Instituto Politécnico de Portalegre

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO VERDE VIA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS – *WASTEWATER-TO-H_2*

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em

Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Vítor Sousa de Oliveira Matos

Orientador: Professor Doutor Paulo Brito

Coorientadora: Doutora Catarina Nobre

Janeiro, 2024

Copyright

"PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO VERDE VIA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS – *WASTEWATER-TO-H_2*"

Copyright ©, Vítor Sousa de Oliveira Matos, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Superior de Portalegre. A ESTG e o IPPortalegre têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Progress is impossible without change, and those who cannot change their minds cannot change anything.”

George Bernard Shaw

Agradecimentos

Agradeço aos meus queridos professores, cuja dedicação e sabedoria foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento académico e pessoal. As orientações e incentivos foram imprescindíveis ao longo desta jornada, em especial ao meu orientador professor Doutor Paulo Brito e coorientadora Doutora Catarina Nobre.

Agradeço também à minha amada família, por seu apoio incondicional, amor e compreensão durante todos os momentos desafiadores deste percurso. Vocês foram e são o meu porto seguro e inspiração para seguir em frente.

A ti, Roberta, minha companheira e razão da minha luta, meu amor e meu alicerce, agradeço por estar sempre ao meu lado, a incentivar, a motivar, partilhar e lutar juntos a superar cada obstáculo. A tua presença tornou tudo mais significativo e especial.

Aos meus amigos de longa data e colegas deste percurso académico que sem dúvida vão estar sempre nos meus pensamentos e coração.

Nenhuma conquista é individual, e reconheço que é através da cooperação e do apoio mútuo que alcançamos os nossos objetivos. Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso desta dissertação e conclusão desta etapa. A jornada foi longa, bem longa, mas a sabedoria partilhada e crescimento pessoal foram inestimáveis.

Obrigado, meu Deus, pois foi nos momentos mais temerosos que me mostraste a luz, o caminho e não posso deixar de manifestar meu profundo reconhecimento pelas bênçãos e oportunidades que tenho recebido ao longo da minha jornada.

Índice

Resumo xi
Abstract xii
1. Introdução 1
1.1. Produção de energia renovável 3
1.2. Produção de hidrogénio como energia limpa 4
1.3. Objetivos do trabalho 5
2. Estado da arte 7
2.1. Tratamento de águas residuais 7
2.1.1. Estação de tratamento de águas residuais domésticas 7
2.1.2. Estações de tratamento de águas residuais industriais 10
2.1.3. Indústria de processamento de carne 11
2.1.4. Indústria de papel e celulose 11
2.1.5. Indústria farmacêutica 12
2.1.6. Indústria petrolífera 12
2.1.7. Perspetivas futuras das ETAR 13
2.2. Produção de hidrogénio 15
2.2.1. Produção hidrogénio a partir de fontes fósseis 16
2.2.2. Produção hidrogénio a partir de fontes renováveis 19
2.2.3. Comparação geral dos métodos de produção hidrogénio 28
2.3. Distribuição e uso de hidrogénio 32
2.4. Hidrogénio verde e águas residuais 34
3. Materiais e métodos 37
3.1. Amostra de águas residuais 37
3.2. Caracterização da amostra 38
3.3. Determinação de produção de H_2 39
3.4. Ensaios de eletrólise 39
3.4.1. Fonte de tensão 42
3.4.2. Elétrodos 43
4. Resultados e discussão 46
4.1. Caracterização da amostra de água residual 46
4.2. Ensaios de eletrólise 46

4.3. Produção de hidrogénio e oxigénio 49
4.4. Determinação do potencial de oxidação-redução (POR) das amostras 51
5. Avaliação económica 53
5.1. Pressupostos 53
5.2. Investimento 54
5.2.1. Central elétrica solar e eólica 54
5.2.2. Elétrodo de grafite 54
5.2.3. Elétrodo de aço inoxidável 55
5.2.4. Célula eletrolítica, estrutura e equipamentos de apoio 56
5.3. Custos de operação 57
5.4. Receitas 57
5.5. Balanço económico 57
6. Conclusões e perspetives futuras 60
Referências bibliográficas 63
Anexo I - Consumo energético/consumo amostra 71
Anexo II – Caracterização amostras 72

Índice de figuras

Figura 1. Consumo global direto de energia primária. 1
Figura 2. Mudança de temperatura na superfície global 2
Figura 3. Evolução da produção elétrica em Portugal Continental 4
Figura 4: Esquema geral típico de ETAR 8
Figura 5. Métodos de produção hidrogénio 15
Figura 6. Diagrama do processo de reforma metano a vapor 17
Figura 7. Diagrama do processo de oxidação parcial 18
Figura 8. Diagrama do processo de reformação autotérmica de metano 18
Figura 9. Diagrama do processo pirólise hidrocarbonetos 19
Figura 10. Diagrama do processo pirólise biomassa 20
Figura 11. Diagrama do processo gaseificação biomassa 21
Figura 12. Diagrama do processo de bio-fotólise 22
Figura 13. Diagrama do processo fermentação escura 22
Figura 14. Diagrama do processo de foto-fermentação 23
Figura 15. Diagrama do processo sequencial de fermentação escura e foto-fermentação 24
Figura 16. Diagrama do processo de eletrólise 24
Figura 17. Diagrama do processo termoquímico de separação de água com base solar 27
Figura 18. Diagrama do processo foto-eletrólise 28
Figura 19. Custo produção atual e previsão do hidrogénio 32
Figura 20. Custo de transporte de hidrogénio (2019) 33
Figura 21. Ilustração das aplicações presentes e futuras do hidrogénio 34
Figura 22. Rotas para conversão de águas residuais em hidrogénio 35
Figura 23. Amostra da água residual da ETAR de Castelo Branco. 37
Figura 24: Fluxograma dos ensaios realizados com as diferentes amostras. 42
Figura 25: Fonte tensão de corrente contínua. 43
Figura 26. Elétrodos aplicados nas experiências laboratoriais: (a) Aço inox A2; (b) Haste grafite lápis. 44
Figura 27. Bancada unidade experimental com a célula eletrolítica conectada à fonte de tensão de corrente contínua. 45
Figura 28: Faixas POR das águas residuais 51
Figura 29: Potencial de oxidação-redução para os ensaios de ARET – Inox ||EGL e ARET NaCl - Inox ||EGL 52
Figura 30: Cálculos realizados com a ferramenta disponível do site do IAPMEI. 58

