem baixa solubilidade podendo ser facilmente separados por precipitação. Outro aspecto importante é que em temperaturas de ponto quase crítico e supercrítico, ambos os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $^-\text{OH}$  são formados através do processo de auto-dissociação da água podendo ser considerada ácida e alcalina se comportando como um precursor catalítico para reações ácidas ou básicas. Em relação às aplicações da água supercrítica destacam-se a gaseificação em água supercrítica (GASC) e a oxidação em água supercrítica (OASC) (KIPÇAK; SÖĞÜT; AKGÜN, 2011).

A oxidação em água supercrítica é um processo hidrotérmico utilizado no tratamento de resíduos orgânicos (materiais oxidáveis) que ocorre à base de calor, presença de um agente oxidante que pode ser  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou ar e utiliza como meio reacional a água em temperaturas e pressões acima do ponto crítico

( $T > 374^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 22,1 \text{ Mpa}$ ) conforme mostra a **figura 12**. Em água supercrítica, os compostos orgânicos e oxidantes são dissolvidos em uma única fase resultando em uma maior reatividade devido à alta frequência de colisões moleculares entre os oxidantes e os compostos orgânicos. Quando o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é escolhido como oxidante em aplicações OASC, por ser de fácil utilização e pelo baixo custo, o mesmo é rapidamente convertido em radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e promove a reação de decomposição de compostos orgânicos. No processo GASC, a água não atua apenas como um meio reacional para acelerar os processos de reação, mas também como reagente para fornecer uma grande quantidade de radicais  $\cdot\text{H}$  para formar uma mistura de gases formada por hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano. No estado supercrítico da água, líquido e vapor coexistem, e a água se torna um excelente solvente para moléculas orgânicas e oxidantes. Assim, a tecnologia OASC utiliza essas propriedades exclusivas da água supercrítica para gerar principalmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  através da reação dos compostos orgânicos com oxidantes e água (WANG et al., 2017c; ZHANG et al., 2017b).



**Figura 12** - Diagrama de fases da água com opções de conversão hidrotérmica (a) e propriedades da água em condições subcríticas, próximas do ponto crítico e supercríticas a  $25,3 \text{ MPa}$  (b)

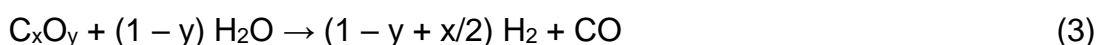
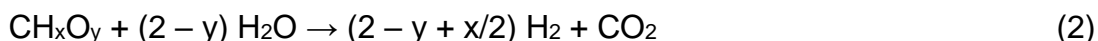
Desde a sua primeira patente ocorrida na década de 1980, a tecnologia de oxidação em água supercrítica (OASC) tem sido amplamente utilizada e demonstrado ser uma forma eficiente para o tratamento de vários tipos de resíduos orgânicos (LI et al., 2020a).

Essa tecnologia apresenta importantes vantagens ambientais para o tratamento de resíduos industriais, como a reação homogênea que ocorre entre os materiais oxidáveis e o oxigênio em temperaturas e pressões acima do ponto crítico. Nesse ponto, as densidades das duas fases se tornam idênticas não havendo distinção entre líquido e gás, portanto o sistema nessa condição é descrito como um fluido supercrítico. A polaridade da água muda com a pressão e a temperatura e em condições supercríticas comporta-se como um solvente apolar completamente miscível com produtos orgânicos. Esse processo consiste na oxidação de compostos orgânicos com a utilização de oxigênio ou peróxido de hidrogênio como agente oxidante em temperaturas e pressões acima do ponto crítico e sua principal aplicação é promover a destruição de compostos poluentes recalcitrantes, xenobióticos e não biodegradáveis presentes em águas residuais.

Do ponto de vista ambiental, o processo de OASC atinge a eliminação completa de material oxidável com temperaturas de reação, pressões e tempos de residência apropriados causando assim a destruição de qualquer poluente. Essa tecnologia apresenta taxas de reação simples e rápidas além de ser uma reação homogênea sem as limitações de transferência de massa. No entanto, a OASC possui limitações relacionadas às condições operacionais, como a corrosão e a deposição de sal, que podem ser superadas por meio de soluções técnicas na construção de reatores (COCERO et al., 2002; KRITZER; DINJUS, 2001; SVANSTRÖM et al., 2004).

O processo de oxidação em água supercrítica possui quatro etapas principais que incluem: (1) pressurização dos reagentes, (2) reação, (3) separação de sais e (4) despressurização e recuperação de calor, sendo que na etapa de pressurização e pré-aquecimento dos reagentes o processo OASC consome uma grande quantidade de energia, mas a integração do processo permite que a energia seja recuperada tornando assim o processo viável do ponto de vista energético (COCERO et al., 2002).

Os processos que utilizam a tecnologia de água supercrítica envolvem a gaseificação em água supercrítica (GASC) e a oxidação em água supercrítica (OASC). No processo de GASC a degradação da matéria orgânica pode ser resumida pela equação 1.



As reações de formação de intermediários nesse processo são complexas e podem envolver etapas como hidrólise, craqueamento e polimerização. Em relação às reações que afetam de maneira significativa a formação e distribuição dos produtos gasosos inclui-se principalmente a reforma a vapor, deslocamento água – gás e reações de metanação (2 a 6) e uma reação de hidrogenação (7) (BOGDAN et al., 2017; NANDA et al., 2019a).

Na condição supercrítica, as variações de pressão e temperatura causam mudanças na densidade da água, a qual exerce um papel decisivo no processo, uma vez que o mecanismo da reação ocorre por via iônica em densidades mais altas e temperaturas mais baixas e por via de radical livre em densidades mais baixas e temperaturas mais elevadas que são condições supercríticas (HE et al., 2014).

No processo OASC a sequência de reações que representa a ação do peróxido de hidrogênio no sistema reacional é resumida nas etapas que compõem o mecanismo abaixo. As etapas do processo de oxidação são baseadas em reações em cadeia de radicais livres. A iniciação da cadeia de radicais livres começa pela decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (1). Na sequência, o oxigênio que é formado na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em condições supercríticas, forma facilmente radicais através do ataque de oxigênio às ligações fracas do tipo C – H e os radicais formados podem gerar mais peróxido de hidrogênio (2 – 3). Por sua vez, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  reage com (M) que

pode ser uma molécula de água, formando radicais hidroxila, que são as espécies mais reativas e mais importantes para o processo OASC (4).



Em seguida ocorre a etapa de propagação, onde os radicais hidroxila atacam os átomos de hidrogênio (5) tornando essa etapa determinante para a cinética do processo. Os radicais formados reagem com oxigênio para formar superóxido, que em seguida, na etapa de terminação, reagem por acoplamento para decompor compostos orgânicos como por exemplo, ácido acético e ácido fórmico, e esses são oxidados em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (DING et al., 1996; HENRIKSON; CHEN; SAVAGE, 2003; VOGEL et al., 2005).

### **3.6.2. TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA**

Em relação à questão ambiental, a tecnologia de oxidação em água supercrítica (OACS) tem se destacado nos últimos anos pela sua capacidade de oxidar a matéria orgânica. Esse processo é utilizado no tratamento de lodo de esgoto e águas residuais a fim de eliminar compostos refratários que são difíceis de serem removidos pelos métodos convencionais. Contudo, o uso dessa tecnologia aplicada ao tratamento de resíduos plásticos é recente e necessita de mais investigações.

Yang e colaboradores (2019) investigaram a oxidação do bisfenol A em água supercrítica utilizando um reator batelada. Os experimentos foram realizados a uma pressão constante de 24 Mpa, a faixa de temperatura variou de 350°C a 550°C e o intervalo de tempo foi de 0,5 a 6 min, com 300% de oxigênio em excesso em relação ao BPA. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção de TOC apresentou um crescimento quando o tempo de reação

aumentou de 0,5 para 1,5 min, estabilizando após 3 min de reação. No final, a eficiência de remoção de TOC alcançou 80% em 6 min. O estudo revelou que o sistema OASC foi capaz de mineralizar com sucesso o BPA.

Em outro estudo, Yang e colaboradores investigaram a oxidação catalítica do bisfenol A em água supercrítica em reator batelada. Os experimentos foram realizados sob uma pressão constante de 24 Mpa, a temperatura e o tempo de reação foram de 325 a 525°C e 0,5 a 6 min respectivamente. Os resultados mostraram que o catalisador de Cu(II) obteve a melhor eficiência de remoção de TOC durante o processo OASC apresentando 90% de remoção em 6 min de reação. Esse estudo revelou que os dados para a oxidação de BPA pelo processo OACS ainda são escassos e que o mesmo foi bastante eficaz para a remoção de compostos classificados como disruptores endócrinos (EDCs).

Lin e colaboradores (2016) estudaram o efeito do coeficiente de oxidação no tratamento de produtos de lodo de esgoto em água supercrítica utilizando reator em batelada. Os experimentos foram realizados sob pressão constante de 24 Mpa, temperaturas de 450 e 500°C e oxigênio de alta pureza como oxidante. Os resultados mostraram que o rendimento de CO<sub>2</sub> aumentou com o aumento do coeficiente de oxidação e com o aumento da temperatura. A maioria dos compostos orgânicos foi completamente eliminada quando o coeficiente de oxidação foi igual a 1,0 e a temperatura aumentou de 450 para 500°C. O estudo revelou ainda que o dietil ftalato foi a principal substância recalcitrante em solução aquosa que não foi degradada pelo tratamento proposto.

Assim sendo, o processo de oxidação em água na condição supercrítica para o bisfenol A e para o dietil ftalato se mostrou promissor. Estudos que demonstram a aplicação dessa técnica para a oxidação desses compostos orgânicos resistentes são escassos, tornando necessárias investigações mais detalhadas que possibilitem uma maior compreensão do processo OASC. Entre os pontos de investigação destacam-se a identificação dos produtos de degradação (intermediários), a determinação da toxicidade do efluente tratado e o uso de agentes oxidantes e/ou catalisadores que visam melhorar a eficiência do processo.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

Os materiais e reagentes utilizados foram: Bisfenol A ( $C_{15}H_{16}O_2$ ) adquirido da Sigma-Aldrich; Dietil ftalato ( $C_{12}H_{14}O_4$ ) adquirido da Sigma-Aldrich; Agitador mecânico Fisatom 711S; Fio de cobre; Nitrato de cobre (II)  $Cu(NO_3)_2$  Chapa aquecedora; Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) adquirido da Êxodo Científica; As soluções de bisfenol A e dietil ftalato foram preparadas com a água ultrapura, com resistividade de  $18,0 \pm 0,2 M\Omega/cm$  a  $25^\circ C$ , purificada por sistema Millipore Milli-Q (Burlington, MA, EUA).

#### 4.1.1. AMOSTRAS DE BPA E DEP

As soluções saturadas de BPA e DEP foram preparadas através das seguintes etapas. Primeiramente a amostra de BPA foi preparada com concentração inicial de 1,3 mM e a amostra de DEP com concentração inicial de 5,0 mM. Em seguida, a solução de cada composto alvo foi deixada sob agitação magnética por 12 h a uma temperatura de  $60^\circ C$  e em seguida transferida para um recipiente apropriado.

### 4.2. UNIDADE REACIONAL

O tratamento das soluções de bisfenol A e dietilftalato em água supercrítica foi realizado em um reator de fluxo contínuo com pressão de trabalho de 25 Mpa. Os componentes da unidade reacional são mostrados na **figura 13**.

No início do tratamento, a solução de cada amostra foi transportada a partir de um frasco estoque para o sistema reacional através de uma bomba isocrática de alta pressão (Agilent Technologies 1263). Em seguida, a amostra é conduzida sob alta pressão para o sistema pré-aquecedor o qual possui um forno bipartido e ajustado à temperatura de  $350^\circ C$  para garantir que a amostra esteja em condições adequadas ao entrar no reator. A amostra chega ao reator que consiste em um tubo de Inconel (VRC-625) com 30 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno, instalado em um segundo aquecedor com forno bipartido com ajuste/controlado de temperatura realizado por indicador/controlador Novus 1200 e termopar tipo "k". Após o reator encontra-se um trocador de calor tipo serpentina com água de recirculação à temperatura de  $5^\circ C$  refrigerado por banho

termostatizado (Cole-Parmer Polystat). Após ser resfriada, a amostra tratada segue para uma válvula tipo “back-pressure” fornecida pela Swagelok, a qual permite ajustar e controlar a pressão do sistema. Em seguida, a amostra passa por um separador de fases onde são aferidas as vazões e posterior coleta das fases para análise. Os produtos gasosos foram coletados em ampolas de vidro próprias para gases e os produtos líquidos foram coletados em frasco âmbar e mantidos sob refrigeração. Os componentes do sistema reacional (pré-aquecedor, condensador, separador de fases e demais conexões) são constituídos de aço inoxidável 316 da Autoclave E.

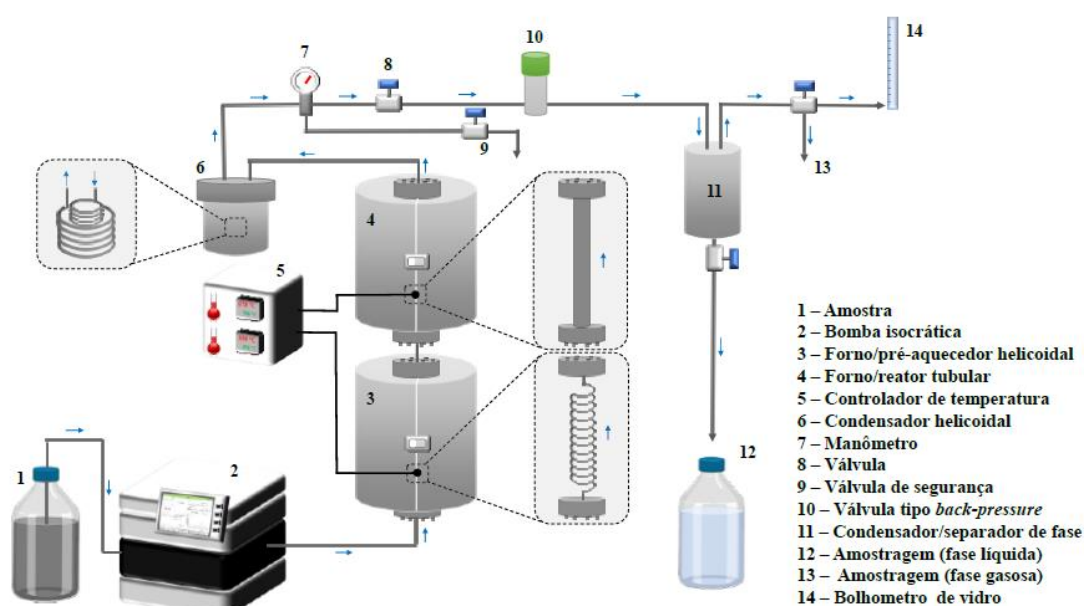


Figura 13 - Representação da unidade reacional

### 4.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A vazão de trabalho para todos os testes realizados foi de 10 mL.min<sup>-1</sup> e as temperaturas usadas em cada teste foram de 400, 500, 600 e 700°C. A quantidade do oxidante peróxido de hidrogênio foi calculada em relação à quantidade de amostra presente em cada solução e a concentração utilizada nos testes foi de 60 mM para BPA e 23 mM para DEP.

O composto nitrato de cobre (II) (CuNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foi utilizado como catalisador em testes preliminares. A massa do catalisador utilizada foi de 40 mg para cada solução do composto alvo. O fio de cobre também foi utilizado em testes preliminares e a massa inicial do fio foi de 5,01 g em testes com BPA e 5,02 g em testes com DEP.

Para desenvolver os experimentos na unidade experimental, foi necessário realizar um teste preliminar a fim de verificar a estabilidade do reator em relação aos parâmetros utilizados no trabalho. A pressão de trabalho foi estabelecida em 240 Mpa, a vazão em 10 mL.min<sup>-1</sup>, e as temperaturas para cada experimento foram de 400, 500, 600 e 700°C respectivamente. Como as moléculas alvo são resistentes ao processo de degradação, o teste se mostrou necessário e revelou que desde o início do experimento com a estabilização da pressão de trabalho e da temperatura de interesse até a coleta de gases e da fração líquida o intervalo de tempo para cada teste foi de 50 min, assim obtendo o melhor resultado dos parâmetros de TOC e gases formados em cada teste. A tabela 5 mostra os testes que foram realizados para cada um dos compostos-alvo.

**Tabela 14** - Testes de oxidação para BPA e DEP.

Solução	Concentração (mM)	Teste
Bisfenol A	1,3	Processo de oxidação em água supercrítica
Bisfenol A	1,3	Com peróxido de hidrogênio
Bisfenol A	1,3	Nitrato de Cobre II
Bisfenol A	1,3	Fio de cobre + peróxido de hidrogênio
Dietil ftalato	5,0	Processo de oxidação em água supercrítica
Dietil ftalato	5,0	Com peróxido de hidrogênio
Dietil ftalato	5,0	Nitrato de Cobre II
Dietil ftalato	5,0	Fio de cobre + peróxido de hidrogênio

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foi conduzida em duas etapas distintas: antes do tratamento (fase líquida) e após o tratamento (fases líquida e gasosa). Os métodos utilizados para essa caracterização são apresentados detalhadamente nos próximos tópicos.

##### 4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

##### 4.4.2. CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT E POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

As análises de COT das amostras foram realizadas antes e depois do tratamento via SCWO. Para isso, foi utilizado um analisador de carbono orgânico

total (Shimadzu, modelo CSH/CSN), instalado na central analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. O cálculo da eficiência da remoção de COT ( $E_{COT}$ ) foi realizado conforme a **equação 15**, onde  $COT_i$  e  $COT_f$  correspondem ao carbono orgânico total determinado na amostra padrão e no efluente após o tratamento, respectivamente.

$$E_{COT} = \left( 1 - \frac{COT_f}{COT_i} \right) \times 100 \quad (15)$$

A análise de COT é importante, pois se trata de um procedimento rápido e que possibilita a determinação direta da concentração de matéria orgânica, assim como revelar o grau de mineralização das amostras de interesse (CAO et al., 2023; SÁNCHEZ-MONTES et al., 2020).

No analisador de COT, a amostra é submetida a uma série de etapas para sua análise. Primeiramente, são removidos compostos purgeáveis, como  $CO_2$  e outras substâncias voláteis. Em seguida, a amostra é conduzida para um forno, onde sofre oxidação a 680 °C, na presença de um catalisador de platina e em um ambiente rico em  $O_2$  puro, resultando em sua completa combustão. O dióxido de carbono gerado é então encaminhado para o NDIR (Detector de Infravermelho Não Dispersivo), onde sua concentração é medida através da absorção do composto em questão e comparada com uma curva de calibração interna. Dessa forma, é possível determinar o teor de carbono orgânico não purgeável (Método NPOC) (ORGANIC; ANALYZER, [s.d.]).

As análises de potencial hidrogeniônico foram realizadas a temperatura de 25 °C em pHmetro modelo Q400MA fornecido pela Quimis.

#### 4.4.3. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos DQO, DBO e determinação de metais foram realizados em conformidade com os métodos reportados na 23ª edição do manual Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, 2017).

A análise de metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) em equipamento de modelo 7300 DV, produzido pela Perkin Elmer. Para calibração, utilizou-se uma solução padrão

multielementar (1000 mg/L) certificada, produzida pela SpecSol, e os procedimentos foram executados conforme método 3120B.

As análises de DBO foram realizadas utilizando um oxímetro óptico acoplado à um medidor multiparâmetros (modelo HQ40D, Hach) em uma incubadora DBO (Tecnal), em conformidade com o método 5210B. As análises de DQO foram realizadas por digestão em refluxo fechado com detecção colorimétrica (método 5220D). Para tal, utilizou-se um colorímetro, modelo DR-900 produzido pela Hach.

As análises de metais, DBO, DQO e pH foram realizadas no Laboratório Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda.

#### **4.4.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

Análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi realizada em amostras antes e após o tratamento em água supercrítica, utilizando cromatógrafo Shimadzu, equipado com um detector ultra violeta (UV) SPD-20A, disponível na central analítica da Universidade de São Paulo (USP). Para a realização das análises, foi utilizada uma coluna C18 (250 x 4,6 mm; 5 µm) fornecida pela Shimadzu mantida a 35°C. A fase móvel foi uma mistura de água e NH<sub>4</sub>OH 0,2% (A) com acetonitrila (B) com uma vazão de 1 mL/min. O gradiente de eluição foi: 0 – 20 min 70% de B; 21 – 25 min 100% de B; 26 – 30 min voltou à condição inicial de 70% de B. O volume de amostra injetado foi de 25 µL, a análise foi feita em uma temperatura de 35°C e a detecção ocorreu no comprimento de onda de 214 nm. Para a construção da curva analítica, soluções aquosas foram preparadas com padrão de BPA nas concentrações de 75, 150, 225 e 300 mg/mL.

#### **4.4.5. ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

As análises de espectrometria de massa foram realizadas com auxílio de um cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 7890A) acoplado à um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (Agilent, modelo 5975C), equipado com uma coluna UI HP-5ms (30 m x 250 µm, 0,25 µm). As amostras foram injetadas no cromatógrafo por injetor automático de carrossel. O modo split foi usado com uma proporção de 20:1.

O forno foi programado para uma temperatura inicial de 75 °C, assim mantida por 1 minuto, seguida de aquecimento até 280 °C à uma taxa de 7 °C min<sup>-1</sup>. O

tempo total de análise foi de 34 minutos. O gás hélio 5.0 foi utilizado como gás de arraste na pressão de 8,43 psi e vazão de 22,85 mL.min<sup>-1</sup>. As temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram mantidas em 250 °C. O espectrômetro de massas operou no modo de varredura registrando íons na faixa de 40 a 500 m/z com um tempo de varredura de 150 ms.

#### **4.4.6. CROMATOGRAFIA A GÁS**

As amostras da fase gasosa foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG) modelo Clarus 580 GC Perkin Elmer equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização em chama (DIC) em linha. As amostras foram injetadas em coluna empacotada molsieve 13X 60/80 mesh (1,83 m x 2 mm) e coluna HaySep 60/80 mesh (1,83 m x 2 mm x 3,18 mm). Foi utilizada uma mistura de gases fornecida e certificada pela White Martins, a qual possui a seguinte composição em volume: H<sub>2</sub> (50,01%), CO<sub>2</sub> (2,04%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (9,95%), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (10,02%), N<sub>2</sub> (21,11%), CH<sub>4</sub> (4,86%) e CO (2,01%). O gás argônio foi utilizado como gás de arraste à vazão constante e com temperatura de 60 °C.



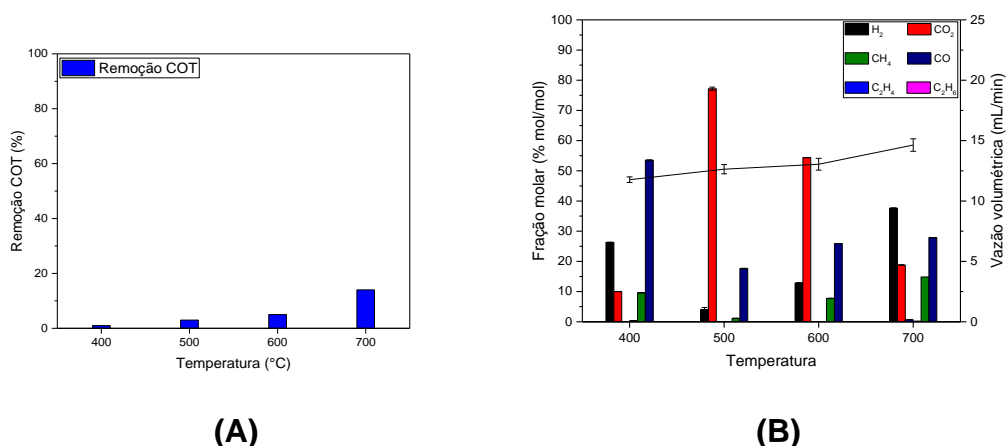
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. PLASTIFICANTE BISFENOL A

#### 5.1.1. TRATAMENTO DE BISFENOL A

#### 5.1.2. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Os resultados da redução de COT para o bisfenol A no sistema OASC, sem a presença de catalisador ou agente oxidante, são mostrados na **figura 14A**. Como esperado, o processo de degradação de BPA foi mais eficiente em temperaturas mais elevadas. Na faixa de temperatura entre 300°C e 600°C, a remoção de COT foi constante e desprezível ( $\cong 1\%$ ). Entretanto, à temperatura de 700 °C, a remoção máxima alcançada foi de 14%. A tendência de redução de COT com o aumento da temperatura foi observada da mesma forma que a relatada na literatura (SÖĞÜT; KIPÇAK; AKGÜN, 2011; YANG et al., 2019a). Isso indica que o BPA possui resistência química significativa à degradação, devido às suas características estáveis associadas à presença de anéis aromáticos em sua estrutura. Portanto é necessário o uso de catalisadores e/ou agentes oxidantes para alcançar alta eficiência na degradação do BPA (OGUZIE et. al., 2020).