Índice de tabelas

Tabela 1: Composição típica de águas residuais 8
Tabela 2: Processos comuns de tratamento em águas residuais consoante o poluente alvo. 9
Tabela 3: Composição típica de águas residuais industriais 10
Tabela 4: Classificação do hidrogénio 15
Tabela 5. Taxa de síntese de hidrogénio e volume do bio-reator necessários para 5 kW C.C. PEM 23
Tabela 6. Vantagens e desvantagens das tecnologias típicas de eletrólise da água 25
Tabela 7. Características técnicas das tecnologias típicas de eletrólise da água 25
Tabela 8: Vantagens e desvantagens dos processos de produção de hidrogénio. 28
Tabela 9: Resumo dos diferentes processos de produção de hidrogénio. 30
Tabela 10: Metodologias e equipamentos utilizados na caracterização das amostras em estudo. 38
Tabela 11:Desenho experimental dos ensaios realizados. 40
Tabela 12: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de eletrólise. 42
Tabela 13: Caracterizações físico-químicas para as amostras antes do processo de eletrólise. .. 46
Tabela 14: Condições dos processos de eletrólise. 46
Tabela 15: Caracterização físico-química dos ensaios realizados com AD e adição dos eletrólitos de NaCl e KOH. 47
Tabela 16: Caracterização físico-química para os ensaios realizados com ARET com e sem adição de eletrólitos de NaCl e KOH. 47
Tabela 17. Razão entre consumo de energia com o eletrólito consumido. 49
Tabela 18. Produção de H_2 e O_2 calculados em base da experiência prática. 50
Tabela 19. Custos da instalação da central, célula eletrolítica, estrutura de apoio e logística. ... 56
Tabela 20. Parâmetros económicos avaliação financeira da unidade de eletrólise. 57

Lista de abreviaturas

AD – Água Destilada

AEM – Eletrólise Membrana de Troca Iónica

ARET – Água Residual de Estação de Tratamento

CAC – Captura e Armazenamento de CO_2

CapEx – *Capital Expenditures*

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

CFO – *Cash Flow Operational*

CFQ – Célula Foto-Eletroquímica

CFQM – Célula Foto-Eletroquímica Microbiana

COP – Compostos Orgânicos Persistentes

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigénio

EA – Eletrólise Alcalina

EGL – Elétrodo Grafite Lápis

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FER – Fontes de Energia Renovável

GEE – Gases com Efeito de Estufa

I&D – Investigação e Desenvolvimento

IAPMEI - Agência para a Competitividade e Inovação, I.P.

LOTH – Líquido Orgânico Transportador de Hidrogénio

MCFC – Célula Combustível Carbonato Fundido

OMS – Organização Mundial de Saúde

OPC – Oxidação Parcial de Carvão

PAA – Ácido Peracético

PEM – Eletrólise Membrana de Troca de Protões

PEMFC – Célula Combustível Membrana Troca de Protões

POA – Processo de Oxidação Avançado

POR – Potencial de Oxidação-Redução

PTN – Condições de Temperatura e Pressão Normais

RAM – Reformação Autotérmica Metano

REN – Redes Energéticas Nacionais

RMV – Reforma Metano Vapor

SD – Sólidos Dissolvidos

SOE – Eletrólise Óxido Sóido

SOFC – Célula Combustível Óxido Sólido

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TGA – Análise Termogravimétruca

TIR – Taxa Interna de Rentabilidade

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

US – Ultrassom

UV – Ultra-Violeta

VAL – Valor Atual Líquido

WGS – *Water Gas Shift*

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a eletrólise como forma de tratar a água residual duma estação de tratamento e produção de H_2 e O_2 para suporte económico deste serviço. Os ensaios foram executados recorrendo à eletrólise da água residual da estação de tratamento (ARET), alguns testes sem e outros com adição de eletrólitos e combinações de elétrodos, realizando uma comparação destas condições com a água destilada (AD) para perceber o potencial de tratamento das águas e produção de gases. A ARET foi caracterizada quanto à carência química de oxigénio, sólidos totais e dissolvidos, condutividade, pH e análise termogravimétrica. Foi possível observar que o efluente possui uma alta carga orgânica e quantidade de sólidos totais.

Os ensaios de eletrólise foram realizados sem e com a adição de NaCl, para simular a água do mar, e KOH, por ser comercialmente utilizado em eletrolisadores. Para realizar as experiências, selecionaram-se elétrodos de diferentes materiais: grafite (EG) e aço inoxidável A2 (Inox). As combinações de elétrodos (cátodo||ânodo) foram grafite||grafite, inox||grafite e inox||inox. A escolha destes materiais baseou-se em critérios de relevância prática e diversificação de propriedades eletroquímicas. Foi possível observar que o processo de eletrólise com os eletrólitos adicionais embora se produza mais gás H_2 e O_2 não foi obtido melhoria a nível de tratamento/purificação da água e os ensaios com inox||inox para a ARET + NaCl não foi possível devido à alta corrosão no ânodo. Os ensaios com inox||grafite em ARET apresentaram os melhores resultados de redução de CQO e ST, 52,4 % e 80 %, respetivamente, sendo considerada a melhor opção para o tratamento e simultaneamente no aproveitamento produção de gases.

Foi realizada a avaliação económica para a condição mínima de retorno do investimento em 10 anos e concluído que o processo é viável, possuindo um tempo de retorno de 9,3 anos sem capital financiado alheio, com um CapEx de 1.974.225 € e TIR 3.29 %.

Abstract

In this study, electrolysis was investigated as a means of treating wastewater from a treatment and production station, generating H_2 and O_2 for economic support of this service. The experiments were conducted by performing electrolysis on the wastewater from the treatment station (ARET), with some tests conducted without electrolytes and others with their addition, along with variations in electrode combinations. A comparison was made between these conditions and distilled water (AD) to understand the treatment potential of the water and the production of gases. The ARET was characterized in terms of chemical oxygen demand, total and dissolved solids, conductivity, pH, and thermogravimetric analysis. It was observed that the effluent exhibited a high organic load and a significant quantity of total solids.

Electrolysis experiments were carried out both without and with the addition of NaCl, simulating seawater conditions, and KOH, commonly used in electrolyzers. For the experiments, electrodes of different materials were selected: graphite (EG) and stainless steel A2 (Inox). The electrode combinations (cathode||anode) were graphite||graphite, inox||graphite, and inox||inox. The choice of these materials was based on practical relevance and diversification of electrochemical properties. It was found that the electrolysis process with additional electrolytes resulted in increased H_2 and O_2 gas production but did not yield significant improvements in water treatment/purification. Experiments using inox||inox for ARET + NaCl were not feasible due to severe anode corrosion. The inox||graphite tests in ARET exhibited the best results in terms of COD and TSS reduction, with values of 52.4% and 80%, respectively, making it the preferred option for both treatment and gas production.