**Figura 14** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA.

### 5.1.3. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

A análise da fração gasosa revelou a presença dos gases  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  e menores quantidades do composto etileno ( $C_2H_4$ ). O efeito de diferentes temperaturas de gaseificação ( $400^\circ C$  a  $700^\circ C$ ) nos produtos de degradação do BPA são mostrados na **figura 14B**. Como é geralmente conhecido, a temperatura tem um efeito crucial na determinação da composição do gás e da eficiência do processo SCWG. A figura 14B mostra que à medida que a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$  a fração molar de  $H_2$  diminuiu de 26,27% para 4,05%, enquanto a fração molar de  $CO_2$  aumentou de 10,00% para 77,16%. Gong *et.al.* (2022) relataram que o rendimento de  $CO_2$  obtido na gaseificação de lodo de esgoto foi elevado sem a adição de catalisador. A fração molar elevada do  $CO_2$  também pode ser causada pela baixa temperatura de reação. Dentro da faixa de temperatura ( $400^\circ C$  a  $700^\circ C$ ), sob condições de temperatura mais amena a reação de descarboxilação se intensifica e é mais propensa à formação de  $CO_2$ . A reação de radicais livres será mais condutora para a formação de  $H_2$  quando a temperatura exceder  $600^\circ C$ . No entanto, quando a temperatura aumentou de  $600^\circ C$  para  $700^\circ C$ , a fração molar de  $H_2$  aumentou de 12,87% para 37,65%, enquanto a fração molar de  $CO_2$  diminuiu de 54,38% para 18,81%. A reação endotérmica de reforma a vapor é intensificada à medida que a temperatura aumenta e mais hidrogênio é gerado. A reação de radicais livres é favorecida quando a temperatura exceder  $600^\circ C$ , favorecendo assim a geração de hidrogênio, como é mostrado a figura 14B. Resultado semelhante foi relatado em estudos conduzidos por (CHEN *et al.*, 2022c; ZHANG *et al.*, 2017a), onde a maior produção de hidrogênio foi alcançada em altas temperaturas. Além disso, estudos também mostram que temperaturas relativamente baixas ( $< 500^\circ C$ ) não favorecem a produção de  $H_2$ , pois as reações de hidrogenação e metanação envolvendo o consumo de  $CO$  e  $H_2$  são favorecidas, resultando em rendimentos reduzidos de  $CO$  e  $H_2$  (BORGES *et al.*, 2019; NANDA *et al.*, 2019b).

Ao analisar os resultados obtidos para o teor de  $CO$ , observa-se que houve uma redução na fração molar de  $CO$  de 53,65% para 17,61% quando a

temperatura aumentou de 400°C para 500°C. Uma tendência comparável foi observada para o rendimento de CO conduzido por (NANOCATALYST et al., 2023) onde as reações de mudança água – gás e reforma são menos favoráveis em temperaturas mais amenas levando à uma diminuição no rendimento de CO. Além disso, a reação de metanação favorecida nessa faixa de temperatura contribui para a diminuição do rendimento do CO. No entanto, a fração molar do CO aumentou de 25,90% para 27,87% quando a temperatura aumentou de 600°C para 700°C. Nessa faixa de temperatura, as reações de despolimerização e o craqueamento térmico competem significativamente com a reação de reforma a vapor aumentando o rendimento do CO. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (ACELAS et al., 2014; FAN et al., 2016; JAVAD; ALMASSI; EBRAHIMI-NIK, 2015).

A figura 14B mostra que a fração molar de CH<sub>4</sub> diminuiu de 9,61% para 1,13% quando a temperatura aumentou de 400°C para 500°C. Esse resultado sugere que nessa faixa de temperatura foram promovidas as reações de reforma do metano e a metanação reversa, causando o efeito observado. Nessa faixa de temperatura, observa-se que o rendimento de CO<sub>2</sub> foi maior que o rendimento de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, indicando que a molécula de BPA iniciou gradativamente a decomposição térmica na fase inicial sofrendo uma reação de cisão em cadeia sendo decomposta em pequenas moléculas. O carbono foi utilizado para gerar principalmente CO<sub>2</sub>, que é o principal produto gasoso nesta fase. Os rendimentos de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foram menores. Resultados semelhantes também foram relatados em outros estudos (GUO et al., 2010a; QIU et al., 2024; YAN et al., 2020).

No entanto, a fração molar de CH<sub>4</sub> aumentou de 6,74% para 14,85% quando a temperatura aumentou de 600 para 700°C, como mostrado na figura 14B. Em altas temperaturas, as reações de reforma a vapor, metanação e hidrogenação competem significativamente com as reações de decomposição, melhorando assim o rendimento de CH<sub>4</sub>. Nessa faixa de temperatura as reações de metanação e hidrogenação são favorecidas com o consumo de CO<sub>2</sub> e evolução de CH<sub>4</sub>, assim como a promoção de H<sub>2</sub> através da reação de reforma a vapor.

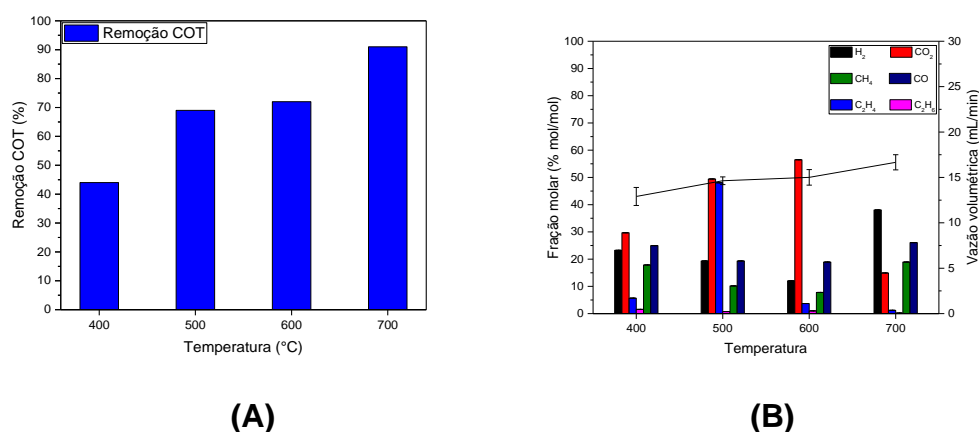
Esses resultados estão em consistência com muitos estudos encontrados na literatura (BAI et al., 2019a, 2019b; CAO et al., 2016; YIN et al., 2017).

## **5.2. TRATAMENTO DO BISFENOL A COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

### **5.2.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL**

Os resultados da remoção de COT para o tratamento de BPA com peróxido de hidrogênio no sistema OASC estão disponíveis na figura 15A. Nos experimentos realizados, observa-se que foi alcançada uma maior remoção de COT quando a temperatura aumentou de 400°C para 700°C e conseqüentemente, resultando em uma maior degradação do BPA quando a temperatura alcançou 700°C. Em comparação com o teste anterior, o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante promoveu de forma significativa a redução de COT, alcançando 91% na eficiência de remoção. No processo OASC, o uso de oxidante como requisito causa principalmente a degradação da matéria orgânica por reações de radicais livres, que tendem a desempenhar um papel dominante em condições supercríticas em vez de reações iônicas. Alguns estudos corroboram esse efeito do uso de oxidantes na degradação de compostos orgânicos. A taxa de conversão da hidrólise do ácido acético é inferior a 30%. No entanto, durante o processo de oxidação realizado a 575 °C, 246 bar e tempo de residência de 8 s, ácido acético é completamente degradado conforme demonstrado no experimento de (MEYER; MARRONE; TESTER, 1995). (SCHANZENBÄCHER; TAYLOR; TESTER, 2002) investigaram a hidrólise e oxidação do etanol no OASC e descobriram que a taxa de conversão do etanol durante a oxidação era muito maior do que durante a hidrólise. Além disso, a temperatura também afetou bastante a formação de radicais livres. No estudo sobre a degradação de compostos orgânicos como metanol, acetato de etila e quinazolina, alguns autores descobriram que o aumento da temperatura efetivamente encurtou o tempo de indução (GONG et al., 2017; KRAMMER; VOGEL, 2000; SAVAGE et al., 1998). Quando o peróxido de hidrogênio é usado como oxidante, ele pode se decompor em dois radicais hidroxila. Para o efeito do O<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação da matéria orgânica, foi proposto que o

$\text{H}_2\text{O}_2$  possui propriedades de oxidação mais ativas e é mais eficiente na remoção da matéria orgânica do que o  $\text{O}_2$ . Isso ocorre porque o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser decomposto mais eficientemente para gerar ( $\bullet\text{OH}$ ), consumindo menos energia em comparação ao  $\text{O}_2$ . Além disso, durante o pré-aquecimento, há uma resistência à transferência de massa entre o  $\text{O}_2$  e os compostos orgânicos, enquanto a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é mais facilmente misturada com os reagentes de maneira homogênea no estado inicial do que o oxigênio gasoso (LI; CHEN; GLOYNA, 1991; REN et al., 2019). O radical hidropoxila ( $\text{HOO}\bullet$ ) é tão importante quanto o radical livre hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ) no processo de oxidação em água supercrítica. Alguns estudos mostraram que a concentração de  $\text{HO}_2\bullet$  é várias ordens de grandeza maior que a de  $\text{HO}\bullet$  no processo OASC (REN et al., 2017; ZHANG et al., 2015). Ren et al. estudaram as principais reações elementares no processo de combustão térmica de metanol em OASC por meio de análise de sensibilidade. Na fase de desenvolvimento da cadeia, as reações do metanol e dos radicais orgânicos correspondentes com  $\text{HO}_2\bullet$  e  $\text{HO}\bullet$  dominaram, e as reações com  $\text{HO}_2\bullet$  foram mais críticas. Embora alguns estudos tenham demonstrado através de experimentos macroscópicos que a diferença entre o efeito de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  se deve a diferentes produtos efetivos em diferentes temperaturas de aquecimento, os mecanismos de conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  em ACS ainda são limitados e necessitam de mais estudos.



**Figura 15** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com peróxido de hidrogênio

### 5.2.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

Após análise, a mistura gasosa do produto revelou como componentes  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e pequenas quantidades de  $C_2H_6$ . A figura 15B representa a variação nas frações molares dos gases durante o tratamento OASC para BPA e  $H_2O_2$  com a mudança nas temperaturas ( $400^\circ C$  a  $700^\circ C$ ) da faixa supercrítica. De acordo com a figura 15B, observa-se que a temperatura tem um efeito significativo na fração molar dos gases. O uso da técnica OASC é um processo complexo que inclui inúmeras reações competitivas que se desenvolvem em diferentes extensões com base nas condições de reação. Com o aumento da temperatura de  $400^\circ C$  para  $600^\circ C$ , observa-se que houve redução na fração molar dos componentes  $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ . A fração molar de  $H_2$  diminuiu de 23,26% para 12,06%, enquanto a fração molar de  $CO$  foi reduzida de 26,47% para 18,94%. A diminuição da fração molar de  $H_2$  e  $CO$  é atribuída à reação de hidrogenação de  $CO$  na presença do oxidante peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), resultando na formação de carbono sólido ( $C_{(s)}$ ) e  $H_2O$ . Essa reação proporciona o consumo de hidrogênio para formar produtos diferentes, resultando na diminuição da fração molar do hidrogênio e do monóxido de carbono. Nesse intervalo de temperatura, percebe-se que ocorre uma redução na fração molar do  $CH_4$  de 18,95% para 7,78%. Essa redução pode ser atribuída ao aumento da taxa de reação de oxidação parcial dos hidrocarbonetos. Nessa reação, os hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do peróxido de hidrogênio para produzir dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e ( $H_2O$ ), em vez de serem convertidos em metano. Assim, o aumento da temperatura promove a oxidação parcial dos hidrocarbonetos, causando a redução na fração molar do metano e um aumento na fração molar do  $CO_2$ . A fração molar do  $CO_2$  aumentou de 29,68% para 56,50% quando a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $600^\circ C$ . Esses resultados experimentais foram consistentes com outros estudos que constam na literatura (BAI et al., 2019b; GADHE; GUPTA, 2007; HONG; SPRITZER, 2002; KHANDELWAL et al., 2023; KLADISIOS; SAGIA, 2022). No entanto, a fração molar do  $CO_2$  diminuiu de 56,50% para 14,92% quando a temperatura aumentou de  $600^\circ C$  para  $700^\circ C$ . Esse resultado é atribuído às reações que competem nessa faixa de temperatura e favorecem a formação dos outros

gases, causando a diminuição da fração molar do  $\text{CO}_2$ . Entre as reações que podem ocorrer e contribuir para a diminuição da fração molar do  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura de  $600^\circ\text{C}$  para  $700^\circ\text{C}$ , incluem as reações de reforma a vapor onde a molécula de BPA reage com água para formar  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , a reação de decomposição de intermediários em  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  e a reação de mudança água-gás que pode favorecer a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  em detrimento de  $\text{CO}_2$ , conforme mostra a figura 15B. Em consonância com os resultados obtidos, (RESENDE; SAVAGE, 2010a) observaram que, durante a oxidação de celulose e lignina em água supercrítica, a fração molar do  $\text{CO}_2$  diminuiu quando a temperatura alcançou  $700^\circ\text{C}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e as frações molares de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  aumentaram. Esses resultados também são consistentes com outros estudos que mostram essa tendência (DUTZI; STOLL; BOUKIS, 2024; GUAN; SAVAGE, 2012; WALDNER; KRUMEICH, 2007). Em relação aos compostos do tipo  $\text{C}_2$ , pode-se verificar na figura 15B que houve a formação de  $\text{C}_2\text{H}_4$  e pequenas quantidades de  $\text{C}_2\text{H}_6$ . A fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$  aumentou de 5,68% para 48,05% quando a temperatura aumentou de  $400^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$ . O aumento da fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$  nessa faixa de temperatura pode ocorrer por meio da reação de craqueamento térmico ou de intermediários formados durante a decomposição do BPA. Reações de recombinação de radicais e espécies intermediárias também podem levar à formação de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . À medida que a temperatura aumentou de  $600^\circ\text{C}$  para  $700^\circ\text{C}$ , as reações de decomposição térmica dos hidrocarbonetos podem se tornar mais favorecidas em relação às reações de formação resultando na diminuição da fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$  e no aumento de outros produtos gasosos. Esses resultados são consistentes com a literatura. Durante um estudo conduzido por Wang et al. Sobre a produção de hidrogênio por oxidação parcial em água supercrítica da mistura de fenol, ácido acético e naftaleno, foi observado um aumento na fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$  com o aumento da temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$ . Esse aumento foi atribuído à atividade de desidratação e decomposição de compostos intermediários. No entanto, entre  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  houve uma diminuição na fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Esse declínio pode ser explicado pelo aumento da formação de outros produtos gasosos em detrimento do  $\text{C}_2\text{H}_4$ , devido às reações competitivas de

decomposição e rearranjo molecular que ocorrem em temperaturas mais altas dentro da faixa de estudo. Assim, a variação na fração molar de  $C_2H_4$  com o aumento na temperatura reflete a complexidade das reações envolvidas no processo OASC. De acordo com Sanchez – Hernandez et al., em um estudo realizado por meio de experimentos de gaseificação em um reator de fluxo contínuo com amostras de óleos lubrificantes usados, observou-se um aumento na fração molar de  $C_2H_4$  ao aumentar a temperatura de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ , indicando uma maior formação desse composto em condições mais elevadas de temperatura. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores que também relataram um aumento na produção de  $C_2H_4$  em temperaturas mais altas (LI et al., 2020e; ZHANG et al., 2019a). Por outro lado, a diminuição da fração molar de  $C_2H_4$  foi notada com o aumento da temperatura de  $600^\circ C$  para  $700^\circ C$ , sugerindo uma mudança na distribuição dos produtos gasosos conforme a temperatura é aumentada. Essa tendência de redução em temperaturas mais altas contrasta com algumas descobertas na literatura, onde o aumento da temperatura resultou em uma maior presença de  $C_2H_4$ . Essas variações destacam a complexidade das reações envolvidas e a influência significativa que a temperatura exerce sobre a composição dos produtos gasosos (GONG et al., 2018a; SANCHEZ-HERNANDEZ et al., 2018).

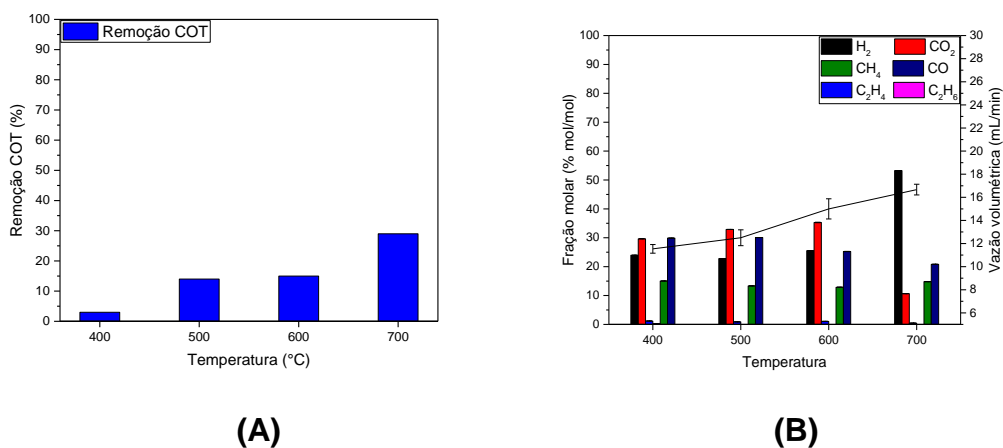
### 5.3. TRATAMENTO DO BISFENOL A COM NITRATO DE COBRE II

#### 5.3.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Os resultados para a redução de COT do tratamento de BPA no sistema OASC utilizando  $Cu(NO_3)_2$  como catalisador é mostrado na **figura 16A**. O  $Cu(NO_3)_2$  é frequentemente utilizado como catalisador homogêneo em processos de oxidação em água supercrítica devido às suas propriedades catalíticas e à sua capacidade de reagir eficientemente com os compostos orgânicos.

Como mostrado na figura 16A, é evidente que em comparação com a reação não catalítica, o uso do catalisador catiônico  $Cu(NO_3)_2$  melhorou a eficiência na redução de COT. Quando a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $700^\circ C$ , a redução de COT aumentou de 3,0% para 30%. Os resultados estão em

concordância com um estudo prévio realizado por Park et al. Eles investigaram o processo OASC de águas residuais contendo ácido tereftálico e observaram que a adição do catalisador CuO melhorou significativamente a redução de COT (PARK et al., 2003).



**Figura 16** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com nitrato de cobre (II).

Como esperado, a eficiência na redução de COT para BPA teve um aumento significativo com o aumento da temperatura, alcançando uma eficiência máxima de 30% na temperatura de 700°C. A observação da redução limitada do carbono orgânico total ao aumentar a temperatura de 400°C para 700°C usando Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em água supercrítica pode ser explicada considerando o ciclo do cobre nesse ambiente. Em água supercrítica, o cobre pode passar por diferentes estados de oxidação e reações que afetam a eficiência da oxidação (ZHOU et al., 2015).

A diminuição da redução do carbono orgânico total (COT) ao se usar cobre em água supercrítica pode ser atribuída à seletividade do catalisador, onde o cobre pode ter uma seletividade diferente em relação aos produtos gasosos formados durante a gaseificação em água supercrítica, o que pode resultar em uma menor conversão do carbono orgânico em gases desejados, como hidrogênio e metano. Esses resultados estão de acordo com outros estudos na literatura (BOUKIS et al., 2006; COZIER, 2014; PETERSON et al., 2008).

Alguns aspectos importantes do ciclo do cobre em água supercrítica e como isso pode influenciar a redução do carbono orgânico total devem ser levados em consideração na explicação dos resultados experimentais. Em água supercrítica, o cobre pode existir em diferentes estados de oxidação, como Cu(II) e Cu(I), dependendo das condições reacionais, como temperatura e pressão. A presença de diferentes estados de oxidação do cobre pode afetar sua capacidade de atuar como agente oxidante na oxidação dos compostos orgânicos.

Em temperaturas mais elevadas, a formação de complexos de cobre com a molécula de BPA pode resultar em compostos mais estáveis, dificultando o processo de oxidação. Isso pode resultar em uma menor redução do carbono orgânico total, mesmo na presença de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Além disso, o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  pode se decompor mais facilmente, levando à formação de subprodutos que podem interferir na oxidação do BPA ou na medição do carbono orgânico total.

Outro fator que leva a uma menor redução de COT com o uso do cobre como catalisador em água supercrítica é a possível precipitação de sais. No sistema OASC, a presença de certos metais, como o cobre, pode levar à formação de sais ou compostos insolúveis devido a reações químicas indesejadas. Essa precipitação de sais pode afetar a eficiência do catalisador de cobre na gaseificação, reduzindo a disponibilidade do metal ativo para promover as reações desejadas de conversão de biomassa em gases. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores que relataram sobre a precipitação de sais no sistema OASC (LI et al., 2020b, 2024; NGUYEN; HUANG; DOONG, 2019).

Outro aspecto importante a ser considerado é o efeito do íon nitrato no processo de oxidação do BPA em água supercrítica. O íon nitrato desempenha um papel crucial, atuando como agente oxidante eficaz. Quando presente no meio reacional, o íon nitrato pode reagir com BPA, promovendo a oxidação desse composto em condições supercríticas. Esse resultado é consistente com os trabalhos de (ARSLAN-ALATON; FERRY, 2002; STUTZENSTEIN et al., 2018a).

A presença do nitrato induz a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são altamente reativos e capazes de oxidar a molécula de BPA, assim como, uma ampla gama de compostos orgânicos. Além disso, o nitrato participa de várias

reações, incluindo a quebra de ligações de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples e menos tóxicos, conforme relatado nos trabalhos de (NADJIBA; NAWEL; ABDESSLAM HASSEN, 2017; POTAKIS et al., 2017; YANG et al., 2019a).

No entanto, os resultados experimentais mostraram que tanto os íons  $\text{Cu}^{2+}$  quanto os íons  $\text{NO}_3^-$  tiveram um baixo desempenho na redução de COT em comparação com o tratamento de BPA não catalítico e na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses resultados podem ser atribuídos a alguns fatores operacionais que devem ser otimizados a fim de se obter uma redução eficiente do COT para BPA.

### 5.3.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

No tratamento de BPA com nitrato de cobre II os principais gases formados foram  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e uma pequena quantidade de eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Os resultados da análise da fração gasosa para o tratamento de BPA com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  são mostrados na **figura 16B**. No processo OASC, os compostos orgânicos contendo apenas carbono, hidrogênio e oxigênio, tem um caminho relativamente simples, pelo qual podem gerar radicais orgânicos e ácidos carboxílicos correspondentes os quais são eventualmente convertidos em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e outros gases (LI; CHEN; GLOYNA, 1991).

A fração molar do  $\text{H}_2$  teve uma pequena redução de 23,96% para 22,78% quando a temperatura aumentou de 400°C para 500°C. Na temperatura de 400°C, o mecanismo de dissolução-precipitação pode favorecer a formação de produtos como o  $\text{H}_2$ . Por outro lado, quando a temperatura aumenta para 500°C, o mecanismo de crescimento sólido pode levar à maior formação de outros produtos em detrimento do  $\text{H}_2$ , resultando na diminuição da sua fração molar, conforme relatado por (QIAO et al., 2012; WANG et al., 2024).

No entanto, com o aumento da temperatura de 600°C para 700°C, a fração molar de  $\text{H}_2$  aumentou de 25,52% para 53,26%. A principal reação no sistema SCWG é a reação de reforma a vapor. Essa reação é endotérmica e favorece a produção de  $\text{H}_2$  nessa faixa de temperatura. Esse resultado é consistente com

um estudo de simulação do processo de gaseificação em água supercrítica de resíduos de biomassa realizado por (CHEN et al., 2022a).

Além disso, a presença de íons cobre (II) como catalisador, resultou em um efeito sinérgico, aumentando a produção de H<sub>2</sub>. A atividade catalítica do Cu<sup>2+</sup> é potencializada pelo aumento da temperatura, o que resultou no aumento da fração molar do H<sub>2</sub>, através da promoção de reações mais eficientes que aumentam a geração de H<sub>2</sub> a partir da biomassa. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores na literatura (ELLIOTT; NATIONAL, 2008; OSADA et al., 2006; YOSHIDA et al., 2003).

A produção de CO<sub>2</sub> e CO aumentou gradualmente, enquanto a produção de CH<sub>4</sub> diminuiu quando a temperatura aumentou de 400°C para 600°C. O aumento da temperatura promoveu as reações de reforma a vapor e deslocamento água-gás no reator, aumentando assim os rendimentos de CO<sub>2</sub> e CO. No entanto, o aumento da temperatura inibiu a reação de metanação, reduzindo assim a produção de metano. Os resultados experimentais foram consistentes com estudos realizados por (MACRÌ et al., 2020; WANG et al., 2015, 2019b).

Quando a temperatura alcançou 700°C, a fração molar do H<sub>2</sub> atingiu 53,26%, resultando na maior seletividade para o hidrogênio. Com base no princípio de Le Chatelier, temperaturas mais altas favorecem o aumento do rendimento de H<sub>2</sub> devido à reação de reforma a vapor que é um processo endotérmico e é favorecida com o aumento da temperatura, resultando na maior seletividade e maior rendimento de hidrogênio. Além disso, a presença de íons Cu<sup>2+</sup> catalisam a reação e levam a maiores rendimentos de H<sub>2</sub>, conforme consta em estudos anteriores realizados por (AMRULLAH; MATSUMURA, 2018; LI et al., 2011; LIU et al., 2022). Nesses estudos, foi revelado que a presença do cobre no reator catalisou a reação de reforma a vapor e favoreceu a produção de hidrogênio.