An economic assessment was conducted for a minimum investment return period of 10 years, concluding that the process is feasible. The payback period is 9.3 years without external funding, with a CapEx of €1,974,225 and a TIR of 3.29%.

1. Introdução

Os aumentos das necessidades energéticas são impulsionados pelo crescimento da população, pelo padrão de vida e também pelo desenvolvimento das indústrias e dos países [1], sendo previsto um aumento de energia em 50% para 2030 em relação a 2016 [2]. Atualmente mais de 95% das necessidades energéticas são provenientes da utilização de combustíveis fósseis [3] (Figura 1). O esgotamento dos recursos naturais, renováveis e não renováveis, é uma das principais causas do aquecimento global, e deve-se sobretudo à rápida e significativa expansão económica da sociedade. Em 2007, a extração de recursos naturais aumentou de 7 mil milhões de toneladas para 16 mil milhões de toneladas. Com relação à produção de biomassa, houve um aumento de 10 mil milhões para 25 mil milhões de toneladas métricas, enquanto os recursos minerais expandiram-se quase seis vezes no mesmo período [4].

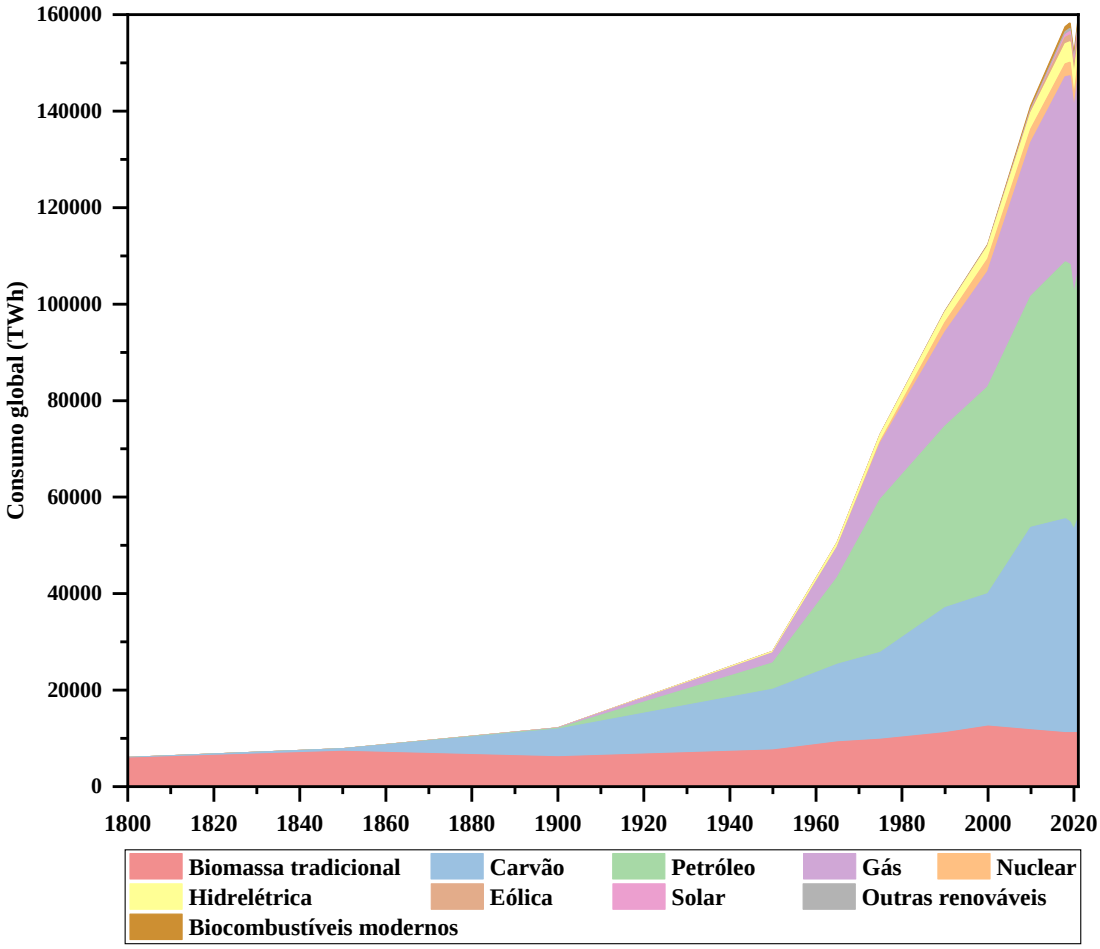

Figura 1. Consumo global direto de energia primária (adaptado de [5]).

Neste mesmo período, como forma de mitigar os impactos ambientais, incentivou-se a utilização da bioenergia para reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE). Em vigor desde 2005, estimava-se uma redução das emissões em 41 países, incluindo os da União Europeia,

de 5,2% dos níveis de 1990, sendo considerado assim o período de compromisso correspondente aos anos de 2008-2012. As emissões de dióxido de carbono (CO_2) são as maiores responsáveis pelas mudanças climáticas, contribuindo para um aumento de 58.8% dos GEE [6]. Nos últimos anos, é notório o aumento das emissões de GEE e estas emissões foram identificadas como uma grande ameaça ao ambiente e à saúde humana. Os países desenvolvidos e os países em via de desenvolvimento, demonstraram sucesso na recuperação de energia a partir de resíduos e com a utilização de tecnologias de conversão [7].

O acordo de Paris de 2016, limita as emissões dos gases, ainda mais se comparados com o protocolo de Bali, e os Estados Membros aceitaram esta declaração como forma de atingir os objetivos. Sendo esta considerada a etapa final do processo e comprova o quão os países estão dedicados ao combate do aquecimento global e das mudanças climáticas [8]. Este acordo foi adotado por 196 partes, e indica que o aumento médio global da temperatura deve estar abaixo dos 2 ºC e sempre com o objetivo de limitar o aumento da temperatura a 1,5 ºC [9]. A Figura 2 mostra o estado atual da mudança de temperaturas devido às atividades antropogénicas.