A concentração de CH<sub>4</sub> foi sempre inferior à de CO para todas as temperaturas. Como relatado na literatura, a seletividade para CH<sub>4</sub> pode ser explicada através de reações radicalares, favorecidas pelo aumento da

temperatura ou reações de hidrogenação do monóxido de carbono, devido à presença de níquel nas paredes do reator (RIBEIRO et al., 2021).

Com o aumento da temperatura para 700°C, observa-se que a fração molar do CO<sub>2</sub> diminuiu para 10,66%. A diminuição da fração molar do CO<sub>2</sub> em 700°C durante a gasificação em água supercrítica pode ser explicada pelos diferentes equilíbrios das reações químicas que ocorrem nesse ambiente de alta temperatura. Em temperaturas mais elevadas, como 700°C, são favorecidas às reações de reforma a vapor e reações de deslocamento água-gás que favorecem a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) em detrimento do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

A reforma a vapor é uma reação endotérmica em que compostos orgânicos reagem com vapor de água para produzir CO e H<sub>2</sub>. Por outro lado, a reação de deslocamento água-gás é uma reação em que o monóxido de carbono (CO) reage com vapor de água para produzir H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Em temperaturas mais altas, a reforma a vapor é favorecida, levando a uma maior produção de H<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub>, o que resulta na diminuição da fração molar de CO<sub>2</sub>.

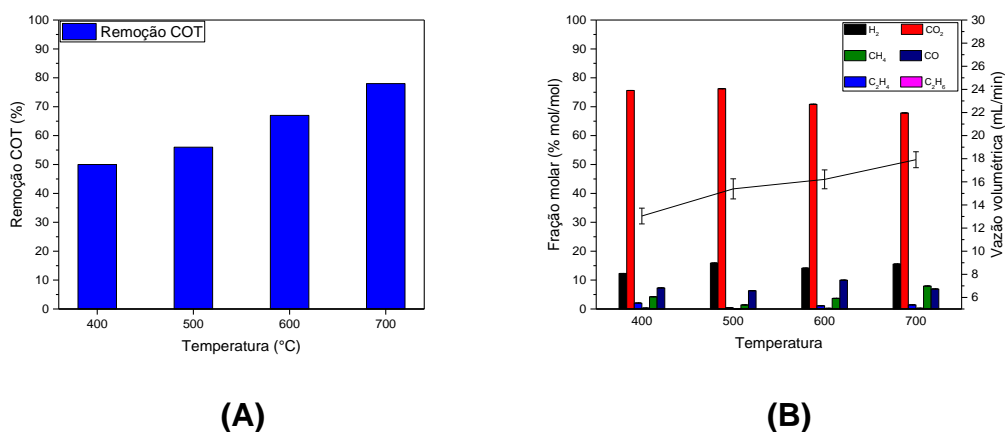
Os resultados experimentais corroboram com estudos realizados por (LEE; CONRADIE; LESTER, 2021; SHAN et al., 2021; SHEN, 2020; SU; YAN; WANG, 2022), onde também destacam que em temperaturas mais altas, as reações de reforma a vapor e deslocamento de água-gás são favorecidas, resultando em uma maior produção de H<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> durante a gasificação em água supercrítica. Além disso, eles mencionam que as reações de metanação também são promovidas em 700°C, contribuindo para a redução da fração molar de CO<sub>2</sub>, favorecendo produtos mais ricos em hidrogênio.

A figura 16B mostra que a fração molar do eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) diminuiu de 1,20% para 0,44% quando a temperatura aumentou de 400°C para 700°C. Esse gás foi considerado escasso no produto em comparação aos outros componentes da do produto gasoso, sendo a sua geração negligenciada no processo de gaseificação (GONG et al., 2018b).

## 5.4. TRATAMENTO DO BISFENOL A COM FIO DE COBRE E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

### 5.4.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Neste estudo, o BPA foi gaseificado em temperatura variando de 400°C a 700°C na presença de peróxido de hidrogênio e fio de cobre. Os efeitos da temperatura na redução de COT são mostrados na **figura 17A**. Com o aumento da temperatura de 400°C para 700°C, a redução de COT aumentou de 50% para 78%. A redução do carbono orgânico total em função do aumento da temperatura durante o processo de gasificação em água supercrítica é discutida com base nos resultados experimentais. A análise dos dados mostra que a concentração de COT diminui à medida que a temperatura de reação aumenta, indicando uma maior eficiência na remoção de compostos orgânicos durante a gasificação em temperaturas mais elevadas.



**Figura 17** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de BPA com fio de cobre e peróxido de hidrogênio.

A redução de COT em função do aumento da temperatura está relacionada às reações químicas que ocorrem em ambientes de alta temperatura, como a gasificação em condições supercríticas. A elevação da temperatura favorece a quebra de ligações químicas nos compostos orgânicos presentes na amostra,

resultando na decomposição e conversão desses compostos em gases mais simples, como  $H_2$  e  $CO$ . Além disso, a maior temperatura pode promover reações de oxidação e reforma dos compostos orgânicos, levando à sua conversão em produtos gasosos e líquidos mais leves (HANTOKO et al., 2019; MATSUMURA et al., 2005).

Em relação aos testes anteriores, observa-se que em comparação aos tratamentos de BPA não catalítico e com nitrato de cobre (II), o uso do fio de cobre com peróxido de hidrogênio melhorou significativamente a redução de COT. A ação do fio de cobre e do peróxido de hidrogênio na redução de Carbono orgânico total com o aumento da temperatura pode ser explicada pela combinação de propriedades catalíticas do cobre e do efeito oxidante do peróxido de hidrogênio (CHEN et al., 2022d; WANG et al., 2021a).

O cobre pode atuar como um catalisador na decomposição de compostos orgânicos presentes na amostra. À medida que a temperatura aumenta, a atividade catalítica do cobre pode ser intensificada, promovendo a quebra de ligações nas moléculas de BPA e facilitando a conversão desse composto em produtos gasosos, como dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ). No sistema OASC, o peróxido de hidrogênio pode se decompor em água e radicais hidroxila altamente reativos ( $\bullet OH$ ) na presença de um catalisador, como fio de cobre. Os radicais hidroxila gerados são extremamente reativos e têm a capacidade de oxidar os compostos orgânicos presentes no meio reacional (OGUZIE et al., 2020; WANG et al., 2021b).

A menor redução COT (78%) ao utilizar o fio de cobre com  $H_2O_2$  em comparação com o  $H_2O_2$  sozinho (91%) em água supercrítica pode ser atribuída a diferentes mecanismos de reação e interações entre os componentes no reator. Ao adicionar o fio de cobre juntamente com o  $H_2O_2$ , podem ocorrer reações competitivas entre o cobre, o peróxido de hidrogênio e as moléculas de BPA presentes na amostra. O cobre pode interagir com o peróxido de hidrogênio, reduzindo a quantidade de radicais hidroxila gerados a partir da decomposição do  $H_2O_2$ , reduzindo a eficiência do processo de oxidação de BPA (CAO et al., 2021a; KUMAR; REDDY, 2019; RESENDE; SAVAGE, 2010b).

#### 5.4.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

A **figura 17b** mostra os resultados da gaseificação dos produtos de BPA com a temperatura de reação na presença do fio de cobre e peróxido de hidrogênio. A análise do produto gasoso revelou a presença dos gases  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e pequenas quantidades de  $C_2H_4$ .

Conforme mostra a figura 17B, para todas as temperaturas estudadas, o  $CO_2$  apresentou a maior fração molar e a também a maior seletividade. Quando a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ , a fração molar do  $CO_2$  aumentou de 75,62% para 76,26%, a fração molar de  $H_2$  aumentou de 12,28% para 15,90% e a fração molar do  $CO$  diminuiu de 7,43% para 6,38%.

Em geral, com o aumento da temperatura, o processo de gaseificação em água supercrítica é promovido. O aumento da temperatura favorece o processo direto da reação de reforma a vapor endotérmica e da reação de deslocamento água-gás, promovendo um aumento na fração molar de  $H_2$  e  $CO_2$  e a diminuição da fração molar do  $CO$ . Esses resultados são consistentes com um estudo realizado por (GÖKKAYA et al., 2021), no qual foi feita conversão de resíduos da indústria vinícola em água supercrítica.

Com o aumento da temperatura de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ , a fração molar do  $CH_4$  diminuiu de 4,34% para 1,42%. Como a reação de metanação é exotérmica, o aumento da temperatura promoveu seu processo reverso, causando a diminuição da fração molar do  $CH_4$ . Esse resultado é consistente com outros trabalhos na literatura (PANICHKITTIKUL et al., 2024a; RAMPRAKASH et al., 2022; YOUNAS et al., 2022). Quando a temperatura aumentou de  $600^\circ C$  para  $700^\circ C$ , as descobertas indicam que ocorreu uma redução na fração molar de  $CO_2$  e  $CO$ . Isso sugere uma mudança dependente da temperatura na composição dos gases produzidos, favorecendo um aumento nas frações molares de  $H_2$  e  $CH_4$ .

A fração molar do  $CO_2$  teve uma pequena diminuição de 70,85% para 67,85%, enquanto a fração molar do  $CO$  diminuiu de 9,99% para 6,99%. Esse resultado surge devido às condições de temperatura mais alta que promove

reações endotérmicas, como é o caso da reação de reforma a vapor que favorece a produção de  $H_2$ , reduzindo as frações molares de  $CO_2$  e  $CO$ .

A fração molar do  $CH_4$  aumentou de 3,76% para 7,96% quando a temperatura aumentou de 600°C para 700°C. Esses resultados sugerem que nessa faixa de temperatura as reações de radicais livres predominam e favorecem o aumento da fração molar de  $CH_4$ , assim como a reação de metanação. Os achados indicam que a temperatura possui um efeito determinante no processo OASC para BPA, limitando o tipo de mecanismo e influenciando a formação dos produtos gasosos. Esses resultados corroboram com estudos anteriores, nos quais o efeito da temperatura é crucial no sistema OASC (CORREA; KRUSE, 2018; REN et al., 2022a, 2022b).

A gaseificação em água supercrítica é uma tecnologia usada para quebrar a estrutura orgânica da molécula em gases leves como  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $CO$ . O uso de catalisadores é uma estratégia comum para atingir altos rendimentos de gaseificação sem aumentar substancialmente a severidade das condições (temperatura, pressão). Catalisadores são usados não apenas para aumentar a taxa de uma reação química desejada (atividade), mas também para direcionar a reação em direção ao(s) produto(s) desejado(s) (seletividade).

Os metais são catalisadores típicos para gaseificação em água supercrítica, porque promovem um alto nível de conversão de carbono em gás em temperatura relativamente baixa. Apenas alguns pesquisadores mencionam o uso de metais baratos, como o cobre. Além de serem potenciais catalisadores de SCWG, os metais também são tipicamente componentes das paredes do reator usadas em experimentos de SCWG, onde sua presença pode interferir nas taxas de reação mesmo quando nenhum catalisador é adicionado ao sistema.

Usar um catalisador em forma de fio é apropriado para a geometria do reator, porque a distância máxima entre qualquer partícula reagindo e o catalisador é o diâmetro interno. O metal testado em forma de fio nesse experimento foi o cobre (Cu). O uso do fio de cobre como catalisador para a gaseificação do BPA em água supercrítica favoreceu a formação do  $CO_2$  como principal produto gasoso em todas as temperaturas.

Os resultados mostram que o fio de cobre pode favorecer reações específicas durante a gasificação de BPA em água supercrítica. Uma das reações que o fio de cobre favoreceu nesse experimento é a reação de reforma a vapor, que é uma etapa importante na produção de hidrogênio ( $H_2$ ) a partir da BPA. Durante a reforma a vapor, o BPA é decomposto em presença de vapor d'água ( $H_2O$ ) e do fio de cobre, para produzir uma mistura de gases, incluindo hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). O fio de cobre atua como um catalisador para facilitar essa reação de decomposição do BPA em gases, favorecendo a formação de  $H_2$  e  $CO_2$ .

Esses resultados corroboram com os obtidos por (RESENDE; SAVAGE, 2010b). Nesse estudo foram avaliados os efeitos de vários metais na gaseificação da celulose e lignina em água supercrítica. Foram usados os fios dos metais níquel, ferro, cobre, zinco e zircônio. Para todas as condições avaliadas no experimento, o cobre foi o metal usado como catalisador que gerou o  $CO_2$  como principal produto gasoso. Portanto, o uso do fio de cobre contribuiu para melhorar a eficiência da gaseificação de BPA em água supercrítica.

Além do fio de cobre, o uso do peróxido de hidrogênio contribuiu para a seletividade do  $CO_2$  nesse experimento. A literatura tem mostrado que compostos fenólicos, como o BPA, podem ser efetivamente decompostos em água supercrítica, resultando na produção de gases  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$  na presença de  $H_2O_2$ . O uso de  $H_2O_2$  promove a oxidação completa da matéria orgânica em  $CO_2$  e  $H_2O$  (GUAN et al., 2011; GUO et al., 2011; WANG et al., 2017a).

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) desempenha um papel importante no processo de oxidação em água supercrítica devido às suas propriedades oxidantes e reativas. A decomposição do  $H_2O_2$  em água supercrítica produz radicais hidroxila ( $HO\cdot$ ), que são altamente reativos e capazes de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos. Os radicais hidroxila desempenham um papel crucial na oxidação de compostos complexos em  $CO_2$  e  $H_2O$ .

O efeito sinérgico da combinação do fio de cobre e  $H_2O_2$  em água supercrítica durante a gasificação de BPA é observado principalmente na alta seletividade de  $CO_2$ . Quando utilizados em conjunto, o Cu e o  $H_2O_2$  atuam de maneira

complementar para promover a reação de mudança de água-gás e a gasificação de matéria orgânica de alto peso molecular, que de outra forma seriam difíceis de gaseificar (GUO et al., 2010b; SINGH, 2016; XU et al., 2012).

A presença do Cu e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em conjunto durante a gasificação em água supercrítica resultou em uma maior produção de CO<sub>2</sub> como gás formado. O Cu atua promovendo a reação de mudança de água-gás, o que pode levar a uma maior formação de CO<sub>2</sub>. Além disso, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu a abertura dos anéis aromáticos do BPA, levando à formação de intermediários de baixo peso molecular que são mais facilmente gaseificados, resultando em uma maior eficiência na produção de CO<sub>2</sub>. Resultados semelhantes foram alcançados em vários outros estudos (GONG et al., 2016; GUO et al., 2013; SU et al., 2015).

Portanto, a combinação sinérgica do Cu e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante processos catalíticos em água supercrítica apresenta um potencial promissor para a otimização da produção de compostos de interesse e a redução de subprodutos indesejados. A produção do CO<sub>2</sub> é um aspecto relevante a considerar. A captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> é uma estratégia importante para mitigar as emissões de gases de efeito estufa e reduzir o impacto ambiental.

### 5.5. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

**Tabela 15** - Parâmetros físico-químicos das amostras de bisfenol A (continua).

Parâmetro	Amostra		Unidade	Legislações ambientais		
	Pré-reator	<sup>1</sup> Pós-reator		<sup>2</sup> CODEGO	<sup>3</sup> CONAMA	<sup>4</sup> USEPA
pH	4,24	6,23	-	6 – 9	5 – 9	6 – 9
COT	543,0	116,6	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
DQO	260,13	159,75	mg.L <sup>-1</sup>	1000,0	-	-
DBO	95	62,4	mg.L <sup>-1</sup>	500	>60%	53
Ag	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,03
Al	0,042106	0,042106	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
B	0,005348	<	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	5,0	-
Ba	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	5,0	-
Ca	0,344243	0,31445	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Cd	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,01
Cu	0,167793	0,146705	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,0	0,24
Fe	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	15,0	15,0	-
K	0,033283	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Li	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Mg	0,102703	0,0813934	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Mn	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,0	-
Mo	0,0022147	0,0381387	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Na	0,451689	0,27016	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-

**Tabela 15** - Parâmetros físico-químicos das amostras de bisfenol A (conclusão).

Ni	0,010009	0,0084854	mg.L <sup>-1</sup>	2,0	-	1,45
P	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Pb	<	0,027	mg.L <sup>-1</sup>	0,5	0,5	0,16
S	0,366187	0,804973	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Se	0,0887283	0,0083326	mg.L <sup>-1</sup>	0,3	0,3	-
Sr	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Ti	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,06
V	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,06
Zn	0,0417151	0,0537453	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	5,0	0,42

(1) Condições Operacionais: 10 mL min<sup>-1</sup>, 700 °C, 260 bar.

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

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

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

Parâmetros físico-químicos das amostras de BPA (padrão e tratado via OASC) foram determinados. A amostra de BPA tratada foi escolhida nas condições operacionais de maior redução de COT (vazão de alimentação 10 mL.min<sup>-1</sup>, 700°, 260 bar e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Esses parâmetros foram utilizados para determinar a qualidade da amostra em relação aos valores padronizados por diferentes normas, conforme mostrado na **tabela 15**.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra de água. É um parâmetro importante para avaliar a carga orgânica de efluentes e a eficiência dos processos de tratamento de águas residuais (LI et al., 2021).

A matéria orgânica é o principal impacto da poluição das águas residuais. A análise da demanda química de oxigênio (DQO) ou da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que estimam a extensão da oxidação química e biológica, respectivamente, fornece uma previsão aproximada do nível de poluição da matéria orgânica em corpos de água (VIANA; BETTENCOURT; CAMÕES, 2011).

A DQO é uma medida mais adequada da matéria orgânica em comparação com a DBO, pois a DBO é difícil de padronizar e requer um tempo prolongado (cinco dias). Além disso, a DBO não fornece informações sobre o estado de oxidação das substâncias orgânicas (PHAN; LEU; NGUYEN, 2024).

Por outro lado, a DQO pode superar as limitações da DBO. Assim, a DQO é um parâmetro crucial para avaliar a qualidade da água e representar os níveis de poluição orgânica, sendo rigorosamente monitorada por agências reguladoras ambientais (GETAHUN et al., 2024).

A redução na Demanda Química de Oxigênio (DQO) em água supercrítica ocorre devido ao eficiente processo avançado de oxidação, que proporciona um ambiente extremo de alta pressão e temperatura. A água supercrítica possui propriedades únicas que a tornam um solvente altamente eficaz para a oxidação de compostos orgânicos (MYLAPILLI; REDDY, 2019).

Quando os resíduos orgânicos são submetidos ao processo OASC, ocorre a quebra das moléculas orgânicas complexas presentes nesses resíduos. A alta temperatura e pressão da água em condições supercríticas promovem reações

de oxidação mais rápidas e completas, resultando na decomposição dos compostos orgânicos em produtos mais simples, como dióxido de carbono e água (SATHASIVAM et al., 2021).

Os resultados de DQO e DBO para as mostras de BPA tratadas foram 159,75 mg/L e 62,4 mg/L, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram uma redução de DQO de apenas 38,6% durante o processo de oxidação em água supercrítica (OASC) do Bisfenol A (BPA). Essa redução, embora positiva, é relativamente baixa quando comparada a outros estudos que reportaram taxas de remoção significativamente mais altas (YANG et al., 2019b).

Vários fatores podem ter contribuído para esse resultado, e sua análise é fundamental para entender a eficiência do processo. Primeiramente, as condições experimentais, incluindo temperatura, pressão e tempo de reação, desempenham um papel crucial na eficiência do processo de oxidação. Neste estudo, as condições de reação podem não ter sido otimizadas para a degradação do BPA. A literatura sugere que temperaturas mais elevadas e tempos de reação prolongados geralmente resultam em uma maior mineralização de compostos orgânicos. Portanto, a possibilidade de que as condições experimentais não tenham atingido o ponto ideal para a degradação do BPA deve ser considerada (ANGELES-HERNA; LEEKE; SANTOS, 2009; DONG et al., 2015a).

Além disso, a estrutura química do BPA, que inclui um anel benzênico, é conhecida por sua resistência à degradação. Essa complexidade estrutural pode dificultar a oxidação completa, resultando em uma menor redução de DQO. Estudos anteriores indicam que compostos com estruturas semelhantes podem apresentar desafios significativos durante processos de oxidação, o que reforça a necessidade de uma abordagem mais direcionada para a degradação desse tipo de composto (ASIA, 2018; JOHNSON et al., 2018).

Outro fator relevante é a concentração de catalisador utilizada no experimento. A quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  pode não ter sido suficiente para promover uma oxidação eficaz, resultando em uma formação limitada de radicais livres, que são essenciais para a degradação do BPA. A literatura sugere que a otimização da concentração de catalisadores é fundamental para maximizar a

eficiência do processo, e essa otimização deve ser uma prioridade em investigações futuras (COCERO, 2018; QIAN et al., 2016).

Adicionalmente, a presença de outros compostos orgânicos ou inorgânicos na matriz de reação pode ter interferido na eficiência do processo. Esses compostos podem competir pelos radicais oxidantes ou formar produtos intermediários que não são facilmente mineralizados. Portanto, a análise da composição da matriz de reação é uma área que merece atenção em estudos futuros, pois pode fornecer insights valiosos sobre a dinâmica do processo de degradação (PENG et al., 2017; XIE et al., 2018).

Durante o processo de oxidação, o BPA pode ser convertido em produtos intermediários que são mais estáveis e mais difíceis de oxidar. Isso pode resultar em uma redução de DQO que não reflete a degradação total do BPA, mas sim a formação de compostos que permanecem no sistema. A identificação e caracterização desses produtos intermediários são essenciais para entender melhor o mecanismo de degradação do BPA e para desenvolver estratégias mais eficazes de remoção (DU et al., 2016).

Por fim, é importante considerar as limitações do método de análise utilizado para medir a DQO. Se a DQO não capturar todos os compostos orgânicos presentes, a redução observada pode não refletir a degradação real do BPA. A utilização de métodos complementares de análise, como a cromatografia, poderia fornecer uma visão mais abrangente da eficiência do processo.

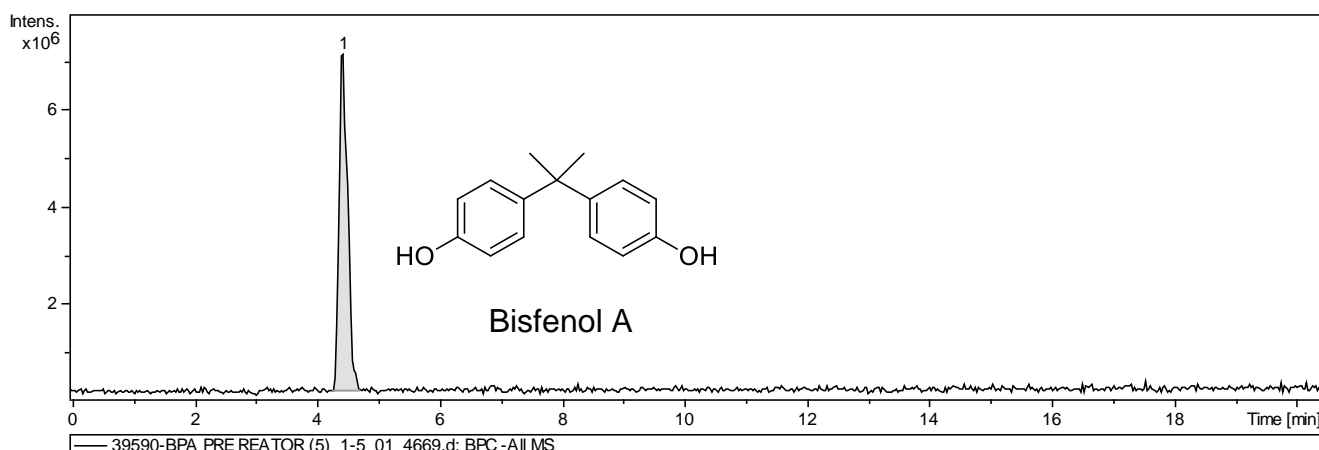
A razão DBO/DQO é uma medida importante no tratamento de águas residuais, incluindo processos que utilizam água supercrítica. Essa razão fornece informações sobre a biodegradabilidade dos compostos presentes na água e a eficiência dos processos de tratamento. Conforme mencionado anteriormente na literatura, as águas residuais podem ser classificadas como não prontamente biodegradáveis devido a uma baixa razão DBO/DQO ( $\sim 0,38$ ) (PISHARODY et al., 2022; TENG et al., 2021; WDOWCZYK; SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, 2021).

Os resultados do parâmetro razão DBO/DQO para as amostras de BPA pré-tratamento e pós-tratamento foram de  $0,36 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,39 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivamente. Os resultados revelaram que o processo OASC pode ser

usado para alterar as características de águas residuais aumentando a sua biodegradabilidade de modo que a amostra tratada se torne adequada para descarte seguro. Apesar da razão DBO/DQO ter aumentado por um fator de 0,3, houve uma melhora na biodegradabilidade da amostra de BPA após o tratamento. Portanto, os parâmetros analisados para a amostra de BPA tratada está dentro dos principais limites para a disposição de águas residuais em redes de coleta (CODEGO, 2016; CONAMA; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE; COMANA, 2011; EPA, 2020a).

O aumento no valor de alguns parâmetros foi observado após o tratamento com OASC das amostras de BPA. Dentre eles, a concentração de metais como Ni ( $0,008 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e Mo ( $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ ) aumentou aproximadamente 8 e 15 vezes, respectivamente. O aumento é explicado pelo poder corrosivo apresentado pela água em condição supercrítica quando entra em contato com alguns tipos de compostos. O molibdênio é proveniente da liga metálica (Aço inoxidável 316) utilizada na construção do sistema do reator utilizado nesse trabalho. Esses resultados estão em conformidade com estudos anteriores na literatura (JIANG et al., 2024; MITTON et al., 2000; SARRADE et al., 2017a; SOUZA et al., 2021).

A análise de HPLC do padrão de BPA (em destaque no cromatograma) e das amostras tratadas foi realizada a fim de avaliar a presença do BPA após o tratamento via OASC, informação importante para garantir a eficiência do tratamento. O resultado obtido é mostrado na **figura 18**.



**Figura 18** – Cromatograma de HPLC da amostra padrão de BPA

Muitos métodos analíticos para a detecção de BPA em materiais ambientais foram desenvolvidos, incluindo métodos baseados em cromatografia e espectrometria de massa. A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) é amplamente utilizada para a determinação de compostos como o bisfenol A (BPA) em amostras aquosas (WIDHIASTUTI et al., 2022).

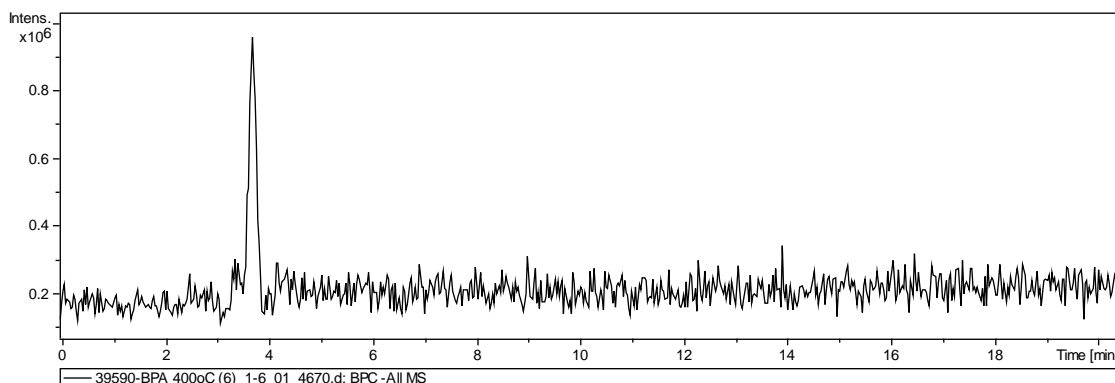
A análise por HPLC separa os componentes de uma mistura com base em suas interações com a fase estacionária (coluna) e a fase móvel (solvente). Os compostos são injetados em uma coluna preenchida com material adsorvente, onde se separam ao longo do tempo, permitindo a quantificação de cada componente. Antes da análise, as amostras de água contendo BPA geralmente passam por um processo de extração em fase sólida (SPE) para concentrar o analito e remover interferentes. Isso melhora a sensibilidade e a precisão da análise (REDDY et al., 2016).

Para a determinação de BPA, utiliza-se frequentemente uma coluna C18, que é uma fase estacionária hidrofóbica. A fase móvel pode ser uma mistura de água e acetonitrila, ajustada para otimizar a separação do BPA. O BPA é detectado usando um detector UV, que mede a absorbância em um comprimento de onda específico (geralmente em torno de 232 nm). A intensidade do sinal detectado é proporcional à concentração de BPA na amostra (GAO; LI; XIANG, 2018).

Conforme o cromatograma em destaque na figura 18, verifica-se que o BPA foi identificado na amostra padrão. O cromatograma da amostra analisada apresentou um pico significativo no tempo de retenção de 4,5 minutos, correspondente ao BPA. O cromatograma revela também que não existem picos referentes a outros compostos. Os resultados obtidos neste estudo corroboram com os achados de (ABBAS et al., 2018), onde foi observado o uso de HPLC para identificação de BPA em água.

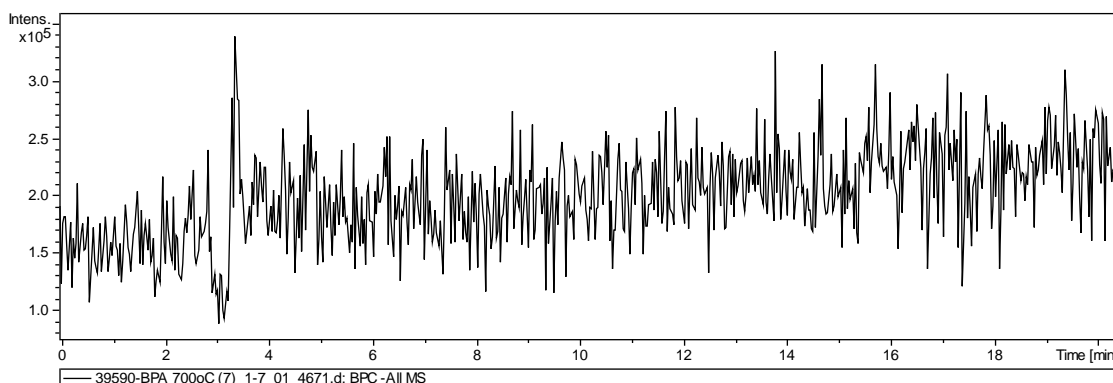
As amostras de BPA tratadas foram analisadas na vazão de alimentação 10 mL.min<sup>-1</sup>, 260 bar e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As temperaturas foram de (400°) e (700°) a fim de avaliar a presença de BPA nas amostras e a eficiência do processo de tratamento OASC. Como mostra o cromatograma na **figura 19**, foi observado um pico em 3,8 min, indicando a presença de um composto de degradação do BPA na amostra tratada à temperatura de 400°. Esse resultado mostra que

nessa temperatura, o pico referente ao BPA não foi identificado. Essa análise está de acordo com a redução observada no valor de COT (65%) para essa temperatura indicando a eficiência no processo de tratamento para a degradação do plastificante BPA, assim como a existência de sub produtos presentes na fase líquida, os quais serão analisados em trabalhos futuros.



**Figura 19** – Cromatograma de HPLC da amostra de BPA tratada a 400°C.

O cromatograma de HPLC para a amostra tratada na temperatura de 700°C é mostrado na **figura 20**. O cromatograma obtido da amostra tratada com água supercrítica não apresentou o pico correspondente ao bisfenol A (BPA), que era esperado em um tempo de retenção de aproximadamente 4,5 minutos. O cromatograma obtido da amostra tratada nessa condição não apresentou o pico correspondente ao bisfenol A (BPA), nem outros picos que poderiam indicar a



**Figura 18** - Cromatograma da amostra de BPA tratada a 700°C.

presença de compostos relacionados. O cromatograma revelou uma linha base limpa, sem a presença de picos significativos, indicando a ausência de BPA e de outros compostos detectáveis no intervalo de retenção analisado.

Isso indica que o tratamento no sistema OASC pode ter promovido a degradação completa do BPA, resultando na ausência do pico. Condições de alta temperatura e pressão são conhecidas por causar a quebra de ligações químicas em compostos orgânicos. A ausência de picos no cromatograma sugere que o tratamento foi eficiente na remoção de BPA e de outros contaminantes, sugerindo que o processo OASC representa uma tecnologia promissora para o tratamento de contaminantes emergentes em amostras de água.

O resultado apresentado para esse tratamento está de acordo com o abatimento de COT (92%), o que mostra a eficiência do processo de oxidação em água supercrítica. Este resultado é evidenciado pela análise comparativa dos cromatogramas antes e após o tratamento, onde se observa uma redução acentuada nas concentrações dos compostos orgânicos presentes na amostra. A eficiência do processo foi corroborada por dados experimentais que indicam que a temperatura e o tempo de reação desempenham papéis cruciais na mineralização dos poluentes, resultando em uma remoção quase total de BPA (YANG et al., 2018).

A temperatura de 700°C foi crucial para alcançar essa eficiência, corroborando os achados de (YANG et al., 2019b), os quais relataram que o aumento da temperatura melhorou substancialmente a mineralização de BPA em água supercrítica. Além disso, a comparação dos resultados com estudos anteriores sugere que o processo OASC não apenas promove a degradação dos poluentes, mas também minimiza a formação de subprodutos tóxicos, o que é um avanço significativo em relação a métodos tradicionais de tratamento de águas residuais (BOGDAN et al., 2024; NADJIBA; NAWEL; HASSEN, 2017; RAFIZAN et al., 2021).

Em conclusão, os resultados obtidos demonstram que o tratamento com água supercrítica foi eficaz na degradação do BPA, evidenciado pela ausência de seu pico no cromatograma, bem como pela ausência de outros picos que poderiam

indicar a presença de compostos relacionados. Essa ausência sugere não apenas a completa remoção do BPA, mas também a possibilidade de que o tratamento tenha promovido a mineralização de compostos intermediários, resultando em produtos finais inócuos.

Esses achados ressaltam o potencial da água condições supercríticas como uma tecnologia promissora para o tratamento de águas contaminadas por substâncias emergentes, como o BPA, contribuindo para a proteção ambiental e a saúde pública. Futuras investigações devem focar na caracterização dos produtos de degradação gerados durante o processo, bem como na avaliação da eficiência do tratamento em diferentes condições operacionais e com outras substâncias químicas.

#### **5.6. Avaliação de atividade tóxica frente à *Artemia salina***

Os efeitos de BPA em solução aquosa, antes e após o tratamento por OASC, foram avaliados frente à *Artemia salina*. Ensaio toxicológicos têm sido explorados para investigar os efeitos de curto e longo prazo do BPA e seus produtos de degradação no ambiente. Bioensaios baseados em artêmias oferecem vantagens atraentes, incluindo materiais de baixo custo e fácil manipulação e manutenção em condições de laboratório (SANTOS et al., 2021).

Ensaio de toxicidade com artêmia são comumente usados para estimar os efeitos tóxicos de uma ampla gama de produtos comerciais e resíduos industriais, incluindo águas residuais, nanomateriais, pesticidas, antibióticos e resíduos plásticos (LAGARES et al., 2024).

Esses ensaios com artêmia salina tem se tornado uma prática bem estabelecida na pesquisa científica, devido sensibilidade, facilidade de cultivo e métodos padronizados que a tornam uma ferramenta valiosa para a avaliação dos efeitos de poluentes em ambientes aquáticos, contribuindo para a proteção da saúde ambiental e humana. (ALBARANO et al., 2022; SILVA-NETO et al., 2023).

Desse modo, considerando esses relatos, foram usados microcrustáceos artêmia salina para avaliar a toxicidade das amostras de BPA tratadas pelo SCWG. Os resultados são apresentados na **tabela 16**.

**Tabela 16** - Avaliação de solução aquosa de BPA utilizando o teste de letalidade para *Artemias salinas*.

	Concentração	Artemias vivas			Média	LC <sub>50</sub>
	% (v/v)	#1	#2	#3		% (v/v)
Sem	-	10	7	7	8,0 ± 1,3	
	25	5	0	12	5,6 ± 4,2	
	50	0	2	0	0,6 ± 0,8	20,8
	75	0	0	0	0,0 ± 0,0	
	100	0	0	0	0,0 ± 0,0	
Tratado	-	8	9	7	8,0 ± 0,6	
	25	7	8	7	7,3 ± 0,4	
	50	5	6	4	5,0 ± 0,6	54,7
	75	2	4	4	3,3 ± 0,8	
	100	0	4	2	2,0 ± 1,3	

O cálculo de LC<sub>50</sub> foi realizado a partir dos dados experimentais e as artêmias foram expostas à solução aquosa de BPA por 24h. Os resultados revelaram que a amostra de BPA não tratada apresentou uma alta letalidade para as artêmias, uma vez que, quando expostas a uma concentração de 20,8% (v/v) dessa amostra, apresentou 50% de mortalidade, o que representa um efeito de toxicidade elevada, conforme apresentado na **tabela 16**. O cálculo foi realizado com um intervalo de confiança de 95%, dez graus de liberdade, a qualidade de ajuste foi qui-quadrado ( $\chi^2$ ) de 31,26 e p-valor de  $4,61 \times 10^{-21}$ .

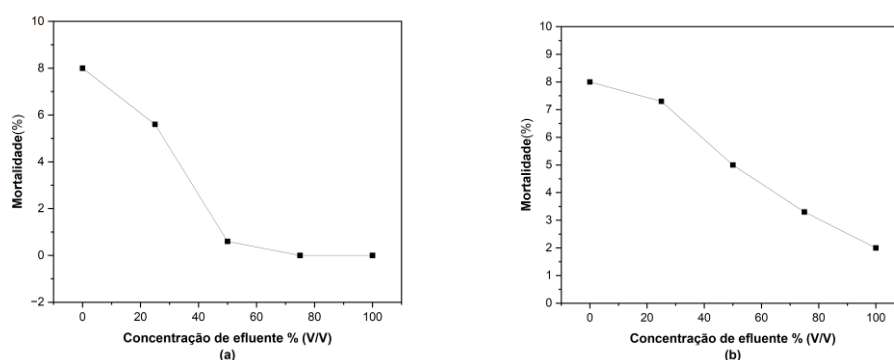
Os resultados obtidos na avaliação da toxicidade do efluente tratado com a *Artemia salina* revelaram um aumento significativo na concentração letal média (LC<sub>50</sub>) após o tratamento. A LC<sub>50</sub> do efluente não tratado foi calculada em 20,8% (v/v), indicando uma toxicidade considerável, uma vez que essa concentração resultou na morte de 50% da população exposta em 24 horas.

Após o tratamento, a  $LC_{50}$  aumentou para 54,7% (v/v), representando um aumento de 263% na concentração letal. Este resultado sugere uma redução significativa na toxicidade de BPA, corroborando a eficiência do processo de tratamento. Assim, a relação inversa entre a  $LC_{50}$  e a toxicidade observada indica que o tratamento foi bem-sucedido em reduzir a toxicidade da amostra contendo BPA, tornando-o menos prejudicial ao ambiente aquático. O  $LC_{50}$  para a amostra tratada foi calculado com um intervalo de confiança de 95%, dez graus de liberdade,  $\chi^2$  de 10,82 e p-valor de  $3,78 \times 10^{-9}$ .

A mortalidade foi calculada de acordo com a **equação 16**.

$$\% \text{ Mortalidade} = \left( \frac{\text{teste} - \text{controle}}{\text{quantidade inicial} - \text{controle}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Os resultados obtidos em relação à mortalidade revelaram que na presença do BPA, a mortalidade aumentou com o aumento da concentração para a solução não tratada e diminuiu para a solução tratada, conforme mostra a **figura 21**.



**Figura 19** - Taxa de mortalidade de Artemia salina expostas à solução de BPA: (a) antes e (b) após tratamento.

Os resultados da avaliação da toxicidade do Bisfenol A (BPA) utilizando o teste com Artemia salina revelaram um valor de  $LC_{50}$  de 20,8%, indicando uma toxicidade significativa. Este valor sugere que uma concentração relativamente baixa de BPA é suficiente para causar a morte de 50% da população exposta em 24 horas.

Comparando com a literatura, estudos anteriores indicam que o BPA apresenta uma toxicidade variada, com valores de LC<sub>50</sub> que geralmente variam entre 10% e 50% (v/v) em diferentes organismos aquáticos, como peixes e crustáceos. Por exemplo, (CASTRITSI-CATHARIOS et al., 2013), avaliaram as respostas de toxicidade de *Artemia salina* ao plastificante bisfenol A (BPA). Nesse estudo, a exposição de náuplios de *Artemia salina* ao BPA por 24 horas demonstrou um valor de LC<sub>50</sub> de 44,8% (v/v), o que é consistente com os nossos achados e reforça a preocupação com a toxicidade do BPA em ambientes aquáticos.

Os resultados dos testes de mortalidade no presente estudo são consistentes com outros estudos semelhantes e apresentou um valor de LC<sub>50</sub> maior em comparação aos estudos na literatura. Por exemplo, (EKONOMOU et al., 2019) avaliaram a mortalidade e o efeito no crescimento de *Artemia salina* exposta ao BPA. O valor encontrado nesse estudo para o LC<sub>50</sub> de BPA foi de 45,51% (v/v), um valor abaixo do encontrado nesse trabalho.

Em resumo, os resultados obtidos neste estudo demonstraram que o tratamento do efluente contendo BPA por meio do SCWG resultou em uma redução significativa da toxicidade, conforme evidenciado pelo aumento da LC<sub>50</sub> de 20,8% (v/v) para 54,7% (v/v). Esses dados corroboram a eficiência do processo de tratamento em mitigar os efeitos tóxicos do BPA, tornando o efluente menos prejudicial ao ambiente aquático.

Além disso, a comparação com a literatura revela que os valores de LC<sub>50</sub> encontrados estão alinhados com os reportados em estudos anteriores, reforçando a preocupação com a toxicidade do BPA para o meio ambiente e a saúde humana.

## **5.7. PLASTIFICANTE DIETIL FTALATO**

### **5.7.1. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO**

### **5.7.2. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL**

A figura 22A ilustra a mudança da remoção de COT em relação à temperatura para o tratamento de DEP sem a presença de catalisador ou agente oxidante no sistema OASC. Os resultados revelaram que as remoções de COT para as temperaturas do tratamento de DEP foram 13% (400°C), 16% (500°C), 37% (600°C) e 71% (700°C).

De modo geral, a eficiência na remoção de TOC aumenta com o aumento da temperatura. Um aumento acentuado na remoção de COT foi alcançado na faixa de temperatura de 600 – 700°C. Assim, a temperatura de 700°C é a temperatura ótima para a oxidação de DEP em meio supercrítico (RAHIMOV; AKGÜN, 2022). Estudos anteriores corroboram essa tendência.

Resultados semelhantes foram encontrados por (YANG et al., 2019b), no desenvolvimento do estudo de impacto da temperatura na eficiência da oxidação de vários compostos aromáticos por OASC catalítico e não catalítico.

Além disso, (ANGELES-HERNA; LEEKE; SANTOS, 2009) investigaram a destruição da quinolina sobre o catalisador  $MnO_2/CuO$  por SCWO e determinou que a remoção de TOC aumentou com o aumento da temperatura e na temperatura de 700°C quase 99% da remoção de TOC é alcançada.

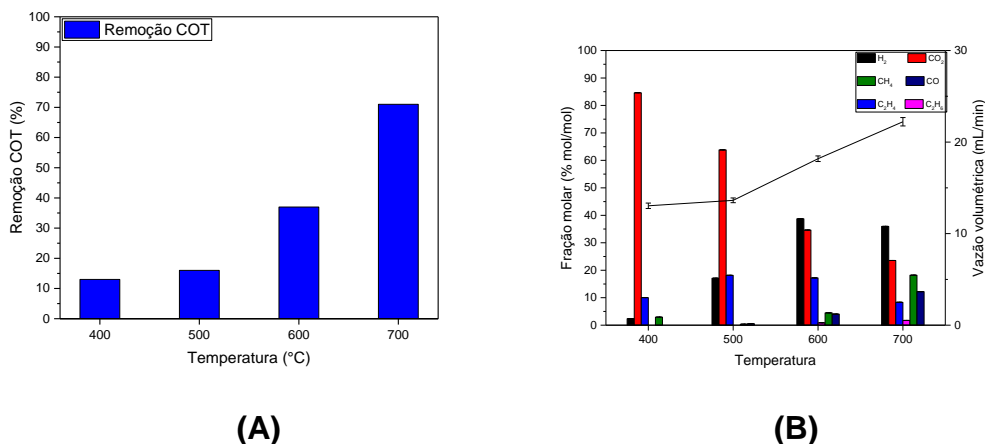
A remoção de COT durante o tratamento de efluentes, contendo DEP, em condições de água supercrítica é fortemente influenciada pelas propriedades únicas da água nessa fase e pela formação de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ). Em condições supercríticas, a água apresenta características que a tornam um solvente altamente eficaz para a degradação de compostos orgânicos (MA et al., 2024).

A temperatura e a pressão elevadas alteram a densidade e a viscosidade da água. Isso resulta em uma maior solubilidade de compostos orgânicos, facilitando a interação entre a água e os poluentes, como o DEP. Além disso, a água supercrítica possui uma capacidade oxidante superior, o que é crucial para a degradação de substâncias refratárias (LI et al., 2020c).

No caso do DEP, a presença de radicais  $\bullet\text{OH}$  pode levar à quebra das ligações éster e à formação de produtos intermediários menos complexos, que podem ser mais facilmente mineralizados em compostos inorgânicos, como  $\text{CO}_2$  e água. A eficiência da remoção do COT está, portanto, diretamente relacionada à concentração de radicais hidroxila gerados durante o processo, que é favorecida por condições de temperatura e pressão elevadas (BISINOTTO et al., 2023).

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a oxidação de DEP em água supercrítica, realizada sem a adição de catalisadores ou oxidantes, é um processo viável para a degradação deste poluente emergente. As condições de temperatura e pressão utilizadas foram eficazes para promover a quebra das ligações químicas do DEP, resultando em produtos de degradação que indicam a mineralização parcial do composto.

Estudos adicionais são necessários para explorar a combinação da tecnologia OASC com métodos de tratamento complementares, como a utilização de catalisadores ou oxidantes, para avaliar sinergias que possam aumentar a eficiência do processo.



**Figura 20** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP.

### 5.7.3. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

Nesse tópico, são apresentados os resultados da análise do produto gasoso gerados durante o tratamento das amostras de dietil ftalato (DEP). O objetivo principal desta análise foi identificar e quantificar os diferentes gases produzidos, bem como discutir as reações químicas que favorecem a formação de cada um deles. A compreensão da composição dos gases é fundamental para avaliar a eficiência do processo de tratamento e suas implicações ambientais.

A figura **22B** mostra o efeito das temperaturas de reação na faixa de 400°C a 700°C na fração molar de gás a uma pressão de 25 MPa, vazão 10 mL.min<sup>-1</sup>, e uma concentração de DEP de 5,0 mM. A análise da fração gasosa revelou a presença dos gases H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> além de compostos C<sub>2</sub> como etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). A composição do produto gasoso obtida nas condições de reação é mostrada na **figura 22B**.

Durante a gaseificação de DEP em água supercrítica, a fração molar de hidrogênio (H<sub>2</sub>) aumentou significativamente com o aumento da temperatura de 400°C para 500°C. Nesse intervalo de temperatura, o aumento da fração molar de H<sub>2</sub> foi de 1,69% para 17,11%. Esse fenômeno é explicado pelo favorecimento da reação de reforma do vapor, onde a água reage com o carbono (C) presente na molécula de DEP para produzir H<sub>2</sub>.

À medida que a temperatura se eleva, a energia térmica disponível favorece essa reação endotérmica, deslocando o equilíbrio químico em direção à formação de  $H_2$ , conforme descrito pelo princípio de Le Chatelier. O aumento da temperatura não apenas acelera a cinética da reação, mas também reduz a formação de subprodutos indesejados, como o metano ( $CH_4$ ), resultando em uma maior fração molar de  $H_2$  no produto gasoso.

Em comparação com a literatura, (KANG et al., 2016) descobriram que a produção de hidrogênio de vários tipos de biomassa aumentou conforme a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ . Houve uma diminuição significativa no rendimento de  $CH_4$  no processo de gaseificação e um aumento no rendimento de  $H_2$  quando a temperatura foi aumentada de 400 para  $500^\circ C$ . Essa mudança na composição do gás pode ser explicada pelas propriedades das reações realizadas na gaseificação de água supercrítica.

A reação de metanação foi inibida quando a temperatura aumentou de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$  porque é uma reação exotérmica. Por outro lado, a reforma do metano foi aumentada porque é uma reação de absorção de calor. Ambos os processos resultam em uma diminuição na produção de  $CH_4$  e um aumento na produção de  $H_2$  (LU et al., 2011).

A diminuição da fração molar de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) durante a gaseificação de DEP em água supercrítica, ao aumentar a temperatura de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ , pode ser atribuída à inibição da reação de deslocamento de gás-água, que é uma reação exotérmica. Com o aumento da temperatura, a reação exotérmica tende a ser favorecida em direções que absorvem calor, ou seja, a formação de  $CO$  e  $H_2$ . Assim, a elevação da temperatura resulta em uma diminuição da conversão de  $CO$  em  $CO_2$ , levando a uma redução na fração molar de  $CO_2$  no produto gasoso. Esses resultados corroboram com os achados de (SUPERCRITICAL; GASIFICATION, 2024) que também relataram essa tendência durante a gaseificação de biomassa em água supercrítica.

A pequena produção de monóxido de carbono ( $CO$ ) durante a gaseificação de DEP em água supercrítica, que resulta em uma fração molar de apenas 0,53% ao aumentar a temperatura de  $400^\circ C$  para  $500^\circ C$ , pode ser considerada negligenciável em termos de impacto geral na composição do gás produzido.

Embora a produção de CO seja um indicativo da eficiência do processo de reforma do vapor, sua fração molar baixa sugere que a maior parte dos produtos gasosos gerados é composta por hidrogênio ( $H_2$ ) e outros componentes, como dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) (KHOSHTINAT; SAMRAND; ALI, 2015).