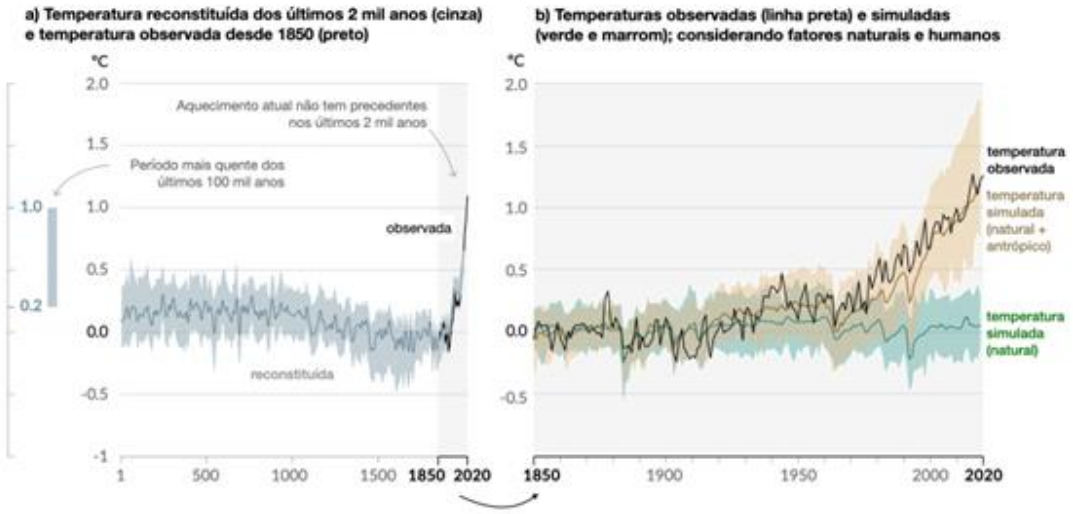

Figura 2. Mudança de temperatura na superfície global [10].

Para se alcançar os objetivos propostos, é necessário introduzir fontes de energia alternativas, tornando assim o sistema de energia sustentável [11]. A Agência Internacional de Energia Renovável propôs o Cenário de Energia Planeada, onde está previsto que a participação de energia renováveis no cenário energético aumentem em 17% até 2030 e em até 25% para o ano de 2050. Já com relação ao Cenário da Energia Transformadora, há uma necessidade de se aumentar as energias renováveis em 28% para 2030 e de 66% para 2050 [12]. Energias como a eólica e a solar, estão dependentes das condições meteorológicas específicas e variam de acordo com o local onde estão instaladas, limitando assim a sua utilização [13].

O contínuo aumento do consumo global de energia, mas também das emissões de GEE e da poluição do ar e das águas, faz com que se seja necessário desenvolver e introduzir novas alternativas aos combustíveis fósseis. Além disso, o crescimento das emissões de GEE e a dependência de fontes de energia fósseis são fortes razões para a transição as novas alternativas e para encorajar as indústrias a investir em diferentes tecnologias, dado que existe uma relação direta entre as emissões dos gases de efeito estufa e a quantidade de energia renovável e não renovável extraída de recursos naturais [14,15].

O foco na produção de energia a partir de resíduos tornou-se inevitável devido aos seus benefícios na redução de grande quantidade de resíduos no ambiente. Uma atenção crescente para a recuperação de energia das águas residuais e o tratamento simultâneo é rapidamente crescente na área de investigação de tratamento de águas residuais [16]. Os sistemas de água e energia são inseparáveis, interdependentes e cruciais para a produtividade económica e o desenvolvimento sustentável [17]. A quantidade de águas residuais produzidas por áreas urbanas e industriais varia muito de país para país e depende de diversos fatores, como o tamanho da população, o nível de industrialização e a eficiência dos sistemas de tratamento de água.

No entanto, estima-se que a produção global de águas residuais seja de cerca de 380 mil milhões de metros cúbicos por ano. A totalidade de águas residuais tratadas em todo o mundo é muito baixa. De acordo com a UNESCO e a OMS, apenas cerca de 20% das águas residuais geradas nas áreas urbanas e industriais são tratadas antes de serem descartadas no meio ambiente [16,17]. O restante é despejado diretamente em rios, lagos e oceanos, causando sérios problemas ambientais e de saúde pública. A falta de tratamento adequado de águas residuais é uma das principais causas de poluição da água em todo o mundo.

1.1. Produção de energia renovável

A partir do ano de 2019 foi possível verificar que a produção de energia renovável representou 17%. Uma maior implementação de energia solar e eólica são essenciais para atingir os objetivos. Apesar de serem cruciais para o aumento das energias renováveis, como já foi dito anteriormente, essas tecnologias estão expostas as condições sazonais, mas também limitações relacionadas com o armazenamento de energia e diferenças entre os consumos. Em 2020, o consumo de energia elétrica representou menos de 18% da energia total consumida pela Europa. Embora muitas industrias possam fazer a transição para a utilização de energia elétrica proveniente de fontes renováveis, ainda haverá uma necessidade por combustíveis compostos por moléculas densas em energia, como os combustíveis fósseis [18].

De acordo com a REN, em 2021 a produção de energia renovável forneceu cerca de 59% do consumo de eletricidade em Portugal. Em janeiro de 2023 foi registado um aumento de cerca de

4.1%, comparando com o mesmo período do ano de 2022. Esse aumento dá-se devido às condições meteorológicas favoráveis apresentadas neste mês para a produção de energia renovável, sendo as mais elevadas as energias provenientes de fontes hídricas 51%, fotovoltaicas 4%, eólicas 5% e biomassa 5% [19], Figura 3 mostra a evolução da produção elétrica por fonte primaria de energia de 2000 - 2022.