O aumento na fração molar de eteno ( $C_2H_4$ ) de 9,14% para 18,17% ao elevar a temperatura de 400°C para 500°C durante a gaseificação de DEP em água supercrítica pode ser atribuído a reações de pirólise e desidratação que ocorrem em temperaturas mais altas. Além disso, o aumento da temperatura favorece reações endotérmicas que promovem a quebra de ligações químicas, resultando em uma maior produção de hidrocarbonetos leves, como o eteno (ZHANG et al., 2019b).

No estudo, a figura 22B ilustra a composição do gás que abrange a faixa de temperatura de 600 – 700°C. A fração molar do  $CO_2$  diminui de 34,63% para 23,55%, enquanto a fração molar do CO aumenta de 4,04% para 12,21%. Esse resultado pode ser explicado pela reação de Boudouard, que é uma reação endotérmica. Quando a temperatura do sistema aumenta, o equilíbrio da reação se desloca para o lado dos produtos (CO e C) para absorver o calor adicional.

À medida que a temperatura aumenta, a quantidade de  $CO_2$  diminui porque parte dele é convertida em CO e carbono sólido (C). Isso resulta na diminuição da fração molar de  $CO_2$  no sistema. Simultaneamente, a fração molar de CO aumenta porque mais  $CO_2$  está sendo convertido em CO. O aumento da temperatura favorece a formação de CO, resultando em um aumento significativo na sua fração molar. Esses resultados estão de acordo com achados de (REDDY et al., 2014), onde foi observada a mesma tendência durante a produção de  $H_2$  de biomassa em água supercrítica.

A fração molar do  $H_2$  teve um leve decréscimo de 38,74% para 35,97%, enquanto a fração molar do  $CH_4$  aumentou de 4,49% para 18,20% quando a temperatura aumentou de 600 para 700°C. Esses resultados podem ser explicados através da reação de metanação do  $CO_2$ .

À medida que a temperatura aumenta, a fração molar de  $H_2$  pode inicialmente ser alta, mas a reação de metanação do  $CO_2$  consome  $H_2$  para produzir  $CH_4$  e  $H_2O$ . Assim, com o aumento da temperatura, a quantidade de  $H_2$  disponível diminui, resultando em uma diminuição da fração molar de  $H_2$ .

Simultaneamente, a fração molar de  $CH_4$  aumenta porque o  $H_2$  está sendo convertido em metano ( $CH_4$ ) na presença de  $CO_2$ . O aumento da temperatura pode favorecer a formação de  $CH_4$ , especialmente se houver uma quantidade suficiente de  $CO_2$  disponível para a reação.

Ao comparar esses resultados com os de (SHAYAN; ZARE; MIRZAEI, 2018), observa-se uma semelhança nas tendências de produção de hidrogênio e metano durante o processo de gasificação. Eles relataram que, em condições de temperatura elevadas, a fração molar de  $H_2$  tende a diminuir enquanto a de  $CH_4$  aumenta, corroborando a dinâmica observada na reação de metanação do  $CO_2$ .

A fração molar do etileno diminuiu de 17,22% para 8,33% quando a temperatura aumentou de 600 para 700°C. Embora alguns estudos na literatura tenham encontrado resultados diferentes (QIAN et al., 2015; RIBEIRO et al., 2021; SOUZA et al., 2021), onde ocorreu um aumento da fração molar de  $C_2H_4$  através do mecanismo radicalar nessa faixa de temperatura, a abordagem encontrada nessa metodologia de tratamento para DEP pode justificar esses resultados.

A diminuição da fração molar de  $C_2H_4$  pode ser atribuída à reação de reforma. Aumentar a temperatura favorece reações endotérmicas, como a reforma do etileno, onde  $C_2H_4$  pode ser convertido em monóxido de carbono e hidrogênio. Essas reações são favorecidas em temperaturas mais altas, resultando em uma diminuição da fração molar de  $C_2H_4$  (ORTIZ et al., 2013; SANCHEZ-HERNANDEZ et al., 2018).

## **5.8. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

### **5.8.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL**

Os resultados obtidos na remoção de carbono orgânico total (COT) para o tratamento de DEP no sistema OASC utilizando peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como oxidante são mostrados na figura 23A.

As condições utilizadas para o tratamento no sistema OASC foram, concentração de DEP e  $H_2O_2$  de 5,0 mM e 23 mM respectivamente, vazão de 10 mL.min<sup>-1</sup> e a temperatura variando na faixa de 400 – 700°C. Os resultados revelaram que a remoção de COT para DEP usando  $H_2O_2$  como oxidante aumentou com o aumento da temperatura, alcançando os valores de 37% (400°C), 55% (500°C), 76% (600°C) e 85% (700°C).

A elevação da temperatura aumenta a energia cinética das moléculas, promovendo uma maior taxa de reações químicas. Esse aumento promove a oxidação dos compostos orgânicos complexos presentes no efluente, resultando em uma maior degradação dos poluentes (AVIEZER; LAHAV, 2022).

A temperatura elevada também promove a decomposição de compostos orgânicos em produtos mais simples, que podem ser mais facilmente oxidados. Isso é especialmente relevante para compostos como os ésteres de ftalato, que podem ser transformados em subprodutos menos complexos que são mais suscetíveis à oxidação (MATO et al., 2021).

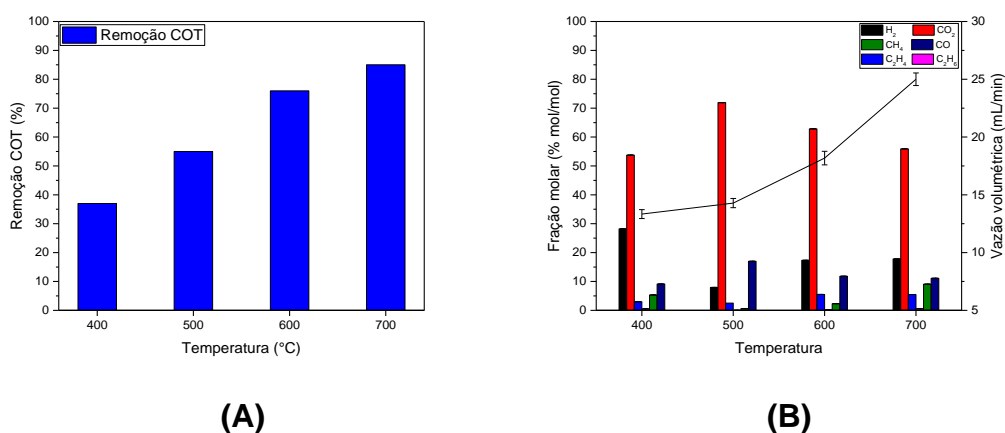
Mesmo na ausência de  $H_2O_2$ , o processo de oxidação em água supercrítica (OASC) promoveu a degradação de DEP através de altas temperaturas e pressões, alcançando 71% de remoção de COT. A adição de  $H_2O_2$  como agente oxidante aumentou significativamente a reatividade do sistema. O  $H_2O_2$  é um oxidante poderoso que gera radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) em condições adequadas, que são altamente reativos e podem atacar uma ampla gama de compostos orgânicos, incluindo o DEP (ATEŞ; ARGUN, 2021).

O uso de  $H_2O_2$  permite a implementação de processos de oxidação avançada, onde a presença de radicais livres promove a degradação mais completa dos compostos orgânicos. Isso resulta em uma maior eficiência na

remoção de COT, como evidenciado pela remoção de 85% do DEP (MATO et al., 2021).

O processo OASC pode ser definido como uma tecnologia promissora que fornece remoções muito altas de compostos recalcitrantes e macro-orgânicos em comparação a outros processos de oxidação. Estudos anteriores relataram maiores eficiências de remoção de COT (79%) empregando a tecnologia OASC para o tratamento de chorume utilizando  $H_2O_2$  (SCANDELAI et al., 2021).

(GONG et al., 2015) afirmaram que a redução de COT atingiu 94% para o tratamento de DEP em aterro sanitário usando a tecnologia OASC com  $H_2O_2$ . (CHANG et al., 2011) encontraram resultados de COT entre 80 – 90% de remoção de DEP no solo usando a tecnologia OASC. Assim, estudos anteriores na literatura corroboram com os achados nesse trabalho e revelam que o processo OASC possui um alto potencial para degradar o DEP.



**Figura 21** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com peróxido de hidrogênio.

### 5.8.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

A análise dos gases produzidos durante o tratamento OASC de DEP foi realizada por cromatografia gasosa, permitindo a determinação dos gases  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_4$ , conforme ilustrado na figura 23B. Em todas as temperaturas avaliadas, observou-se que, entre os gases identificados, a produção de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) foi predominante.

A predominância da formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante o tratamento de DEP com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em água supercrítica pode ser explicada por alguns fatores relacionados à química da oxidação e às condições operacionais do processo.

Primeiramente, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como um agente oxidante poderoso, que, em condições supercríticas, se decompõe e gera radicais livres, incluindo radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Esses radicais são altamente reativos e promovem a oxidação de compostos orgânicos, como o DEP. Durante essa oxidação, as ligações químicas do DEP são quebradas, resultando na formação de intermediários que, em última análise, são convertidos em produtos finais mais simples (HANTOKO et al., 2018).

A oxidação completa do DEP, que é um composto orgânico complexo, leva à mineralização, onde os átomos de carbono do DEP são convertidos em  $\text{CO}_2$ . Esse processo é favorecido em condições supercríticas, onde a água atua como um solvente eficiente, aumentando a solubilidade dos reagentes e a taxa de reação. Além disso, a temperatura e a pressão elevadas no sistema aumentam a energia cinética das moléculas, facilitando as reações de oxidação (FERREIRA-PINTO et al., 2017).

Outro fator que contribui para a formação predominante de  $\text{CO}_2$  é a natureza dos produtos intermediários gerados durante a degradação do DEP. Esses intermediários, que podem incluir ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados, são frequentemente mais suscetíveis à oxidação completa em  $\text{CO}_2$  e água. A presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não apenas acelera a degradação desses intermediários, mas também favorece a formação de  $\text{CO}_2$  em vez de outros produtos gasosos, como monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) ou hidrocarbonetos (SÖĞÜT; AKGÜN, 2010).

A fração molar de  $\text{CO}$  aumentou de 9,12% para 16,99%, enquanto a fração molar de  $\text{CH}_4$  diminuiu de 5,35% para 0,59%, quando a temperatura aumentou de 400 para 500°C. Como a reação de metanação é exotérmica, o aumento da temperatura promove seu processo reverso e o rendimento da gaseificação de  $\text{CH}_4$  diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, o

CO atua como um produto na reação reversa, o que leva a uma tendência ascendente no rendimento de CO.

Esses resultados estão de acordo com os achados de (CHEN et al., 2022b), onde eles desenvolveram uma análise termodinâmica e ambiental da gaseificação de resíduos de fermentação de biomassa em água supercrítica e observaram o mesmo comportamento para as frações molares de CO e CH<sub>4</sub> com o aumento da temperatura de 400 para 500°C.

A fração molar de H<sub>2</sub> diminuiu de 28,23% para 7,95% com o aumento da temperatura de 400 para 500°C. A diminuição da fração molar de H<sub>2</sub> quando a temperatura aumenta de 400 para 500°C no sistema de gasificação em água supercrítica pode ser explicada pela dinâmica das reações químicas que ocorrem nesse ambiente.

Na temperatura de 400°C as reações de reforma a vapor e deslocamento água – gás favorecem a produção de H<sub>2</sub>. À medida que a temperatura aumenta para 500°C, a reação de reforma a vapor é favorecida, e a formação de CO é mais significativa em comparação com H<sub>2</sub>, devido à reação de deslocamento de água-gás, que é exotérmica, não ocorrer de forma eficiente (CHEN et al., 2021a).

Além da temperatura, outro fator importante que pode afetar a fração molar do H<sub>2</sub> e do CO é concentração alta de DEP no sistema de gaseificação. Estudos anteriores na literatura mostram que em temperaturas mais altas (500°C), a produção de CO pode aumentar, enquanto a produção de H<sub>2</sub> pode ser afetada negativamente, especialmente em altas concentrações de DEP (WEI et al., 2024; YAN et al., 2016).

A fração molar do etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) foi baixa na faixa de temperatura de 400 – 500°C (2,99% - 2,52%) e apresentou um pequeno aumento na faixa de temperatura de 600 – 700°C (5,5% - 5,49%). (VOGEL et al., 2005) realizaram um estudo de revisão de dados cinéticos para a oxidação de metanol em água supercrítica e relataram que para temperaturas mais baixas o mecanismo iônico é favorecido, resultando na baixa fração molar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. No entanto, para temperaturas mais elevadas, a fração molar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aumentou, devido às reações radiculares, o que corrobora com os achados nesse tratamento para DEP.

O pequeno aumento da fração molar de  $H_2$  de 17,33% para 17,82% com o aumento a temperatura de 600°C para 700°C durante a gasificação em água supercrítica de DEP pode ser explicado pela dinâmica das reações químicas que ocorrem nesse processo. A reforma a vapor é uma reação endotérmica que converte biomassa ou hidrocarbonetos em  $H_2$  e CO. À medida que a temperatura aumenta, a taxa de reforma a vapor também aumenta, favorecendo a produção de  $H_2$ .

Esse resultado está de acordo com os achado de (CHEN et al., 2021b). Eles investigaram o processo de gaseificação em água supercrítica de carvão e verificaram que a fração molar de  $H_2$  aumenta na mesma faixa de temperatura devido à reação de reforma a vapor endotérmica que favorece a produção de hidrogênio.

O aumento na fração molar de metano  $CH_4$  de 2,32% para 9,09% pode ser atribuído à reação de metanação, que é uma reação exotérmica. À medida que a temperatura aumenta, a reação de metanação pode ser favorecida em certas condições, especialmente se houver uma quantidade suficiente de  $H_2$  disponível. O aumento da temperatura pode promover a formação de  $CH_4$  a partir do CO e  $H_2$ , resultando em um aumento na fração molar de metano.

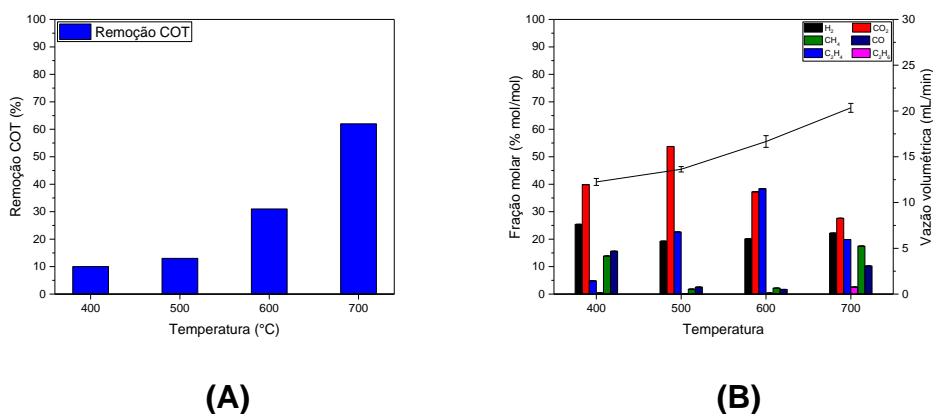
A pequena diminuição na fração molar do CO de 11,82% para 11,12% quando a temperatura aumenta de 600 para 700°C está relacionada à reação de metanação. À medida que o  $H_2$  é formado, ele reage com o CO causando a diminuição da sua fração molar. Isso explica também o fato de nessa faixa de temperatura a produção de  $H_2$  não ser mais elevada.

Esse comportamento é consistente com os resultados obtidos por (CHEN et al., 2022b). Nesse estudo eles estabeleceram um modelo de gaseificação com resíduo de fermentação como matéria prima e quantificaram seu desempenho termodinâmico e ambiental. Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados nesse estudo para gaseificação de DEP em água supercrítica usando  $H_2O_2$  como oxidante.

## 5.9. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM NITRATO DE COBRE II

### 5.9.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos no tratamento de DEP utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (40 mg) como catalisador, no sistema OASC de fluxo contínuo com vazão de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As reações foram conduzidas em diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C) para avaliar a influência da temperatura na eficiência do processo de degradação e redução de COT das amostras de DEP. Os resultados são apresentados na **figura 24A**.



**Figura 22** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com nitrato de cobre (II).

Como esperado, a temperatura exerceu um efeito marcadamente positivo aumentando a eficiência de redução à medida que a temperatura aumentou. O resultado revelou que a eficiência de redução de COT para DEP foi de 10% (400°C), 13% (500°C), 31% (600°C) e 62% (700°C).

O uso do nitrato de cobre II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) como catalisador em processos de oxidação em água supercrítica é crucial para a redução do Carbono Orgânico Total (COT) em compostos como o dietil ftalato (DEP). Este catalisador não apenas aumenta a eficiência da oxidação, mas também facilita a geração de radicais livres, como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que são altamente reativos e eficazes na degradação de compostos orgânicos complexos (DONG et al., 2015b; ZHANG et al., 2017c).

Durante o processo, o nitrato de cobre II se dissocia em íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$ , onde o íon  $\text{Cu}^{2+}$  teve um impacto catalítico no processo OASC e facilitou a formação de  $\bullet\text{OH}$  a partir da  $\text{H}_2\text{O}$ . Por outro lado,  $\text{NO}_3^-$  poderia reagir com  $\text{H}_2\text{O}$  para produzir  $\text{HNO}_3$  e então gerar  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{NO}_2$ , via hidrólise. Esses radicais atacam a molécula de DEP, resultando em sua degradação.

O  $\text{HNO}_3$ , como um ácido forte pode corroer as paredes do reator e então íons de metais de transição, como  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , seriam produzidos, o que pode desempenhar um papel positivo na remoção de COT. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo anterior, onde (HATAKEDA et al., 2014) investigaram a corrosão no sistema OASC de fluxo contínuo para bifenilas policloradas. O resultado mostrou que houve corrosão da liga que forma o reator.

O uso do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  no tratamento de DEP no sistema OASC apresentou uma boa redução de COT, alcançando 62% na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . No entanto, em comparação com os tratamentos sem catalisador e usando o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , houve uma diminuição na eficiência de remoção de COT.

A redução da eficiência na remoção de COT durante a oxidação em água supercrítica pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a presença de precipitados e a diminuição de espécies de cobre.

A formação de precipitados, como sais de cobre, pode reduzir a quantidade de espécies de cobre disponíveis para atuar como catalisador. Quando o  $\text{Cu}^{2+}$  se precipita, a quantidade de íons metálicos ativos que podem participar das reações de oxidação diminui, resultando em uma menor eficiência na geração de radicais livres, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são cruciais para a degradação de DEP (STUTZENSTEIN et al., 2018b; XU et al., 2013b).

Os sais precipitados podem também interferir nas reações químicas, criando uma barreira física que impede a interação entre os reagentes (como o DEP e os radicais  $\bullet\text{OH}$ ). Isso pode levar a uma diminuição na taxa de reação e, conseqüentemente, na eficiência da remoção de COT (STAVBAR et al., 2017).

A presença de sais e outros subprodutos pode levar a reações competitivas que consomem radicais livres ou outros intermediários reativos, reduzindo a

quantidade disponível para a oxidação do DEP. Isso pode resultar em uma eficiência de remoção de COT inferior àquela esperada (FANNING, 2000).

Esses resultados divergem de um estudo relatado na literatura. (YANG et al., 2019b) estudaram a oxidação catalítica de vários compostos aromáticos em água supercrítica em um reator batelada e encontraram que entre os catalisadores  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ , o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  obteve a melhor remoção de COT, alcançando 90% de remoção.

Essa divergência pode estar relacionada ao tipo de reator, à diminuição da concentração de íons cobre, devido à precipitação de sal e também à concentração alta de DEP na amostra.

Assim, embora o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tenha mostrado potencial como catalisador na redução de COT no sistema OASC, a sua eficiência foi limitada sob certas condições para o tratamento de DEP. Portanto, é crucial considerar não apenas a escolha do catalisador, mas também as condições operacionais e a natureza dos contaminantes para otimizar a redução de COT.

Pesquisas futuras devem focar em entender melhor esses fatores e explorar combinações de catalisadores que possam mitigar essas limitações, visando melhorar a eficiência do processo de tratamento de águas residuais contaminadas com DEP.

### 5.9.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

A figura 24B mostra a composição do produto gasoso para o tratamento de DEP sob as condições de temperatura variando de 400°C a 700°C,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  como catalisador, vazão de 10 mL.min<sup>-1</sup> e pressão de 25 MPa. Nesse estudo, a influência da temperatura e do catalisador foram avaliados a fim de elucidar a formação dos gases formados.

A análise do produto gasoso foi realizada por cromatografia gasosa e identificou a presença dos gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e pequenas quantidades de  $\text{C}_2\text{H}_6$ . O efeito da temperatura na composição do gás é mostrado na figura 24B.

Pode-se observar que o  $\text{CO}_2$  foi o produto dominante a  $400^\circ\text{C}$ , com uma fração molar de 39,88%. À medida que a temperatura aumentou para  $500^\circ\text{C}$ , a fração molar do  $\text{CO}_2$  teve um aumento significativo atingindo 53,75%. Além disso, o  $\text{C}_2\text{H}_4$ , embora produzido em quantidades menores, também aumentou a fração molar gradualmente com o aumento da temperatura, de 4,83% ( $400^\circ\text{C}$ ) para 22,62% ( $500^\circ\text{C}$ ), atingindo 38,37% em  $600^\circ\text{C}$ .

As tendências observadas nesses resultados estão em conformidade em estudos relatados na literatura. (WANG et al., 2021b) relataram uma tendência semelhante para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  com o aumento da temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$  durante o estudo sobre a gaseificação de palha de trigo em água supercrítica. O aumento nas frações molares de  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  ocorre devido à reação de reforma a vapor, endotérmica, e à reação de craqueamento térmico que conduz à formação de hidrocarbonetos.

Em outro estudo, os achados de (ZHANG et al., 2024) corroboram com os resultados encontrados nesse estudo para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Eles investigaram a gaseificação da palha de milho em água supercrítica para a obtenção de gás de síntese rico em hidrogênio e encontraram que o aumento da fração molar do  $\text{CO}_2$  ocorreu através do favorecimento da reação endotérmica de reforma a vapor e que o aumento da fração molar de  $\text{C}_2\text{H}_4$  foi devido às reações de craqueamento térmico.

Considerando os gases  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  no intervalo de temperatura de  $400 - 500^\circ\text{C}$ , observa-se que a fração molar de  $\text{H}_2$  diminuiu de 25,40% ( $400^\circ\text{C}$ ) para 19,26% ( $500^\circ\text{C}$ ) e a fração molar do  $\text{CO}$  diminuiu significativamente de 15,61% ( $400^\circ\text{C}$ ) para 2,54% ( $500^\circ\text{C}$ ). Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da temperatura favorece a reação de deslocamento água – gás reversa.

A redução da fração molar do  $\text{CO}$ , com o aumento da temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$ , leva à diminuição da fração molar de  $\text{H}_2$ . Isso ocorre porque a reação de deslocamento água – gás depende da quantidade de  $\text{CO}$ . A reação de deslocamento água – gás é exotérmica, o que significa que, em temperaturas mais altas, o equilíbrio da reação tende a se deslocar para o lado dos reagentes ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), reduzindo a produção de  $\text{H}_2$ .

Essa tendência foi observada no estudo realizado por (CAO et al., 2020) na produção de hidrogênio biorrenovável por meio da gaseificação de biomassa em água supercrítica. Eles estudaram a formação do produto gasoso e observaram o mesmo comportamento na fração molar para H<sub>2</sub> e CO com o aumento da temperatura de 400°C para 500°C. Foi observado que a diminuição na fração molar desses gases é devido ao favorecimento da reação de deslocamento água – gás reversa.

A fração molar do CH<sub>4</sub> diminuiu de 13,84% (400°C) para 1,81% (500°C). No estudo realizado por (CAO et al., 2021a) foi relatado que CuO formado no sistema pode ser reduzido a Cu(s) e liberar espécies ativas de oxigênio. Essas espécies ativas podem facilitar a decomposição da matéria orgânica, e o Cu gerado foi relatado como eficaz para melhorar a reação de gaseificação.

No entanto, as espécies de oxigênio geradas pelo catalisador também podem consumir o CH<sub>4</sub> por oxidação o que explica a diminuição da sua fração molar nessa faixa de temperatura. Resultado semelhante foi relatado por (CAO et al., 2024) na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de lignossulfonato em água supercrítica usando CuO – ZnO como catalisador. A mesma tendência de redução da fração molar de CH<sub>4</sub> foi observada nessa faixa de temperatura (400 – 500°C).

O aumento da temperatura (600 – 700°C) afeta a composição do produto gasoso, conforme ilustrado na figura 24B. A fração molar de H<sub>2</sub> aumenta de 20,12% (600°C) para 22,21% (700°C) e a fração molar do CO aumenta de 1,69% (600°C) para 10,23% (700°C). Esse resultado implica que nessa faixa de temperatura a reação de reforma a vapor é favorecida, elevando as frações molares de H<sub>2</sub> e CO.

Esses resultados estão em concordância com a literatura. (NANDA et al., 2019c) investigaram o processamento catalítico hidrotérmico de óleo de cozinha usado para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio e verificaram que o aumento da temperatura favorece a produção de H<sub>2</sub> e CO através da reação endotérmica de reforma a vapor. Os resultados experimentais corroboram com os achados nesse estudo.

A fração molar do  $\text{CO}_2$  diminuiu de 37,24% (600°C) para 27,61% (700°C), enquanto a fração molar do  $\text{CH}_4$  aumentou de 2,19% (600°C) para 17,94% (700°C). A redução da fração molar do  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura na faixa de estudo ocorre devido à natureza endotérmica da reação de Boudouard. Nessa reação o carbono presente na matéria orgânica reage com o  $\text{CO}_2$  formado no sistema reduzindo a sua produção.

No entanto, o aumento na fração molar de  $\text{CH}_4$  nessa faixa de temperatura indica que a reação de metanação é favorecida. A metanação, apesar de ser favorecida a temperaturas mais baixas devido à natureza exotérmica, ainda pode ocorrer significativamente a 700°C, especialmente em condições supercríticas e na presença de catalisadores, como o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , resultando em uma maior fração de metano.

A literatura reporta achados semelhantes aos resultados encontrados nesse estudo. (PANICHKITTIKUL et al., 2024b) investigaram a produção de hidrogênio a partir de biomassa usando o sistema de gaseificação em água supercrítica e adsorção de  $\text{CaO}$  e verificaram o mesmo comportamento para os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em água supercrítica.

O etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) alcançou a fração molar máxima (38,37%) em 600°C. Quando a temperatura aumentou para 700°C, a fração molar diminuiu para 19,88%. Esse resultado sugere que nessa faixa de temperatura a reação de reforma de hidrocarbonetos é favorecida. O aumento da temperatura é propício à reação, aumentando assim a produção de gás e a fração molar de hidrogênio e monóxido de carbono.

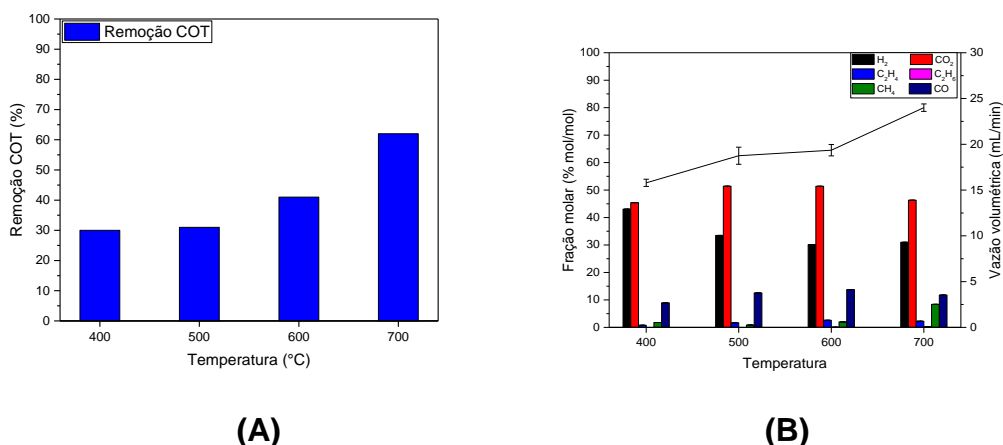
Esse resultado está de acordo com os achados de (ADNAN et al., 2019). Eles verificaram que durante o estudo de desempenho de gaseificação de microalgas *Spirulina*, a fração molar do etileno diminuiu com o aumento da temperatura devido à reação endotérmica de reforma de hidrocarbonetos. Portanto, os resultados experimentais obtidos nesse estudo corroboram com a literatura.

## 5.10. TRATAMENTO DO DIETIL FTALATO COM FIO DE COBRE E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

### 5.10.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As eficiências de remoção de COT para DEP em diferentes temperaturas de reação (400 – 700°C), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, fio de cobre como catalisador e vazão de 10 mL.min<sup>-1</sup> são mostradas na **figura 25A**. Os experimentos de degradação do DEP nessas condições revelaram que a eficiência de redução de COT aumenta com a elevação da temperatura, alcançando 30% (400°C), 31% (500°C), 41% (600°C) e 62% (700°C).

O peróxido de hidrogênio desempenha um papel crucial na oxidação completa de compostos orgânicos, resultando na formação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) como produtos finais. O processo de oxidação completa com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ocorrer por meio de diferentes vias.



**Figura 23** - Efeitos da temperatura na (A) remoção de COT; e (B) composição e vazão volumétrica total da fase gasosa no tratamento de DEP com fio de cobre e peróxido de hidrogênio.

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode se decompor em água e oxigênio molecular, liberando radicais hidroxila (•OH) altamente reativos. Esses radicais hidroxila são agentes oxidantes poderosos que podem atacar os compostos orgânicos, iniciando o processo de oxidação. Os radicais hidroxila (•OH) atacam os átomos de carbono nos compostos orgânicos, promovendo reações de oxidação que levam à quebra das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio.

Durante as reações de oxidação, são formados intermediários oxidados, como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, entre outros, à medida que os compostos orgânicos são progressivamente oxidados. Os intermediários oxidados continuam a reagir com os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e outros agentes oxidantes presentes, como os radicais hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ) resultando na oxidação completa dos compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

O  $\text{HO}_2\bullet$  é um radical que pode participar de reações de oxidação, contribuindo para a degradação de compostos orgânicos, como o DEP. Sua reatividade permite que ele ataque ligações químicas em moléculas orgânicas, levando à formação de produtos intermediários e, eventualmente, à mineralização dos compostos.

A presença de  $\text{HO}_2\bullet$  e sua interação com outros radicais podem influenciar a produção de hidrogênio durante a oxidação de DEP. A geração de hidrogênio é um dos objetivos principais desse processo, e a eficiência dessa produção pode ser afetada pela dinâmica dos radicais presentes.

Esses resultados estão em consonância com a literatura existente, onde (WANG et al., 2017b) relataram que o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando ativado em ambientes supercríticos, aumenta significativamente a eficiência de remoção de compostos orgânicos complexos devido à produção intensificada de radicais livres.

Além disso, (ZOU et al., 2013) demonstraram que a presença de catalisadores metálicos, como o cobre, pode potencializar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aumentando a formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  e, conseqüentemente, a taxa de degradação de contaminantes como o DEP.

Assim, o comportamento observado neste estudo é consistente com as tendências reportadas na literatura, confirmando a eficiência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como um oxidante potente no tratamento de poluentes orgânicos em sistemas de água supercrítica.

Estudos anteriores realizados por (ZHANG; ZHANG; DING, 2020) também relataram um aumento na eficiência de degradação de compostos orgânicos em condições de água supercrítica com a elevação da temperatura. No entanto, enquanto eles observaram uma eficiência de remoção de COT de

aproximadamente 70% a 700 °C com catalisadores à base de óxidos de metal, o presente estudo obteve uma eficiência de 62% utilizando fio de cobre.

O uso do fio de cobre combinado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água supercrítica levou a uma diminuição na remoção de COT em comparação ao tratamento onde foi usado apenas o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A explicação para esse fato, está relacionada ao processo de oxidação que ocorre com o fio de cobre em condições supercríticas, formando óxidos de cobre que podem ter uma atividade catalítica reduzida em comparação com o cobre metálico.

Além disso, embora os radicais livres gerados pela decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sejam essenciais para a oxidação, a sua concentração e reatividade podem ser afetadas pela presença do cobre. A interação entre o cobre e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leva à formação de uma camada de óxido de cobre na superfície do fio de cobre, resultando na sua atividade catalítica, causando uma diminuição na geração de radicais livres, resultando em menor eficiência na remoção de COT.

Os resultados obtidos nesse estudo corroboram com os achados de (RESENDE; SAVAGE, 2010c), onde foi realizado o estudo do efeito de metais na gaseificação de celulose e lignina em água supercrítica. Foi verificado que o uso do fio de cobre no processo de oxidação levou à formação de uma camada de óxidos de cobre e isso causou uma diminuição de radicais resultando na diminuição na redução de COT.

Embora o fio de cobre tenha demonstrado um desempenho significativo na remoção de COT, a sua eficiência pode ser melhorada com a utilização de nanopartículas de cobre ou ligas metálicas, que possuem uma área superficial maior e, portanto, mais locais ativos para promover a oxidação de DEP.

### 5.10.2. ANÁLISE DO PRODUTO GASOSO

Os produtos gasosos do tratamento de DEP com fio de cobre e peróxido de hidrogênio foram analisados e os resultados são apresentados na **figura 25B**. Os principais produtos gasosos detectados foram  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_4$ . Em relação à concentração dos compostos do tipo C1, o  $CO_2$  foi o produto principal formado em todas as do tratamento. Isso mostra que as reações de deslocamento água-gás (4) e Boudouard (7) são favorecidas a baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas o favorecimento seria para a reação de reforma com vapor d'água (2) (LI et al., 2020a). Em temperaturas mais baixas a fração molar de  $H_2$  diminuiu, o que indica o favorecimento da reação de deslocamento água-gás. Já em temperaturas mais elevadas a fração molar de  $H_2$  aumentou, indicando que a reação de reforma com vapor d'água foi favorecida (WANG et al., 2021c). A presença de  $CH_4$  sempre em concentrações inferiores às de  $CO$  e  $CO_2$  ocorreu em todas as temperaturas. Isso mostra que em baixas temperaturas da reação de metanação foi favorecida. Em altas temperaturas a seletividade de  $CH_4$  é explicada através das reações radicalares (OKOLIE et al., 2020). Em relação à concentração do composto do tipo C2, o produto  $C_2H_4$  teve sua fração molar aumentada em temperaturas abaixo de  $600^\circ C$  revelando que nessas condições ocorreu o processo de craqueamento térmico no sistema. À medida que a temperatura aumentou para  $700^\circ C$ , a concentração de  $C_2H_4$  diminuiu, o que pode ser interpretado como uma evidência de sua conversão em outros produtos (SANCHEZ-HERNANDEZ et al., 2021).

## 5.11. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Tabela 17 - Parâmetros físico-químicos das amostras de dietil ftalato (continua).

Parâmetro	Amostra		Unidade	Legislações ambientais		
	Pré- reator	<sup>1</sup> Pós-reator		<sup>2</sup> CODEGO	<sup>3</sup> CONAMA	<sup>4</sup> USEP
pH	5,60	4,30	-	6 - 9	5 - 9	6 - 9
COT	571,7	85,2	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
DQO	1993,43	147,8	mg.L <sup>-1</sup>	1000,00	-	-
DBO	789,15	54,1	mg.L <sup>-1</sup>	500	>60%	53
Ag	<	<	mg.L <sup>-1</sup>		-	0,03
Al	<	0,0067621	mg.L <sup>-1</sup>		-	-
B	0,0027598	<	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	5,0	-
Ba	<	0,0010406	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	5,0	-
Ca	0,277099	0,31609	mg.L <sup>-1</sup>		-	-
Cd	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,01
Cu	0,167793	0,172078	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,0	0,24
Fe	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	15,0	15,0	-
K	<	0,0103163	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Li	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Mg	0,0688564	0,087118	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Mn	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,0	-
Mo	<	0,315239	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Na	0,104374	0,96865	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-

**Tabela 17** - Parâmetros físico-químicos das amostras de dietil ftalato (conclusão).

Ni	0,007243	0,0121173	mg.L <sup>-1</sup>	2,0	1,0	1,45
P	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Pb	<	0,001	mg.L <sup>-1</sup>	0,5	0,3	0,16
S	2,68219	0,737129	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Se	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	0,3	-	-
Sr	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-
Ti	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,06
V	<	<	mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,06
Zn	0,0122972	0,000743	mg.L <sup>-1</sup>	5,0	2,0	0,42

(1) Condições Operacionais: 10 mL min<sup>-1</sup>, 700 °C, 260 bar.

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

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

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

Diversos parâmetros físico-químicos foram avaliados para verificar a conformidade da amostra de DEP tratada em relação às legislações pertinentes, conforme mostra a **Tabela 17**. A amostra de DEP (tratado) selecionada para a realização desta análise foi aquela com as condições operacionais que apresentaram maior percentual de abatimento de COT (98,8%), a saber: vazão de alimentação igual a 10 mL min<sup>-1</sup>, temperatura do sistema reator igual a 700 °C, pressão do sistema igual a 260 bar e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A escolha por essa condição também se justifica pelos resultados de geração de gases.

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

Os parâmetros pH e DBO ficaram fora dos limites legais de descarte em redes coletoras. O pH do efluente tratado foi diferente ao do efluente sem tratamento. Esse valor pode ser facilmente adequado ao exigido pelos órgãos regulamentadores com um ajuste antes ou após o tratamento.

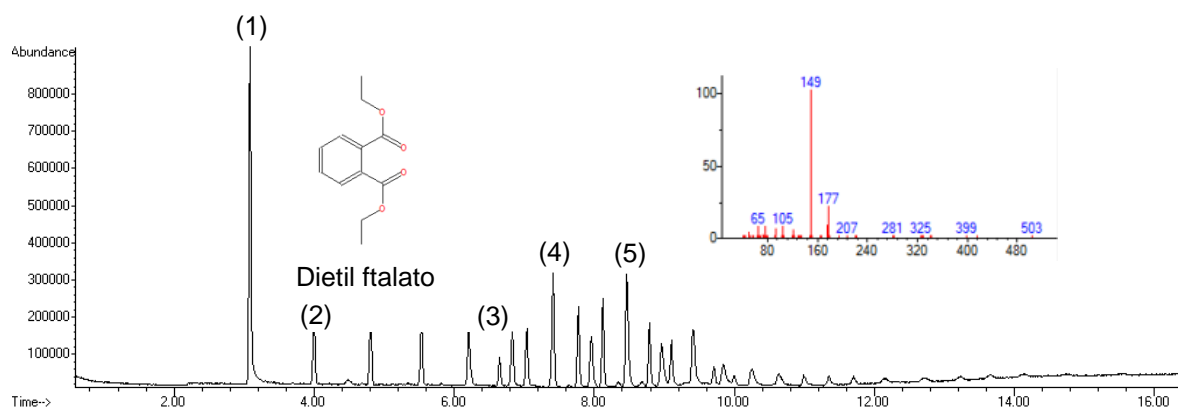
Para DBO, foi observada uma redução de 93,14% em relação à amostra de DEP padrão sem tratamento. Apesar do efluente tratado ter atingido o que está disposto na resolução CONAMA n° 430/2011 (remoção acima de 60%) e pela CODEGO (500,00 mg L<sup>-1</sup>), o limite imposto pela EPA (53 mg L<sup>-1</sup>) não foi atendido. Em relação à DQO, a redução foi de 92,6% para o efluente tratado, resultado que atende a legislação CONAMA n° 430/2011.

Em relação aos metais, os resultados indicam que o processo se mostrou eficiente para redução da maioria das espécies avaliadas, com exceção de molibdênio (Mo), níquel (Ni) e cobre (Cu). O aumento na concentração de Mo e Ni pode ser atribuído à corrosão das paredes internas do sistema que é constituído por aço inox 316, o que mostra a necessidade de dar atenção à essa questão técnica (SARRADE et al., 2017b).

Foi notado um aumento na concentração de cobre (Cu), no entanto, não foi identificada uma fonte distinta para esse material, exceto pelo efluente não

tratado. Isso sugere que houve uma elevação na concentração desses metais nas amostras após o tratamento.

A análise por CG-MS do padrão de DEP (em destaque no cromatograma) e das amostras tratadas na melhor condição do tratamento ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ , 260 bar,  $400^\circ\text{C} \leq \text{temperatura} \leq 700^\circ\text{C}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foram realizadas afim de avaliar a presença de DEP após o tratamento via OASC para garantir a eficiência do tratamento. O resultado obtido é mostrado na **figura 26**.



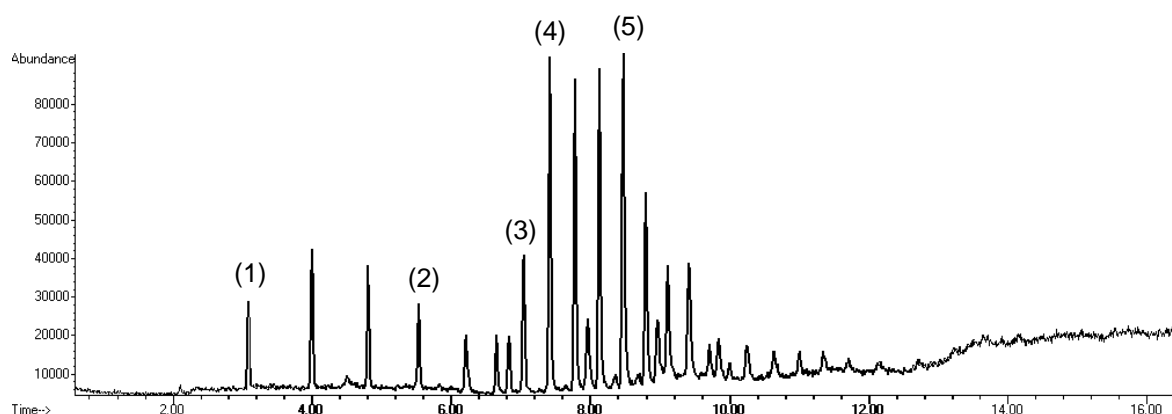
**Figura 24** - Espectro de massas da amostra padrão de DEP.

Além o pico referente ao DEP, outros compostos foram identificados na análise da amostra padrão, como mostra a **tabela 18**.

**Tabela 18** - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP padrão.

Identificação do pico	Compostos químicos	Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )
1	Dietil ftalato	222
2	Ciclooctasiloxano	592
3	Decosano	310
4	Heneicosano	296
5	Octacosano	394

A análise de massas para a amostra de DEP tratada na melhor condição (10 mL min<sup>-1</sup>, 400°C, 260 bar e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é mostrada na **figura 27**. Não foi observado pico referente à molécula de DEP, o que sugere sua total degradação. Os resultados estão de acordo com a redução observada nos valores de COT e mostra a eficiência do processo de tratamento para a degradação do plastificante analisado.



**Figura 25** - Espectro de massas da amostra de DEP a 400°C.

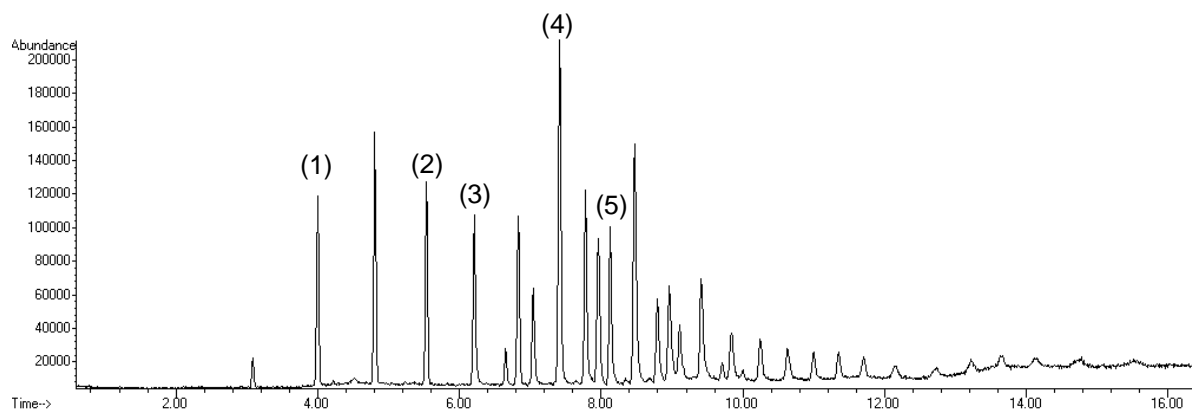
A **tabela 19** mostra os picos de outros compostos identificados na análise realizada para o DEP nessa condição.

**Tabela 19** - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP tratada a 400°C.

Identificação do pico	Compostos químicos	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )
1	Cicloheptaciloxano	515
2	Ciclononasiloxano	666
3	Decosano	310
4	Triacotano	422
5	Tetracosano	338

A **figura 28** mostra a análise de massas para a amostra de DEP tratada na melhor condição (10 mL min<sup>-1</sup>, 700°C, 260 bar e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Não foi observado pico referente à molécula de DEP, o que sugere sua total degradação. Os resultados estão de acordo com a redução observada nos valores de COT e mostra a

eficiência do processo de tratamento para a degradação do plastificante analisado.



**Figura 26** - Espectro de massas da amostra de DEP tratada a 700°C.

A **tabela 20** mostra os picos de outros compostos que foram identificados na análise de DEP para essas condições de tratamento.

**Tabela 20** - Principais compostos analisados por espectrometria de massas na amostra de DEP tratada a 700°C.

Identificação do pico	Compostos químicos	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )
1	Octadecametil-ciclononasiloxano	666
2	Ciclodecasiloxano	740
3	Decosano	310
4	Triacotano	422
5	Eicosano	282

### 5.12. AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE TÓXICA FRENTE À ARTEMIA SALINA

Os efeitos de DEP e seus subprodutos de degradação foram avaliados frente ao microcrustáceo *Artemia salina*. *Artemias salinas* estão sendo consideradas organismos modelo para a realização de estudos sobre toxicidade de resíduos plásticos. Uma atividade de alimentação de filtro não seletiva e uma poderosa regulação da pressão osmótica podem ser consideradas possíveis razões por trás dessa escolha. Mudanças nos atributos comportamentais da *Artemia salina* podem fornecer melhor compreensão sobre os impactos tóxicos dos resíduos plásticos (JEYAVANI et al., 2022; SUMAN et al., 2020).

A *Artemia salina* é um dos microcrustáceos mais utilizados para estudos toxicológicos. Este zooplâncton tem papel significativo na cadeia alimentar e no fluxo energético de diferentes ecossistemas aquáticos. Por serem filtradores, esses organismos são mais suscetíveis a poluentes aquáticos. Partículas como resíduos plásticos da coluna de água podem facilmente acumular-se no corpo da *Artemia* através da alimentação por filtro, induzindo efeitos toxicológicos (ISOBE et al., 2015).

*Artemia salina* é um dos melhores organismos modelo para estudos toxicológicos. Tem sido amplamente utilizado em estudos de genotoxicidade, carcinogenicidade, imunotoxicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento. Devido à resiliência e ao curto ciclo de vida do organismo, *A. salina* tem sido considerada um organismo modelo de teste para estudos de toxicidade (RAJABI et al., 2015).

Os resultados de letalidade para as artêmias expostas à solução aquosa de DEP tratada por OASC estão apresentados na **tabela 21**.

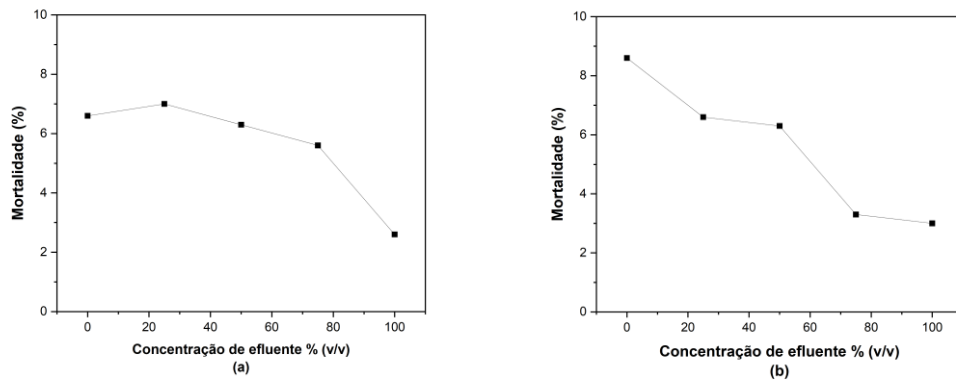
**Tabela 21** - Teste de letalidade para *Artemias* salinas expostas ao plastificante dietil ftalato.

	Concentração	Artemias vivas			Média	LC <sub>50</sub>
	% (v/v)	#1	#2	#3		% (v/v)
Sem	-	6	5	9	6,6 ± 1,5	
	25	7	7	7	7,0 ± 0,0	
	50	8	5	6	6,3 ± 1,1	69,5
	75	6	6	5	5,6 ± 0,4	
	100	1	0	7	2,6 ± 2,8	
Tratado	-	9	9	8	8,6 ± 0,4	
	25	7	5	8	6,6 ± 1,1	
	50	3	6	10	6,3 ± 2,4	71,6
	75	5	6	6	3,3 ± 0,8	
	100	2	3	4	3,0 ± 0,6	

Os dados experimentais possibilitaram o cálculo de LC<sub>50</sub> para artêmia exposta ao efluente por 24h. Os resultados revelaram que este efluente possui baixa letalidade para este tipo de organismo que, quando exposto a uma concentração de 69,5% (v/v) desse efluente, tem 50% de sua população morta (LC<sub>50</sub>), indicativo de baixa toxicidade, conforme apresentado na **tabela 21**. Este resultado foi calculado com intervalo de confiança de 95%, 1 grau de liberdade, a qualidade do ajuste foi qui-quadrado ( $\chi^2$ ) de 31,93 e p-valor de  $2,67 \times 10^{-3}$ .

Após tratamento, o LC<sub>50</sub> aumentou de 69,5% para 71,6%, o que representou uma redução da letalidade. Em outras palavras, o LC<sub>50</sub> é inversamente proporcional à toxicidade. Uma substância com um LC<sub>50</sub> mais baixo é mais tóxica do que uma com um LC<sub>50</sub> mais alto. O LC<sub>50</sub> do efluente tratado foi calculado com intervalos de confiança de 95%, um grau de liberdade, o valor de  $\chi^2$  foi de 9,27 e p-valor de  $6,08 \times 10^{-5}$ .