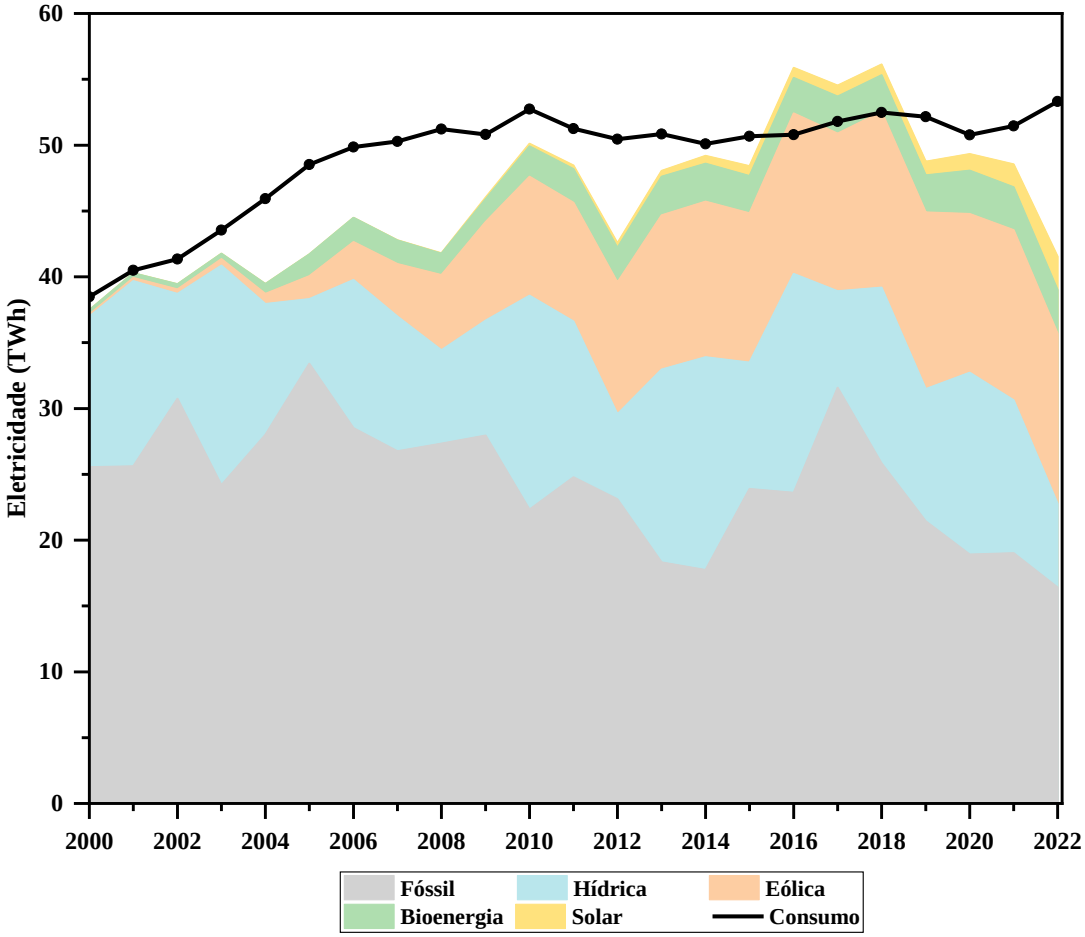

Figura 3. Evolução da produção elétrica em Portugal Continental [20].

1.2. Produção de hidrogénio como energia limpa

A molécula de hidrogénio é uma das mais fácies para ser produzida através de eletricidade renovável, chegando a apresentar uma eficiência de cerca de 70%. Além disso, é um constituinte de outras moléculas que podem servir de transportadores para o hidrogénio, nomeadamente o metano (CH_4), amoníaco (NH_3), metanol (CH_3OH) e ácido fórmico (CH_2O_2) [18]. Dentre das diversas fontes de energia disponíveis atualmente, o hidrogénio é também considerado uma fonte limpa e viável [21] [22]. No entanto, aproximadamente 79% do hidrogénio é atualmente produzido através da reforma do gás natural e da gaseificação do carvão, e os 21% restantes são produzidos

como um subproduto da refinaria. Como resultado, a maioria dos processos de produção de hidrogénio emite dióxido de carbono, que é uma das principais causas do aquecimento global [23] .

Para uma sociedade descarbonizada, existe uma necessidade de produção de hidrogénio a partir de recursos livres de carbono fóssil, podendo assim atender às necessidades de calor a nível industrial, produtos químicos e mobilidade, para além de ser uma alternativa para o armazenamento de energia em locais remotos. A produção de direta de hidrogénio no local da produção é preferível, no entanto nem sempre será possível, visto que a produção de hidrogénio será principalmente nas regiões com maior quantidade de energia renovável de baixo custo. Portanto, é crucial estabelecer uma cadeia de abastecimento de hidrogénio de baixo carbono ou livre de carbono, eficiente e económico para permitir o uso de hidrogénio como a fonte de energia limpa final [24,25].

São importantes os estudos de produção de hidrogénio como fonte de energia e métodos de armazenamento, bem como a utilização de materiais residuais como fonte de energia útil, utilizando a métodos de conversão de resíduos em energia, nomeadamente o hidrogénio e o biogás [26,27]. O hidrogénio verde é conhecido por ser uma energia alternativa limpa, sendo uma solução para suprir as necessidades diante do esgotamento/substituição dos combustíveis fósseis. Além disso, os combustíveis fósseis têm um efeito negativo sobre o meio ambiente devido aos gases produzidos pela combustão, como óxidos de carbono, nitrogénio, enxofre, entre outros compostos que são os principais responsáveis pelo aquecimento global [28]. O hidrogénio é considerado o combustível alternativo de energia limpa e pode ser produzido a partir de fontes ecologicamente sustentáveis e limpas. No estado atual, investiga-se que muito pouca quantidade de hidrogénio é produzida a partir dos recursos de energia renovável através de eletrólise da água e a maior quantidade ainda é produzida a partir de combustíveis fósseis [29,30]. Devido às vantagens e versatilidade do hidrogénio como combustível, a longo prazo será a alternativa para os combustíveis de hidrocarbonetos [31]. O hidrogénio é considerado um portador de energia eficiente e limpa, que produz apenas água como subproduto da combustão. É mundialmente aceite o uso do combustível hidrogénio como uma fonte independente de energia limpa e de alto conteúdo energético em comparação com os combustíveis fósseis.

1.3. Objetivos do trabalho

1. Compreender o potencial da utilização da eletrólise no tratamento de águas residuais e na produção de combustíveis renováveis, como o H_2 e O_2, podendo ser uma solução viável para atender à procura do mercado e desencorajar o descarte ilegal de efluentes poluentes. Além disso, explorar futuras tecnologias para obter benefícios ou minimizar custos no tratamento e limpeza dessas águas é crucial.

2. Investigar o uso de alguns elétrodos e também a possibilidade de se utilizar numa mistura com água do mar e KOH na produção de hidrogénio (H_2) e oxigénio (O_2) das águas residuais urbanas, avaliando essencialmente a redução da Carência Química de Oxigénio (CQO) e a produção dos gases.
3. Avaliação técnico-económica de uma central renovável solar e eólica para fornecer energia ao eletrolisador no tratamento das águas residuais para o uso em ETAR urbana/industrial para tornar os tratamentos rentáveis ou sustentar parte dos custos dos tratamentos.