Os resultados de mortalidade indicam que na presença do efluente, mesmo em altas concentrações, houve uma diminuição no número morte na maior parte dos casos avaliados, para ambos os efluentes, bruto e tratado, conforme mostrado na **figura 23**.



**Figura 27** - Taxa de mortalidade de *Artemia salina* expostas à solução de DEP: (a) antes e (b) após tratamento.

### 5.13. ANÁLISE DE pH

#### 5.13.1. Análise de pH de BPA

A tabela 1 apresenta os valores de pH da solução de entrada e das soluções pós tratamento de BPA no sistema OASC para cada teste realizado. Como pode ser visto na **tabela 22**, a análise de pH apresentou resultados ligeiramente ácidos para as amostras de BPA pós tratamento e abaixo do limite mínimo estabelecido pela legislação brasileira que exige para o descarte de efluente um pH entre 6,0 e 9,0 (CONAMA N° 430, 2011).

**Tabela 22** - Valores de pH para o tratamento de BPA

Tratamento	Temperatura (°C)	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
BPA	400	5,77	4,96
	500	5,77	5,91
	600	5,77	5,77
	700	5,77	5,12
BPA (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	400	5,38	3,68
	500	5,38	3,66
	600	5,38	3,77
	700	5,38	4,02
BPA Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400	5,78	4,98
	500	5,78	4,55
	600	5,78	4,76
	700	5,78	4,87
BPA FioCu/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400	5,55	3,79
	500	5,55	3,72
	600	5,55	3,85
	700	5,55	4,20

Resultado semelhante foi encontrado durante o processo de oxidação de BPA, onde o pH de amostras de águas residuais tratadas foi ligeiramente ácido,

devido à formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta (MIRZAEI et al., 2018).

### 5.13.2. Análise de pH de DEP

Na **tabela 23** são apresentados os valores de pH para a solução de entrada e para as soluções pós tratamento de DEP no sistema OASC para cada teste realizado. Observa-se que, assim como ocorreu para o BPA, a análise de pH para o DEP apresentou resultados ligeiramente ácidos para as amostras pós tratamento e abaixo do limite mínimo estabelecido pela legislação brasileira que exige para o descarte de efluente um pH entre 6,0 e 9,0 (CONAMA N° 430, 2011).

**Tabela 23** - Valores de pH para o tratamento de DEP

Tratamento	Temperatura (°C)	pH <sub>inicia</sub>	pH <sub>final</sub>
	400	5,48	3,19
DEP	500	5,48	3,21
	600	5,48	3,46
	700	5,48	4,20
	400	5,60	3,16
DEP	500	5,60	3,29
(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	600	5,60	3,79
	700	5,60	4,30
	400	5,83	3,28
DEP	500	5,83	3,24
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	5,83	3,54
	700	5,83	4,66
	400	5,56	3,27
DEP	500	5,56	3,28
FioCu/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	600	5,56	3,43
	700	5,56	3,84

Esses resultados indicam a presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta resultantes do processo de tratamento de DEP no sistema OASC. (WEBER et al., 2015) encontraram resultado semelhante no processo de oxidação para compostos refratários em efluentes industriais de madeira.

## 6. CONCLUSÕES

O uso da tecnologia de oxidação por água supercrítica foi eficiente para a degradação de BPA e de DEP. Os parâmetros vazão, temperatura, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  foram utilizados para avaliar a eficiência na remoção de carbono orgânico total (COT). O uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promoveu uma melhora marcadamente positiva na redução de carbono orgânico total (COT) tanto para o BPA quanto para o DEP. O tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcançou uma remoção de COT de 91% para BPA e de 81% para DEP.

O uso do nitrato de cobre II como catalisador para a oxidação de BPA não apresentou um resultado satisfatório no sistema OASC, atingindo apenas 30% de remoção de COT. No entanto, esse catalisador mostrou uma boa eficiência no tratamento realizado para o DEP, apresentando uma remoção de 62%. O uso do cobre metálico (fio) combinado com peróxido de hidrogênio apresentou uma boa eficiência na remoção de COT no tratamento para os dois compostos estudados, apresentando uma remoção 78% para BPA e 62% para DEP.

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia a gás. Os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  foram os componentes formados em maior quantidade. Para o BPA a melhor seletividade de  $\text{H}_2$  ocorreu no teste com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  em  $700^\circ\text{C}$  com uma fração molar de 53% enquanto que para o  $\text{CO}_2$  a melhor seletividade ocorreu no teste sem catalisador e/ou oxidante com a fração molar de 77% em  $500^\circ\text{C}$ . Para o DEP a melhor seletividade de  $\text{H}_2$  ocorreu no teste com fio de cobre/ $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $400^\circ\text{C}$  com uma fração molar de 43% e para  $\text{CO}_2$  a melhor seletividade foi verificada no teste sem catalisador e/ou oxidante alcançando uma fração molar de 87%. Em relação aos compostos do tipo  $\text{C}_2$ , a melhor seletividade de  $\text{C}_2\text{H}_4$  para BPA foi verificada no teste com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $500^\circ\text{C}$ , enquanto que para DEP foi verificada no teste com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  em  $600^\circ\text{C}$ . Para todos os testes realizados com BPA e DEP, a maior vazão volumétrica foi alcançada na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , o que corrobora com os resultados de COT.

Dessa forma, os resultados obtidos nesse estudo agregam informações de grande relevância para o tratamento desses compostos orgânicos recalcitrantes e que causam efeitos deletérios ao meio ambiente e a saúde humana. Além disso, o estudo revelou que a tecnologia de oxidação em água supercrítica é um

processo eficiente no tratamento e remoção de contaminantes emergentes como BPA e DEP.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos testes realizados nesse trabalho, observa-se que para alcançar o objetivo proposto com a pesquisa é necessário realizar alguns procedimentos que visam complementar as informações necessárias para o aperfeiçoamento da técnica OASC. Sendo assim, destaca-se como perspectivas futuras:

1. Avaliar os produtos de oxidação do bisfenol A e do dietil ftalato por espectrometria de massas;
2. Caracterização do efluente sintético de BPA e DEP pré e pós-tratamento através dos parâmetros de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e toxicidade.
3. Avaliar o efeito de NaOH e/ou KOH no processo de oxidação de BPA e DEP.

## 8. REFERÊNCIAS

ABBAS, S. et al. Enhanced degradation of Bisphenol A from high saline polycarbonate plant wastewater using wet air oxidation. v. 120, p. 321–330, 2018.

ACELAS, N. Y. et al. Bioresource Technology Supercritical water gasification of sewage sludge : Gas production and phosphorus recovery. v. 174, p. 167–175, 2014.

ADNAN, M. A. et al. Gasification performance of Spirulina microalgae – A thermodynamic study with tar formation. v. 241, n. September 2018, p. 372–381, 2019.

Agência de Proteção Ambiental. 2020.

**Agência Europeia dos Produtos Químicos.**

Al, S. et al. Exposure and tiered ecological risk assessment of phthalate esters in the surface water of Poyang Lake, China. **Chemosphere**, v. 262, p. 1–9, 2021.

AKRAM, R. et al. Evaluation of Oxidative stress, antioxidant enzymes and genotoxic potential of bisphenol A in fresh water bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fish at low concentrations. **Environmental Pollution**, v. 268, 2021.

ALBARANO, L. et al. Genotoxicity in *Artemia* spp.: An old model with new sensitive endpoints. **Aquatic Toxicology**, v. 252, n. October, 2022.

ALIMI, O. S. et al. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1704–1724, 2018.

AMRULLAH, A.; MATSUMURA, Y. Supercritical water gasification of sewage sludge in continuous reactor. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 276–283, 2018.

ANGELES-HERNA, M. J.; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D. Catalytic Supercritical Water Oxidation for the Destruction of Quinoline Over MnO<sub>2</sub> / CuO Mixed Catalyst. p. 1208–1214, 2009.

**ANSES.**

ARSLAN-ALATON, I.; FERRY, J. L. H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-catalyzed oxidation of nitrobenzene in supercritical water: Kinetic and mechanistic aspects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 38, n. 4, p. 283–293, 2002.

ASIA, E. Comparison of moss and pine needles as bioindicators of transboundary polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in central. v. 234, p.

330–338, 2018.

ATEŞ, H.; ARGUN, M. E. Advanced oxidation of landfill leachate: Removal of micropollutants and identification of by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, n. November 2020, 2021.

AVIEZER, Y.; LAHAV, O. Removal of contaminants of emerging concern from secondary-effluent reverse osmosis retentates by continuous supercritical water oxidation- parametric study and conceptual design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, n. April, 2022.

BAI, B. et al. Experimental investigation on gasification characteristics of plastic wastes in supercritical water. **Renewable Energy**, v. 135, p. 32–40, 2019a.

BAI, B. et al. Experimental investigation on liquefaction of plastic waste to oil in supercritical water. **Waste Management**, v. 89, p. 247–253, 2019b.

BAI, B. et al. Experimental investigation on gasification characteristics of polyethylene terephthalate (PET) microplastics in supercritical water. **Fuel**, v. 262, p. 624–633, 2020.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed ed. [s.l: s.n.].

BARRA, R. AND LEONARD, S. 54th GEF Council Meeting June 24 – 26, 2018 Da Nang, Viet Nam. **Plastics and the Circular Economy**, p. 1–23, 2018.

BHAGWAT, G. et al. Plastic Aged in the Marine Environment for a Decade. 2021.

BISINOTTO, M. et al. Simultaneous recycling of waste solar panels and treatment of persistent organic compounds via supercritical water technology ☆. v. 335, n. July, 2023.

**bisphenol-a-Europe**. Disponível em: <<https://www.efsa.europa.eu/pt/topics/topic/bisphenol?etrans=pt>>.

BOGDAN, V. I. et al. Interaction of Phenol and Cyclohexanol with Supercritical Water. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 11, n. 7, p. 1207–1213, 2017.

BOGDAN, V. I. et al. Jo u of. 2024.

BORGES, A. C. P. et al. Catalytic supercritical water gasi fi cation of eucalyptus wood chips in a batch reactor. v. 255, n. July, 2019.

BOUKIS, N. et al. Methanol reforming in supercritical water for hydrogen

production. **Combustion Science and Technology**, v. 178, n. 1–3, p. 467–485, 2006.

CAI, S. et al. Relationship between urinary bisphenol a levels and cardiovascular diseases in the U.S. adult population, 2003–2014. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 192, n. October 2019, 2020.

CAO, C. et al. Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Lignin and Cellulose with Coprecipitated CuO – ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2021a.

CAO, C. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Hydrogen production from supercritical water gasification of lignosulfonate over CuO-ZnO : Sulfur transport and catalyst regeneration. v. 12, n. November 2023, 2024.

CAO, L. et al. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification : A review and future prospects. v. 186, n. April, 2020.

CAO, P. et al. Exposure to bisphenol A and its substitutes, bisphenol F and bisphenol S from canned foods and beverages on Chinese market. **Food Control**, v. 120, n. July 2020, 2021b.

CAO, W. et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of chicken manure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 22722–22731, 2016.

CAO, Y. et al. Chemosphere Radical chemistry , degradation mechanism and toxicity evolution of BPA in the UV / chlorine and UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> . v. 312, n. November 2022, 2023.

CASERTA, D. et al. The influence of endocrine disruptors in a selected population of infertile women. **Gynecological Endocrinology**, v. 29, n. 5, p. 444–447, 2013.

CASTRITSI-CATHARIOS, J. et al. Toxicity effects of bisphenol A to the nauplii of the brine shrimp *Artemia franciscana*. p. 38–45, 2013.

CHAKINALA, A. G. et al. Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: The effect of chain length. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 74, p. 8–21, 2013.

CHANG, M. S. et al. Subcritical water extraction for the remediation of phthalate ester-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1203–1209, 2011.

CHEN, J. et al. Performance simulation and thermodynamics analysis of

hydrogen production based on supercritical water gasification of coal. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 56, p. 28474–28485, 2021a.

CHEN, J. et al. Process in supercritical water gasification of coal : A review of fundamentals , mechanisms , catalysts and element transformation. v. 237, n. February, 2021b.

CHEN, J. et al. Thermodynamic , environmental analysis and comprehensive evaluation of supercritical water gasification of biomass fermentation residue. v. 361, n. December 2021, 2022a.

CHEN, J. et al. Thermodynamic, environmental analysis and comprehensive evaluation of supercritical water gasification of biomass fermentation residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 361, n. May, 2022b.

CHEN, N. et al. Effects of clay minerals on diethyl phthalate degradation in Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 165, p. 52–58, 2016.

CHEN, Q. et al. Leaching of endocrine disrupting chemicals from marine microplastics and mesoplastics under common life stress conditions. **Environment International**, v. 130, n. January, 2019.

CHEN, Y. et al. Hydrogen production by sewage sludge gasi fi cation in supercritical water with high heating rate batch reactor. v. 238, 2022c.

CHEN, Y. et al. Sewage sludge gasi fi cation in supercritical water with fl uidized bed reactor : Reaction and product characteristics. v. 239, 2022d.

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

COCERO, M. J. Supercritical water processes : Future prospects. v. 134, n. November 2017, p. 124–132, 2018.

**CODEGO.** , 2016a.

**CODEGO.** , 2016b.

CONAMA. [s.d.].

CONSELHO NACIOANAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005. [s.d.].

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE; COMANA, 2011. [s.d.].

CORREA, C. R.; KRUSE, A. Supercritical water gasi fi cation of biomass for hydrogen production –. v. 133, n. September 2017, p. 573–590, 2018.

COZIER, M. Business highlights: Collaboration: Bigger and beta. **Biofuels**,

**Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2014.

CZARNY, K.; KRAWCZYK, B.; SZCZUKOCKI, D. Toxic effects of bisphenol A and its analogues on cyanobacteria *Anabaena variabilis* and *Microcystis aeruginosa*. **Chemosphere**, v. 263, 2021.

DA SILVA COSTA, R. et al. Potential risk of BPA and phthalates in commercial water bottles: A minireview. **Journal of Water and Health**, v. 19, n. 3, p. 411–435, 2021.

DE CARVALHO, D. G.; BAPTISTA NETO, J. A. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 128, p. 10–17, 2016.

DING, Z. Y. et al. Catalytic oxidation in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 10, p. 3257–3279, 1996.

DONG, X. et al. Study on Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Oxidation of p-nitrophenol Wastewater. 2015a.

DONG, X. et al. Study on catalytic and non-catalytic supercritical water oxidation of p-nitrophenol wastewater. v. 277, p. 30–39, 2015b.

DU, J. et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by magnetic Mn-MGO for degradation of bisphenol A. v. 320, p. 150–159, 2016.

DUTZI, J.; STOLL, I. K.; BOUKIS, N. Sustainable Chemistry for the Environment Screening of ten different plants in the process of supercritical water gasification. v. 5, n. December 2023, 2024.

EKONOMOU, G. et al. Mortality and Effect on Growth of *Artemia franciscana* Exposed to Two Common Organic Pollutants. 2019.

ELLIOTT, D. C.; NATIONAL, N. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. p. 254–265, 2008.

EPA. [s.d.].

FAN, D. et al. Occurrence, spatial distribution and risk assessment of high concern endocrine-disrupting chemicals in Jiangsu Province, China. **Chemosphere**, v. 285, n. June, 2021.

FAN, X. et al. Bioresource Technology A simple kinetic analysis of syngas during steam hydrogasification of biomass using a novel inverted batch reactor with instant high pressure feeding. v. 200, p. 731–737, 2016.

FANNING, J. C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. v. 199, p. 159–179, 2000.

FERREIRA-PINTO, L. et al. Supercritical water oxidation of lactose. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 5, p. 827–831, 2017.

FRED-AHMADU, O. H. et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 706, 2020.

FREIRE, C. et al. Concentrations of bisphenol A and parabens in socks for infants and young children in Spain and their hormone-like activities. **Environment International**, v. 127, n. March, p. 592–600, 2019.

GADHE, J. B.; GUPTA, R. B. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: Catalysis by in-situ-generated copper nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2374–2381, 2007.

GAO, D. et al. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. **Chemosphere**, v. 95, p. 24–32, 2014.

GAO, D. W.; WEN, Z. D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 986–1001, 2016.

GAO, F.; LI, Y.; XIANG, B. Ecotoxicology and Environmental Safety Degradation of bisphenol A through transition metals activating persulfate process. v. 158, n. April, p. 239–247, 2018.

GAO, K. et al. Oxidative stress responses caused by dimethyl phthalate (DMP) and diethyl phthalate (DEP) in a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, n. February, 2021.

GETAHUN, M. et al. Desalination and Water Treatment. v. 317, n. March, 2024.

GODIYA, C. B.; PARK, B. J. **Removal of bisphenol A from wastewater by physical, chemical and biological remediation techniques. A review.** [s.l.: s.n.]. v. 20

GÖKKAYA, D. S. et al. Supercritical conversion of wastes from wine industry\_ Effects of concentration, temperature and group 1A carbonates. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 176, n. September 2020, p. 105319, 2021.

GONG, M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation during the gasification of sewage sludge in sub- and supercritical water: Effect of reaction parameters and reaction pathways. **Waste Management**, v. 72, p. 287–295,

2018a.

GONG, Y. et al. Partial oxidation of landfill leachate in supercritical water: Optimization by response surface methodology. **Waste Management**, v. 43, p. 343–352, 2015.

GONG, Y. et al. Supercritical water oxidation of Quinazoline: Effects of conversion parameters and reaction mechanism. v. 100, p. 116–125, 2016.

GONG, Y. et al. Supercritical water oxidation of quinazoline: Reaction kinetics and modeling. **Water Research**, v. 110, p. 56–65, 2017.

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

GONZÁLEZ, N. et al. Concentrations of nine bisphenol analogues in food purchased from Catalonia (Spain): Comparison of canned and non-canned foodstuffs. **Food and Chemical Toxicology**, v. 136, n. October 2019, 2020.

GUAN, Q. et al. Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water. v. 88, p. 2612–2616, 2011.

GUAN, Q.; SAVAGE, P. E. Kinetic model for supercritical water gasification of algae. p. 3140–3147, 2012.

GUO, B. et al. A heterogeneous fenton-like system with green iron nanoparticles for the removal of bisphenol A : Performance, kinetics and transformation mechanism. **Journal of Environmental Management**, v. 272, n. February, 2020a.

GUO, S. et al. The Journal of Supercritical Fluids Supercritical water gasification of glycerol : Intermediates and kinetics. v. 78, p. 95–102, 2013.

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

GUO, Y. et al. Partial oxidation of municipal sludge with activated carbon catalyst in supercritical water. v. 180, p. 137–144, 2010b.

GUO, Y. et al. Gasification of two and three-components mixture in supercritical water : Influence of NaOH and initial reactants of acetic acid and phenol. v. 7, p. 0–8, 2011.

GUO, Y. et al. Bisphenol A and polychlorinated biphenyls enhance the cancer stem cell properties of human ovarian cancer cells by activating the WNT

signaling pathway. **Chemosphere**, v. 246, 2020b.

HANTOKO, D. et al. ScienceDirect ScienceDirect Co-gasification of sewage Symposium sludge and lignite coal in supercritical Co-gasification of sewage sludge and lignite coal in supercritical water for H<sub>2</sub> production : a thermodynamic modelling approach water for H<sub>2</sub> product. 2018.

HANTOKO, D. et al. Assessment of sewage sludge gasification in supercritical water for H<sub>2</sub>-rich syngas production. v. 131, p. 63–72, 2019.

HAO, P. P. Determination of bisphenol A in barreled drinking water by a SPE–LC–MS method. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 55, n. 6, p. 697–703, 2020.

HATAKEDA, K. et al. High Pressure Research : An Corrosion on continuous supercritical water oxidation for polychlorinated biphenyls. n. October 2014, p. 37–41, [s.d.].

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

HE, M. et al. Monitoring of phthalates in foodstuffs using gas purge microsyringe extraction coupled with GC-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 879, p. 63–68, 2015.

HENRIKSON, J. T.; CHEN, Z.; SAVAGE, P. E. Inhibition and Acceleration of Phenol Oxidation by Supercritical Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 25, p. 6303–6309, 2003.

HONG, G. T.; SPRITZER, M. H. Supercritical Water Partial Oxidation. **Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405**, v. 1, n. November, p. 1–18, 2002.

HORTON, A. A. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 127–141, 2017.

<https://www.researchandmarkets.com/reports/5775238/global-bisphenol-bpa-market-report-forecast>.

HUANG, R. PING et al. Worldwide human daily intakes of bisphenol A (BPA) estimated from global urinary concentration data (2000–2016) and its risk

analysis. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 143–152, 2017.

HUANG, S. et al. A critical review on human internal exposure of phthalate metabolites and the associated health risks. **Environmental Pollution**, v. 279, 2021.

HWANG, S. et al. Bisphenol A exposure and type 2 diabetes mellitus risk: A meta-analysis 11 Medical and Health Sciences 1117 Public Health and Health Services. **BMC Endocrine Disorders**, v. 18, n. 1, 2018.

ISOBE, A. et al. East Asian seas: A hot spot of pelagic microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 618–623, 2015.

JAVAD, M.; ALMASSI, M.; EBRAHIMI-NIK, M. Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water; evaluation of alkali catalysts for maximum hydrogen production. v. 88, p. 450–458, 2015.

JEYAVANI, J. et al. Toxicity evaluation of polypropylene microplastic on marine microcrustacean *Artemia salina*: An analysis of implications and vulnerability. **Chemosphere**, v. 296, n. January, 2022.

JIANG, G. et al. The Journal of Supercritical Fluids Effect of dissolved precursors on corrosion characteristics of Ni-based alloy Inconel 625, stainless steel 316L and titanium alloy TA2 in acidic and neutral supercritical water: A comparative study. v. 209, n. January, 2024.

JOHNSON, W. et al. Chemosphere Enumeration of the constitutional isomers of environmentally relevant substituted polycyclic aromatic compounds. v. 202, 2018.

JUREWICZ, J. et al. Serum bisphenol A analogues in women diagnosed with the polycystic ovary syndrome – is there an association? **Environmental Pollution**, v. 272, 2021.

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

KANHAI, L. D. K. et al. Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: A potential sink for microplastics. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 145, n. March, p. 137–142, 2019.

KASS, L. et al. Perinatal exposure to xenoestrogens impairs mammary gland differentiation and modifies milk composition in Wistar rats. **Reproductive Toxicology**, v. 33, n. 3, p. 390–400, 2012.

KASTNER, J. et al. Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and “green” plasticizers from poly(vinyl chloride). **Science of the Total Environment**, v. 432, p. 357–364, 2012.

KHADKA, S. et al. Biodegradation Kinetics of Diethyl Phthalate by Three Newly Isolated Strains of Pseudomonas. **Scientific African**, v. 8, 2020.

KHANDELWAL, K. et al. Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Model Compounds of Crude Glycerol from Biodiesel Industries. **Energies**, v. 16, n. 9, 2023.

KHOSHTINAT, M.; SAMRAND, N.; ALI, S. A comparative thermodynamic analysis and experimental studies on hydrogen synthesis by supercritical water gasification of glucose. p. 2267–2288, 2015.

KHOSRAVI, K.; PRICE, G. W. Determination of phthalates in soils and biosolids using accelerated solvent extraction coupled with SPE cleanup and GC-MS quantification. **Microchemical Journal**, v. 121, p. 205–212, 2015.

KIM, S. K. et al. Abundance and characteristics of microplastics in soils with different agricultural practices: Importance of sources with internal origin and environmental fate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. August 2020, 2021.

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

KLADISIOS, P.; SAGIA, A. S. A Review on Supercritical Water Gasification of Biomass. **Bioenergy and Bioresource:Open Access**, v. 3, n. 4, p. 7–10, 2022.

KOBROOB, A. et al. Damaging effects of bisphenol a on the kidney and the protection by melatonin: Emerging evidences from in vivo and in vitro studies. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2018, 2018.

KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 3, p. 189–206, 2000.

KRITZER, P.; DINJUS, E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, n. 3, p. 207–214, 2001.

KUMAR, A.; REDDY, S. N. In Situ Sub- and Supercritical Water Gasification of Nano-Nickel ( Ni<sup>2+</sup> ) Impregnated Biomass for H<sub>2</sub> Production. 2019.

KUMARI, K.; KHARE, A. Integration of Biomarker Approach in Pollution Monitoring Programme of Aquatic Ecosystem. p. 331–354, 2018.

LAGARES, L. M. et al. Exploring BPA alternatives – Environmental levels and toxicity review. v. 189, n. May, 2024.

LALWANI, D. et al. Nationwide distribution and potential risk of bisphenol analogues in Indian waters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 200, n. May, 2020.

LANGOVÁ, R. et al. Analysis of phthalic acid esters in agricultural soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 2, 2020.

LE, T. M. et al. Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 788, 2021.

LEE, C. C. et al. Characteristics of nonylphenol and bisphenol A accumulation by fish and implications for ecological and human health. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 417–425, 2015.

LEE, C. S.; CONRADIE, A. V.; LESTER, E. Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: Process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, n. February, 2021.

LEE, J.; CHAE, K. J. A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. September 2020, 2021.

LENOIR, A. et al. Phthalate pollution in an Amazonian rainforest. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 16865–16872, 2016.

LI, J. et al. Supercritical water oxidation and process enhancement of nitrogen-containing organics and ammonia. **Water Research**, v. 185, n. x, 2020a.

LI, J. et al. Supercritical water oxidation of semi-coke wastewater: Effects of operating parameters, reaction mechanism and process enhancement. **Science of the Total Environment**, v. 710, 2020b.