2. Estado da arte

2.1. Tratamento de águas residuais

A água é um recurso natural e essencial para a vida. No entanto, 97% da água do mundo está na forma de água salgada nos mares e oceanos. Apenas 3% podem potencialmente ser usados para necessidades humanas (domésticas, agrícolas, pecuárias, e usos industriais); e grande parte desta água doce (cerca de 90%) está na forma de glaciares e calotas polares, por isso não está diretamente disponível para humanos. Portanto, apenas 0,4% da água do planeta é acessível às necessidades da humanidade como parte de aquíferos, rios, reservatórios, lagos e a atmosfera, e <0,01% aparece como águas superficiais [32].

No entanto, este recurso de fonte renovável está ameaçado pela sua distribuição irregular em todo o mundo, dado o crescente aumento gradual da população, e consequente deterioração da sua qualidade, como resultado de usos domésticos, agrícolas e industriais [33]. Existem dois objetivos principais no tratamento águas residuais [34]. O primeiro e mais comum é a necessidade do descarte seguro das águas residuais tratadas no meio ambiente. O segundo objetivo é a reutilização de águas residuais. Além das regras obrigatórias em cada país, existem vários programas nacionais e organizações internacionais que publicam recomendações para serem usados como referências.

Os requisitos de qualidade dependem do uso de águas residuais (descarte ou reutilização). Carência bioquímica oxigénio (CBO_5), CQO, fósforo total, azoto total, e sólidos suspensos totais (SST) são os principais parâmetros físico-químicos usados em regulamentos de descarte das águas residuais. Relacionado ao reúso de água, parâmetros microbiológicos também são levados em consideração, como *E. coli*, Legionella spp., coliformes fecais e nematoides intestinais (patogénicos). Em alguns países são ainda considerados parâmetros importantes para a reutilização da água como, tempo de contato ao cloro, oxigénio dissolvido, pH e temperatura. Nos últimos anos, o aumento do número de produtos químicos antropogénicos têm sido detetados e eliminado, aumentando a evidência de efeitos ambientais adversos. Portanto, é importante considerar novos metodologias nas quais os especialistas de engenharia, ambientais, ecotoxicológicos e microbiológicos são levados em conta para avaliar o qualidade geral das águas residuais [35].

2.1.1. *Estação de tratamento de águas residuais domésticas*

A configuração de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) é altamente dependente das características das águas residuais e da qualidade desejável do efluente final, a Figura 4 mostra o esquema geral de uma ETAR. O tratamento de esgoto refere-se principalmente

ao processamento águas residuais domésticas produzidas por atividades comunitárias e domésticas. O acondicionamento e distribuição de água para uso residencial, usos comerciais e industriais é necessário em todas as atividades humanas. Embora o tratamento de efluentes urbanos serem uma prática comum, o tratamento de água é sempre sujeito a várias alterações no dia a dia. O cumprimento de limitações mais restritivas sobre a qualidade dos efluentes e o potencial de uso desses efluentes como fontes de água para a indústria, agricultura, e usos urbanos iniciaram novos temas e perspetivas que conduzirão pesquisas futuras nos próximos anos [36].

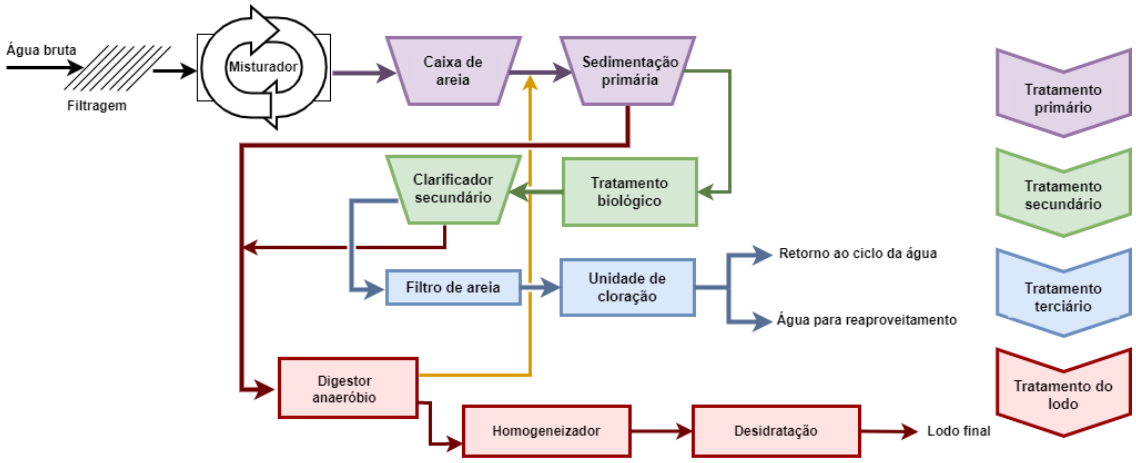

Figura 4: Esquema geral típico de uma estação de tratamento de águas residuais doméstica [32].

O caudal de esgoto a ser tratada pode ser aproximada ao fluxo de água municipal fornecido para a comunidade, ainda que as perdas pelos sistemas de condutas devam ser levadas em consideração, encontrando-se em média nos 124 L/dia por habitante [37]. Os principais contaminantes a serem removidos são orgânicos biodegradáveis (CBO_5/CQO), que correspondem a uma alta percentagem de sólidos voláteis (SV) (60% a 70% do sólidos totais). As concentrações de patógenos e sais costumam ser elevadas, sendo este último medido como sólidos dissolvidos (SD) (70% de ST), Tabela 1 mostra a composição típica de uma água residual doméstica.

Tabela 1: Composição típica de águas residuais [36].

Parâmetro	Unidade	Valor
CQO	mg L^{-1}	200-800
CBO_5	mg L^{-1}	110-350
Nitrogénio Kjeldahl total	mg L^{-1}	8-70
Amoníaco ($N\text{-}NH_4^+$)	mg L^{-1}	7-45
Fósforo Total	mg L^{-1}	4-12
pH	-	7,3-7,5
ST	mg L^{-1}	390-1900
SD	mg L^{-1}	270-1300
SST	mg L^{-1}	120-240
Condutividade	µS cm^{-1}	10.000-13.000
Óleos e gorduras	mg L^{-1}	50-100
Cloro (Cl^-)	mg L^{-1}	30-240
Sulfato (SO^{2-}_4)	mg L^{-1}	20-250

Coliformes Total	nº / 100 mL	10^6-10^{10}

Tratamentos físicos/químicos cobrem uma variedade de processos que visam a remoção de diferentes poluentes produzindo um efluente que podem ser tratado adequadamente nas etapas posteriores. As possíveis etapas de tratamento, modificações, e condições operacionais variam consideravelmente consoante as aplicações [38–40], Tabela 2 mostra os vários processos de acordo com os poluentes objetivo de tratamento.

Tabela 2: Processos comuns de tratamento em águas residuais consoante o poluente alvo.

Alvo	**Processo Físico**	**Processo Químico**	**Processo Biológico**
Partículas suspensas	Decantação, peneiramento, filtração, microfiltração, centrifugação, separação magnética		
Compostos orgânicos solúveis	Adsorção, absorção, remoção, nanofiltração	Oxidação eletroquímica	Degradação anaeróbia ou aeróbia
Amoníaco	Decapagem, troca iónica	Precipitação (estruvite), eletrodiálise	Nitrificação/ desnitrificação
Minerais solúveis	Cristalização, troca iônica, evaporação	Precipitação, eletrodiálise	
Fosforo solúvel	Cristalização, adsorção	Precipitação	Concentração em biomassa
Compostos enxofre dissolvido	Cristalização, troca iônica	Precipitação, redução, e oxidação parcial	
Descoloração	Adsorção, absorção, osmose reversa, filtração, nanofiltração, flotação	Oxidação, tratamento eletroquímico	Anaeróbico e aeróbico biológico degradação
Desinfeção	UV, ultrassom (US), radiação gama	Oxidação	
Iões de metais pesados	Cimentação, ultrafiltração após complexação, adsorção, absorção	Eletrólise, precipitação	
Poluentes solúveis orgânicos tóxicos	Decapagem de compostos voláteis	Processos oxidação avançada, tratamento eletroquímico	Pré-tratamento anaeróbico

As configurações das ETAR estão em melhoria contínua, enquanto os processos ganham crescente importância na abordagem de questões relacionadas à sustentabilidade ambiental e purificação.

2.1.2. Estações de tratamento de águas residuais industriais

Os efluentes industriais são caracterizados por uma grande variedade de poluentes e concentrações (diluído a fortemente concentrado), como pode ser visto na Tabela 3. Estes poluentes também podem ser de natureza química diferente (orgânicos, inorgânicos) e podem ser apresentados como partículas solúveis ou suspensas. Além disso, alguns destes poluentes podem consistir em compostos não biodegradáveis ou tóxicos, dependendo da concentração, o que torna necessários pré-tratamentos bem projetados por meio de testes físico-químicos específicos. Assim o esquema dos processos de tratamento pode seguir diferentes estratégias de acordo com as características das águas residuais.

Tabela 3: Composição típica de águas residuais industriais [41–43].

				Efluentes farmacêuticos		
Poluentes	**Unidade**	**Matadouro**	**Celulose e Papel**	**Fermentação**	**Processos Químicos**	**Refinaria de petróleo**
CQO	mg L^{-1}	500-15.900	500-115.000	180-12.380	375-32.500	3600-5300
CBO	mg L^{-1}	150-5.600	140-12.000	25-6.000	200-6.000	0,2-360
NKT	mg L^{-1}	50-840	7-350	190-760	165-770	-
Amoníaco	mg L^{-1}	20-200	-	65-190	148-363	0,1-70
pH	-	4,9-8,1	6,1-8,3	3,3-11	3,9-9,2	8,3-8,9
SD	mg L^{-1}	1130-3500	1150-1260	1300-28.000	675-9320	3800-6200
SST	mg L^{-1}	70-2700	37-6000	57-7130	-	30-40
Condutividade	µS cm^{-1}	-	-	1600-44.850	-	5200-6800
Óleos e gorduras	mg L^{-1}	23-1200	-	-	-	1,1-3000
Cloro (Cl^-)	mg L^{-1}	650-1000	0-200	182-2800	760-4200	-
Sulfato (SO^{2-}_4)	mg L^{-1}	-	3-5100	160-9000	890-1500	14,5-16
Fenólicos Totais	mg L^{-1}	-	17-800	-	-	160-185

2.1.3. Indústria de processamento de carne

A indústria de processamento de carne é um dos grandes consumidores de água doce da agricultura e da pecuária. Instalações de processamento de carne (matadouros) podem consumir entre 2,5 a 40 m^3 de água por tonelada de carne produzida [43,44], gerando grandes quantidades de águas residuais com uma variação extrema na composição desde o abate origem animal ao processamento e limpeza das instalações do matadouro. Os processos são os mesmos utilizados nas estações de tratamento de águas residuais: primária, tratamento secundário e terciário, sempre com necessidade de pré-tratamento. A recuperação de subprodutos do matadouro nas estações de tratamento de águas residuais é basicamente focada na produção de biogás, mas o reuso das águas também é um ponto importante, por ser grande consumidora de água doce. Nesse sentido, alguns sistemas de tratamento de efluentes estão a avaliar tratamentos adicionais, como processos de oxidação avançados (POA) para produzir efluentes de alta qualidade que permitiria a reutilização da água regenerada na fábrica de processamento de carne [43].

2.1.4. Indústria de papel e celulose

A indústria de celulose e papel também é um grande consumidor de água. A polpa é lavada com água em vários pontos do processo, e água é usada para transportar as fibras de celulose de sua produção na fábrica de celulose através de várias operações de refinação. Além disso, a concentração de lama introduzida na máquina de papel é 99% de água e apenas 1% de fibra. Embora ambos os processos (fabricação de celulose e papel) sejam intensivos no consumo de água, aproximadamente 72% das águas residuais da indústria vêm do processo de fabricação de celulose. Sendo esta indústria o maior produtor de efluente industrial (42% conforme relatado pelo Associação de Produtos Florestais do Canadá) [45].

As águas residuais provenientes do fabrico de papel e celulose são tratadas nos processos convencionais, que abrangem aspetos físico-químicos e processos biológicos. A planta de tratamento de águas residuais instalada numa indústria de papel e celulose é geralmente bastante comparável à encontrada numa estação de tratamento municipal. O reúso de água é restringido pelo acúmulo de sólidos dissolvidos que podem afetar o tratamento e a qualidade do produto. A qualidade de água necessária para reutilização no processo varia com os tipos de papel produzidos (fino, kraft, papel de madeira moída ou pasta de sulfato) e as especificações para esses graus (turbidez, cor, dureza, ferro, sólidos dissolvido totais, dentre outros) [36]. Um sistema de reciclagem de águas residuais consiste em tanques de aeração, tanque de compensação (pressão), clarificadores, filtros de areia, e filtros de carbono, que podem reduzir a descarga num corpo de água em 99%, com mais de 85% da água sendo reciclada [46]. Processos de oxidação avançados, utilizando oxidantes poderosos, como o ozono ou peróxido de hidrogénio também foram

propostos e investigados, porém a intensiva energia necessária ainda é a principal desvantagem destes processos [47].