LI, J. et al. Supercritical water oxidation and process enhancement of nitrogen-containing organics and ammonia. v. 185, n. x, 2020c.

LI, J. et al. Chemical Engineering Research and Design Supercritical water oxidation of glyphosate wastewater. v. 8, p. 122–134, 2021.

LI, L.; CHEN, P.; GLOYNA, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. **AIChE Journal**, v. 37, n. 11, p. 1687–1697, 1991.

LI, R. et al. Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, 2020d.

LI, S. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (M = Cu, Co and Sn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14391–14400, 2011.

LI, X. et al. An integration recycling process for cascade utilization of waste engine oil by distillation and microwave-assisted pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. x, 2020e.

LI, Y. et al. Supercritical water oxidation for the treatment and utilization of organic wastes: Factor effects, reaction enhancement, and novel process. **Environmental Research**, v. 251, n. February, 2024.

LINDBLAD, C. et al. polymer were observed Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater. 2021.

LIU, H. et al. Effects of phthalate esters (Paes) on cell viability and nrf2 hepg2 and 3d-qsar studies. **Toxics**, v. 9, n. 6, 2021.

LIU, J. et al. Conversion of kitchen waste effluent to H<sub>2</sub>-rich syngas via supercritical water gasification: Parameters, process optimization and Ni/Cu steam reforming reaction. Moreover. **Fuel**, v. 314, n. October 2021, 2022.

LIU, Y. et al. Assessing the potential risk and relationship between microplastics and phthalates in surface seawater of a heavily human-impacted metropolitan bay in northern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 204, n. July, 2020.

LIU, Z. Q. et al. Catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution using graphite supported zinc oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 200, n. September 2017, p. 51–58, 2018.

LOZANO, Y. M.; RILLIG, M. C. Effects of Microplastic Fibers and Drought on Plant Communities. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 10, p. 6166–6173, 2020.

LU, J. et al. Adsorptive Removal of Bisphenol A Using N-Doped Biochar Made of *Ulva prolifera*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 9, p. 1–9, 2017.

LU, Y. et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of

biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency. v. 7, p. 1–9, 2011.

MA, W. et al. Overview of enhancing biological treatment of coal chemical wastewater: New strategies and future directions. v. 135, p. 506–520, 2024.

MACRÌ, D. et al. Supercritical water gasification of biomass and agro-food residues: Energy assessment from modelling approach. v. 150, p. 624–636, 2020.

MATO, F. A. et al. Analysis of the energy flow in a municipal wastewater treatment plant based on a supercritical water oxidation reactor coupled to a gas turbine. **Processes**, v. 9, n. 7, 2021.

MATSUMURA, Y. et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. v. 29, p. 269–292, 2005.

MEYER, J. C.; MARRONE, P. A.; TESTER, J. W. Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water. **AIChE Journal**, v. 41, n. 9, p. 2108–2121, 1995.

MIRZAEI, S. A. et al. Enhanced degradation of Bisphenol A from high saline polycarbonate plant wastewater using wet air oxidation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 120, p. 321–330, 2018.

MITTON, D. B. et al. Corrosion Behavior of Nickel-Based Alloys in Supercritical Water Oxidation Systems. p. 4689–4696, 2000.

MOUSSAVI, G.; ABBASZADEH HADDAD, F. Bacterial peroxidase-mediated enhanced biodegradation and mineralization of bisphenol A in a batch bioreactor. **Chemosphere**, v. 222, p. 549–555, 2019.

MU, J. et al. Efficient catalytic ozonation of bisphenol A by three-dimensional mesoporous CeO<sub>x</sub>-loaded SBA-16. **Chemosphere**, v. 278, 2021.

MUKHOPADHYAY, M.; CHAKRABORTY, P. Plasticizers and bisphenol A: Emerging organic pollutants along the lower stretch of River Ganga, north-east coast of the Bay of Bengal. **Environmental Pollution**, v. 276, 2021.

MYLAPILLI, S. V. P.; REDDY, S. N. Journal of Environmental Chemical Engineering Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. v. 7, n. February, p. 1–9, 2019.

NADJIBA, B.; NAWEL, O.; ABDESSLAM HASSEN, M. Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12926–12932, 2017.

NADJIBA, B.; NAWEL, O.; HASSEN, M. A. ScienceDirect Modeling and

optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water. v. 2, p. 0–6, 2017.

NANDA, S. et al. Catalytic subcritical and supercritical water gasification as a resource recovery approach from waste tires for hydrogen-rich syngas production. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 154, 2019a.

NANDA, S. et al. The Journal of Supercritical Fluids Catalytic subcritical and supercritical water gasification as a resource recovery approach from waste tires for hydrogen-rich syngas production. v. 154, 2019b.

NANDA, S. et al. Hydrothermal catalytic processing of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production. v. 195, p. 935–945, 2019c.

NANOCATALYST, N. et al. Supercritical Water Gasification of Coconut Shell Impregnated Process Evaluation. 2023.

NGUYEN, T. B.; HUANG, C. P.; DOONG, R. AN. Photocatalytic degradation of bisphenol A over a  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  nanocomposite under visible light. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 745–756, 2019.

OGUZIE, K. L. et al. Oxidative degradation of Bisphenol A in aqueous solution using cobalt ion-activated peroxymonosulfate. v. 313, 2020.

OHORE, O. E.; SONGHE, Z. Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review. **Scientific African**, v. 5, 2019a.

OHORE, O. E.; SONGHE, Z. Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review. **Scientific African**, v. 5, 2019b.

OKOLIE, J. A. et al. A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. v. 119, n. November 2019, 2020.

ORGANIC, T.; ANALYZER, C. TOC-L Global Standard for TOC Analyzers. [s.d.].

ORTIZ, F. J. G. et al. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. v. 56, p. 193–206, 2013.

OSADA, M. et al. Water Density Effect on Lignin Gasification over Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water. n. 29, p. 1325–1330, 2006.

OTERO, P. et al. Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**

**B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 997, p. 229–235, 2015.

PALUSELLI, A. et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. **Progress in Oceanography**, v. 163, p. 221–231, 2018.

PANICHKITTIKUL, N. et al. Improvement of biohydrogen production from biomass using supercritical water gasification and CaO adsorption. **Fuel**, v. 361, n. October 2023, 2024a.

PANICHKITTIKUL, N. et al. Improvement of biohydrogen production from biomass using supercritical water gasification and CaO adsorption. v. 361, n. October 2023, 2024b.

PARK, T. J. et al. Catalytic supercritical water oxidation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 26, n. 3, p. 201–213, 2003.

PELCH, K. et al. A scoping review of the health and toxicological activity of bisphenol A (BPA) structural analogues and functional alternatives. **Toxicology**, v. 424, n. May, p. 152235, 2019.

PENG, X. et al. Degradation of TBBPA and BPA from aqueous solution using organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron. v. 309, p. 717–724, 2017.

PENG, X.; FENG, L.; LI, X. Pathway of diethyl phthalate photolysis in seawater determined by gas chromatography-mass spectrometry and compound-specific isotope analysis. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 220–226, 2013.

PETERSON, A. A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy and Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 32–65, 2008.

PHAN, H. N. Q.; LEU, H.; NGUYEN, V. N. D. Journal of Water Process Engineering Enhancing pharmaceutical wastewater treatment: Ozone-assisted electrooxidation and precision optimization via response surface methodology. v. 58, n. January, 2024.

PISHARODY, L. et al. Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective treatment by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 287, n. September 2021, 2022.

Plastic Europe 2020. [s.d.].

POTAKIS, N. et al. Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 125–132, 2017.

PRATA, J. C. et al. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020.

PROSHAD, R. et al. Toxic effects of plastic on human health and environment: A consequences of health risk assessment in Bangladesh. **International Journal of Health**, v. 6, n. 1, p. 1, 2017.

QIAN, L. et al. Treatment of Municipal Sewage Sludge in Supercritical Water: a Review Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water : A review. n. November, 2015.

QIAN, L. et al. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water : A review. v. 89, p. 118–131, 2016.

QIAN, Y. et al. Occurrence and removal of bisphenol analogues in wastewater treatment plants and activated sludge bioreactor. **Science of the Total Environment**, v. 758, p. 1–11, 2021.

QIAO, Z. et al. PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **AIChE Journal**, v. 59, n. 4, p. 215–228, 2012.

QIU, Y. et al. Supercritical Water Gasification of Oily Sludge and Its Life Cycle Assessment. **BioResources**, v. 19, n. 2, p. 2327–2341, 2024.

RADWAN, M. et al. Urinary Bisphenol A Levels and Male Fertility. **American Journal of Men's Health**, v. 12, n. 6, p. 2144–2151, 2018.

RAFIZAN, A. et al. The Journal of Supercritical Fluids Oxidative cracking of three to five-member ring polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical and supercritical water. v. 167, 2021.

RAHIMOV, M.; AKGÜN, M. Treatment of metal cutting fluid wastewater over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in supercritical water medium. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. December 2021, 2022.

RAJABI, S. et al. Artemia salina as a model organism in toxicity assessment of nanoparticles. **DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1–6, 2015.

RAMPRAKASH, B. et al. Current strategies and future perspectives in biological hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 168, n. December 2021, 2022.

RANI, M.; RACHNA; SHANKER, U. Efficient photocatalytic degradation of

Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, n. 203, 2020.

REDDY, J. et al. Effective removal of bisphenol A ( BPA ) from water using a goethite / activated carbon composite. v. 3, p. 87–96, 2016.

REDDY, S. N. et al. ScienceDirect Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. v. 9, 2014.

REN, C. et al. Thermodynamic analysis and optimization of auto-thermal supercritical water gasification polygeneration system of pig manure. v. 427, n. August 2021, 2022a.

REN, C. et al. Experimental investigation on supercritical water partial oxidation of ethanol : Explore the way to complete gasification of ethanol. v. 307, n. August 2021, 2022b.

REN, M. et al. Characteristics of methanol hydrothermal combustion: Detailed chemical kinetics coupled with simple flow modeling study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 18, p. 5469–5478, 2017.

REN, M. et al. Supercritical water oxidation of quinoline with moderate preheat temperature and initial concentration. **Fuel**, v. 236, n. March 2018, p. 1408–1414, 2019.

RESENDE, F. L. P.; SAVAGE, P. E. Kinetic Model for Noncatalytic Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin. v. 56, n. 9, 2010a.

RESENDE, F. L. P.; SAVAGE, P. E. Effect of Metals on Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin. p. 2694–2700, 2010b.

RESENDE, F. L. P.; SAVAGE, P. E. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin. **AIChE Journal**, v. 56, n. 9, p. 2412–2420, 2010c.

RIBEIRO, E.; LADEIRA, C.; VIEGAS, S. Occupational exposure to Bisphenol A (BPA): A reality that still needs to be unveiled. **Toxics**, v. 5, n. 3, p. 1–16, 2017.

RIBEIRO, T. S. S. et al. Treatment of hormones in wastewater from the pharmaceutical industry by continuous flow supercritical water technology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021.

ROCHESTER, J. R.; BOLDEN, A. L. Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes. **Environmental Health Perspectives**, v. 123, n. 7, p. 643–650, 2015.

ROYER, S. J. et al. Production of methane and ethylene from plastic in the

environment. **PLoS ONE**, v. 13, n. 8, p. 1–13, 2018.

SANCHEZ-HERNANDEZ, A. M. et al. Effect of pressure on the gasification of dodecane with steam and supercritical water and consequences for H<sub>2</sub> production. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 4, p. 1671–1681, 2018.

SANCHEZ-HERNANDEZ, A. M. et al. lube oils. v. 174, n. April, 2021.

SÁNCHEZ-MONTES, I. et al. Comparison of UVC-based advanced oxidation processes in the mineralization of bisphenol A: Identification of oxidation by products and toxicity evaluation. v. 386, n. October 2019, 2020.

SANTOS, F. S. et al. Acute toxicity of Bisphenol A ( BPA ) to tropical marine and estuarine species from different trophic groups \*. v. 268, 2021.

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

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

SATHASIVAM, M. et al. Industrial Waste Water Treatment Using Advanced Oxidation Process – A Review. n. June, 2021.

SAVAGE, P. E. et al. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 12, n. 2, p. 141–153, 1998.

SCANDELAI, A. P. J. et al. Intensification of supercritical water oxidation (ScWO) by ion exchange with zeolite for the reuse of landfill leachates. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 259–267, 2021.

SCHANZENBÄCHER, J.; TAYLOR, J. D.; TESTER, J. W. Ethanol oxidation and hydrolysis rates in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, n. 2, p. 139–147, 2002.

SCHMIDT, N. et al. Occurrence of organic plastic additives in surface waters of the Rhône River (France). **Environmental Pollution**, v. 257, 2020.

SELVI GÖKKAYA, D. et al. Supercritical water gasification of phenol as a model for plant biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11133–11139, 2015.

SERRA, H. et al. Evidence for bisphenol b endocrine properties: Scientific and regulatory perspectives. **Environmental Health Perspectives**, v. 127, n. 10, p. 1–14, 2019.

SHAIDA, M. A.; DUTTA, R. K.; SEN, A. K. Removal of diethyl phthalate via

adsorption on mineral rich waste coal modified with chitosan. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 271–282, 2018.

SHAN, Y. Q. et al. Supercritical water gasification of waste water produced from hydrothermal liquefaction of microalgae over Ru catalyst for production of H<sub>2</sub> rich gas fuel. **Fuel**, v. 292, n. February, 2021.

SHAYAN, E.; ZARE, V.; MIRZAEI, I. Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents. v. 159, n. August 2017, p. 30–41, 2018.

SHEN, Y. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, n. August 2019, 2020.

SHINOHARA, N.; UCHINO, K. Diethylhexyl phthalate (DEHP) emission to indoor air and transfer to house dust from a PVC sheet. **Science of the Total Environment**, v. 711, 2020.

SILVA-NETO, H. A. et al. Preliminary assessment of toxicity of aerosol samples from central-west Brazil using *Artemia* spp. bioassays. **Chemosphere**, v. 336, n. November 2022, 2023.

SINGH, S. Partial Oxidation of n -Pentane over Vanadium Phosphorus Oxide supported on Hydroxyapatites. p. 1–8, 2016.

SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. Treatment of dyehouse waste-water by supercritical water oxidation: A case study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 5, p. 640–647, 2010.

SÖĞÜT, O. Ö.; KIPÇAK, E.; AKGÜN, M. Treatment of whey wastewater by supercritical water oxidation. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 5, p. 908–916, 2011.

SOHN, J. et al. Alteration of sex hormone levels and steroidogenic pathway by several low molecular weight phthalates and their metabolites in male zebrafish (*Danio rerio*) and/or human adrenal cell (H295R) line. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 45–54, 2016.

SOUZA, G. B. M. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Treatment of hormones in wastewater from the pharmaceutical industry by continuous flow supercritical water technology. v. 9, n. June, 2021.

STAVBAR, S. et al. The Journal of Supercritical Fluids Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin. v. 128,

n. March, p. 73–78, 2017.

STUTZENSTEIN, P. et al. Wet oxidation of process water from hydrothermal carbonization of biomass with nitrate as oxidant. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, n. October 2017, p. 1–6, 2018a.

STUTZENSTEIN, P. et al. Wet oxidation of process water from hydrothermal carbonization of biomass with nitrate as oxidant. v. 339, n. October 2017, p. 1–6, 2018b.

SU, H.; YAN, M.; WANG, S. Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, n. April 2021, 2022.

SU, Y. et al. ScienceDirect Interaction between sewage sludge components lignin ( phenol ) and proteins ( alanine ) in supercritical water gasification. v. 0, n. 1, 2015.

SUMAN, T. Y. et al. Acute and chronic effects of polystyrene microplastics on brine shrimp: First evidence highlighting the molecular mechanism through transcriptome analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. June, 2020.

SUN, X. et al. Determination of nine bisphenols in sewage and sludge using dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1552, p. 10–16, 2018.

SUPERCritical, S.; GASIFICATION, W. Thermodynamic Model for Hydrogen Production from Rice Straw Supercritical Water Gasification. 2024.

SVANSTRÖM, M. et al. Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 41, n. 4, p. 321–338, 2004.

TANG, Y. et al. A review: Research progress on microplastic pollutants in aquatic environments. **Science of the Total Environment**, v. 766, 2021.

TENG, C. et al. Characterization and treatment of landfill leachate: A review. **Water Research**, v. 203, n. March, 2021.

THOENE, M. et al. The state of bisphenol research in the lesser developed countries of the EU: A mini-review. **Toxicology Research**, v. 7, n. 3, p. 371–380, 2018.

TIAN, Y. H. et al. Lactational and postnatal exposure to polychlorinated

biphenyls induces sex-specific anxiolytic behavior and cognitive deficit in mice offspring. **Synapse**, v. 65, n. 10, p. 1032–1041, 2011.

TONER, F. et al. In vitro percutaneous absorption and metabolism of Bisphenol A (BPA) through fresh human skin. **Toxicology in Vitro**, v. 47, n. July 2017, p. 147–155, 2018.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TUAN TRAN, H. et al. Phthalates in the environment: characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 344, n. September 2021, 2022.

VELÁZQUEZ-GÓMEZ, M.; HURTADO-FERNÁNDEZ, E.; LACORTE, S. Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 1354–1370, 2019.

VIANA, A. M. E.; BETTENCOURT, R. J. N.; CAMÕES, M. F. G. F. C. Analytica Chimica Acta Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters. v. 699, p. 161–169, 2011.

VOGEL, F. et al. Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 3, p. 249–286, 2005.

WALDNER, M. H.; KRUMEICH, F. Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass Selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance. v. 43, p. 91–105, 2007.

WANG, C. et al. The Journal of Supercritical Fluids Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ni catalysts on hydrogen production and PAHs inhibition from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge. v. 130, n. August, p. 183–188, 2017a.

WANG, C. et al. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ni catalysts on hydrogen production and PAHs inhibition from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 130, n. August, p. 183–188, 2017b.

WANG, C. et al. Chemosphere Hydrothermal treatment of petrochemical sludge in subcritical and supercritical water : Oil phase degradation and syngas production. v. 278, 2021a.

WANG, C. et al. Supercritical water gasification of wheat straw : Composition

of reaction products and kinetic study. v. 227, 2021b.

WANG, C. et al. Supercritical water gasification of wheat straw: Composition of reaction products and kinetic study. **Energy**, v. 227, 2021c.

WANG, C.; ZHAO, J.; XING, B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, n. October 2020, 2021.

WANG, H.; LIANG, H.; GAO, D. W. Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in agricultural soils of the Sanjiang Plain, northeast China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19723–19732, 2017.

WANG, I. J.; CHEN, C. Y.; BORNEHAG, C. G. Bisphenol A exposure may increase the risk of development of atopic disorders in children. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 219, n. 3, p. 311–316, 2016.

WANG, L. et al. Widespread Occurrence of Bisphenol A in Daily Clothes and Its High Exposure Risk in Humans. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 7095–7102, 2019a.

WANG, T. et al. Urinary bisphenol A (BPA) concentration associates with obesity and insulin resistance. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, v. 97, n. 2, p. 223–227, 2012.

WANG, Y. et al. ScienceDirect Hydrogen production by partial oxidation gasification of a phenol , naphthalene , and acetic acid mixture in supercritical water. v. 1, p. 0–8, 2015.

WANG, Y. et al. Partial oxidation kinetics of the mixture of acetic acid, phenol and naphthalene in supercritical water for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19843–19850, 2017c.

WANG, Y. et al. ScienceDirect Effects of temperature on corrosion performances of TiO<sub>2</sub> / SS316L in supercritical water for hydrogen production. v. 4, p. 5–11, 2019b.

WANG, Y. et al. International Journal of Hydrogen Energy Catalytic supercritical water gasification of oily sludge with the FeOOH / AC for hydrogen production. n. September 2023, 2024.

WDOWCZYK, A.; SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, A. Comparison of Landfill Leachate Properties by LPI and Phytotoxicity-A Case Study. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, n. June, p. 1–14, 2021.

WEBER, B. et al. Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for

refractory organics in wastewaters from the wood processing industry. v. 161, p. 137–143, 2015.

WEI, J. et al. Energy, exergy and economic(3E) analyses of a CO<sub>2</sub> near-zero-emission power generation system with integrated supercritical water gasification of coal and SOFC. **Energy**, v. 301, n. x, 2024.

WEI, L. et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in agricultural soil and vegetables in the Yangtze River Delta of China. **Science of the Total Environment**, v. 726, 2020.

WIDHIASTUTI, F. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Oxidative treatment of bisphenol A in municipal wastewater reverse osmosis concentrate using Ferrate ( VI ). v. c, n. January 2021, p. 1–12, 2022.

WU, P. et al. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, n. April, 2019.

XIAO, C. et al. Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. August 2019, 2020a.

XIAO, C. et al. Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. October 2019, p. 121488, 2020b.

XIE, Y. et al. Thermally treated fungal manganese oxides for bisphenol A degradation using sulfate radicals G R A P H I C A L A B S T R A C T. v. 335, n. November 2017, p. 728–736, 2018.

XU, D. et al. Influence of oxidation coefficient on product properties in sewage sludge treatment by supercritical water. v. 8, p. 0–8, 2012.

XU, H. et al. Oxidative stress and immune related gene expression following exposure to di-n-butyl phthalate and diethyl phthalate in zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 93, p. 39–44, 2013a.

XU, Z. R. et al. Direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water . Part 1 : Effects of alkali salts. v. 8, n. 109, p. 1–10, 2013b.

XUE, J.; KANNAN, K. Mass flows and removal of eight bisphenol analogs, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 442–449, 2019.

YAN, M. et al. Valorization of sewage sludge through catalytic sub- and

supercritical water gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 4, p. 1419–1427, 2020.

YAN, Q. et al. The exergy release mechanism and exergy analysis for coal oxidation in supercritical water atmosphere and a power generation system based on the new technology. **Energy Conversion and Management**, v. 129, p. 122–130, 2016.

YANG, B. et al. Nitrogen transformation of 41 organic compounds during SCWO: A study on TN degradation rate, N-containing species distribution and molecular characteristics. v. 140, 2018.

YANG, B. et al. Decomposition of 15 aromatic compounds in supercritical water oxidation. **Chemosphere**, v. 218, p. 384–390, 2019a.

YANG, B. et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Catalytic oxidation of various aromatic compounds in supercritical water: Experimental and DFT study. v. 100, p. 47–55, 2019b.

YANG, Y. et al. Assessment of bisphenol A alternatives in paper products from the Chinese market and their dermal exposure in the general population. **Environmental Pollution**, v. 244, n. 1907, p. 238–246, 2019c.

YE, Q. et al. Promoting the photogeneration of hydrochar reactive oxygen species based on FeAl layered double hydroxide for diethyl phthalate degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, n. January, 2020.

YIN, J. et al. Products distribution and influence of nickel catalyst on glucose hydrothermal decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 7, p. 4642–4650, 2017.

YOSHIDA, Y. et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO<sub>2</sub> emissions between biomass energy conversion technologies — position of supercritical water gasification in biomass technologies. v. 25, p. 257–272, 2003.

YOUNAS, M. et al. An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges. **Fuel**, v. 316, n. December 2021, 2022.

ZHANG, F. et al. Energy consumption and exergy analyses of a supercritical water oxidation system with a transpiring wall reactor. v. 145, p. 82–92, 2017a.

ZHANG, H. et al. Catalytic ozonation of Bisphenol A in aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–MnO<sub>2</sub> magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 245, n. December 2019, 2020a.

ZHANG, H. et al. Chemosphere Occurrence of bisphenol A and its alternatives in paired urine and indoor dust from Chinese university students: Implications for human exposure. **Chemosphere**, v. 247, p. 125987, 2020b.

ZHANG, H.; ZHANG, X.; DING, L. Partial oxidation of phenol in supercritical water with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Hydrogen production and polymer formation. **Science of the Total Environment**, v. 722, 2020.

ZHANG, J. et al. Kinetics study on hydrothermal combustion of methanol in supercritical water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 98, p. 220–230, 2015.

ZHANG, K. et al. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. **Environmental Pollution**, v. 274, 2021a.

ZHANG, S. et al. A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 2, p. 265–282, 2017b.

ZHANG, X. et al. Mechanism of supercritical water gasification of corn stover for hydrogen-rich syngas: Composition of reaction products. v. 288, n. November 2023, 2024.

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, 2019a.

ZHANG, Y. et al. ScienceDirect Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: A review from exergy aspect. v. 4, p. 1–10, 2019b.

ZHANG, Y. et al. Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. **Science of the Total Environment**, v. 771, 2021b.

ZHANG, Y.; LI, J.; YAN, Y. Molecular dynamics study of the migration of Bisphenol A from polycarbonate into food simulants. **Chemical Physics Letters**, v. 741, n. November 2019, p. 137125, 2020.

ZHANG, Z. et al. Bioresource Technology Variation in metals during wet oxidation of sewage sludge. v. 245, n. August, p. 234–241, 2017c.

ZHAO, X. et al. Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, n. March, p. 43–52, 2019.

ZHOU, B. et al. Spatial distribution of phthalate esters and the associated response of enzyme activities and microbial community composition in typical plastic-shed vegetable soils in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 195, n. March, 2020.

ZHOU, L. et al. Size-controlled synthesis of copper nanoparticles in supercritical water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 98, p. 36–43, 2015.

ZOU, D. et al. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 1, p. 177–184, 2013.