2.1.5. Indústria farmacêutica

A indústria farmacêutica é uma indústria de alta tecnologia, investimento e eficiência, reconhecida como a mais promissora indústria internacionalmente. Água é uma matéria-prima crítica nos produtos farmacêuticos e operações de fabricação de produtos químicos, obtendo assim uma fonte significativa de poluição da água. No entanto, as águas residuais produzidas nas indústrias farmacêuticas variam em composição e quantidade, por planta, época do ano, dependendo das matérias-primas e da variedade de processos usados na fabricação de produtos [48]. Assim, a aplicação de tratamentos biológico não é eficaz, causando a libertação no meio ambiente de poluentes orgânicos recalcitrantes. Em suma, estas águas residuais são caracterizadas por altas concentrações de contaminantes orgânicos, solventes com alto valores de CQO, CBO (grandes diferenças em relação CBO/CQO), NH_3-N, SST, e salinidade [49].

Existem muitas alternativas para o tratamento de efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas, mas são específicas para o tipo de fármaco produzido e águas residuais associadas. Em geral, o tratamento de efluentes é categorizado em seis abordagens comuns [32]:

(i) recuperação de bens valiosos;
(ii) tratamentos físico-químicos;
(iii) tratamento biológico aeróbico/anaeróbico;
(iv) inativação de substâncias ativas por oxidação;
(v) esterilização e descontaminação das substâncias bioativas;
(vi) novos tratamentos integrados nas instalações e de eliminação de águas residuais específicas.

2.1.6. Indústria petrolífera

Nas refinarias de petróleo são usados processos complexos para converter o petróleo bruto num número imenso de diferentes produtos refinados. Esses processos geram grandes quantidades de águas residuais (0,4-1,6 vezes o volume de petróleo processado). Logo, é necessário um tratamento adequado antes da descarga em corpos águas naturais, caso contrário, a descarga pode ter impactos adversos no ambiente circundante devido à sua toxicidade [50,51]. Embora os poluentes presentes no efluente da refinaria dependam do processo realizado, os principais poluentes incluem sólidos suspensos, biodegradáveis e compostos orgânicos refratários, hidrocarbonetos,

sulfetos, cloretos, cianetos, fenóis, compostos de nitrogénio, e alguns micro poluentes, entre outras [50].

O tratamento convencional de efluentes de refinarias envolve uma sequência de processos físico-químicos, seguidos por tratamento biológico [52–54]:

(i) Numa primeira etapa de separação do óleo/água, a maior parte do óleo é separada das águas residuais nos separadores de gravidade onde as águas residuais são clareadas pela remoção de matéria suspensa como sólidos e óleos;
(ii) Separação secundária do óleo da água compreende a flotação por ar ou gás dissolvido (tecnologias altamente desenvolvidas patenteadas), para a eliminação de sulfetos, sólidos suspensos e hidrocarbonetos residuais;
(iii) Nas primeiras etapas de separação, 90% dos hidrocarbonetos podem ser recuperados, gerando dois fluxos distintos (águas residuais e lamas). O efluente líquido resultante é conduzido para um tratamento biológico, que é convencionalmente o processo de lama ativada, para a remoção de orgânicos biodegradáveis e sulfetos residuais, obtendo altas reduções em CQO (95%), carbono orgânico total (COT) (85%) e sólidos suspensos (98%);
(iv) Neste ponto, as águas residuais podem ser despejadas em corpos de águas naturais. Se, no entanto, o objetivo é obter água de reuso, uma gama de métodos terciários eficazes são propostos na literatura, incluindo cloração, processos por membrana (micro e ultrafiltração) bem como osmose reversa ou filtragem com areia [55]. Quando, opcionalmente, outros tratamentos avançados (terciário) são implementados, a água pode ser reaproveitada. A lama produzida, tratada como mencionado anteriormente, é removida da instalação por empresas autorizadas. Geralmente a lama é incinerada; caso contrário, a lama acaba em aterros sanitários.

2.1.7. Perspetivas futuras das ETAR

As estações de tratamento de águas residuais devem-se focar não apenas no seu desempenho para remoção de poluentes e patógenos, mas também em aspetos de sustentabilidade, como o uso de produtos ecologicamente corretos, redução do consumo de energia, a recuperação de energia e de compostos valiosos (incluindo a água tratada para reutilização) e na baixa emissão de gases de efeito estufa [56]. Estas novas perspetivas mudaram o papel e significado dos tratamentos avançados físico-químicos, como pré-requisito para alcançar um processo ambiental sustentável [57]. Esses processos avançados físico-químicos podem ser classificados em cinco grupos diferentes, dependendo da sua finalidade dentro do esquema da ETAR:

(i) melhoramento de outros processos biológicas na ETAR;

(ii) alcançar a qualidade adequada do efluente para reutilização ou descarga;
(iii) recuperação de componentes valiosos de águas residuais;
(iv) remoção de minerais solúveis;
(v) tratamento dos resíduos (líquidos, sólido ou semissólido) formados no processo de tratamento.

Diferentes tecnologias, como a digestão anaeróbica, desidratação, tratamentos térmicos por pirólise/gaseificação, eletrólise podem ser eficientemente acoplados para a recuperação de produtos, reutilização de material e/ou fins energéticos [58,59]. Mais ainda, eletrólise é essencial e significativa em muitos setores de tratamento de águas residuais, incluindo na síntese limpa, monitoramento da eficiência de remoção de contaminantes, esterilização da água, conversão de energia limpa e também o armazenamento eficiente e utilização de eletricidade, permite que o tratamento de águas residuais oxide ou reduza electroquimicamente contaminantes em matéria orgânica a substâncias inorgânicas não perigosas [59]. Estas tecnologias tornam-se viáveis para aplicações em grande escala, combinando economia de processo e baixos requisitos de energia numa solução ecologicamente correta [32].

2.2. Produção de hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido a partir de várias fontes, renováveis e não renováveis, os seus vários métodos estão expostos na Figura 5.

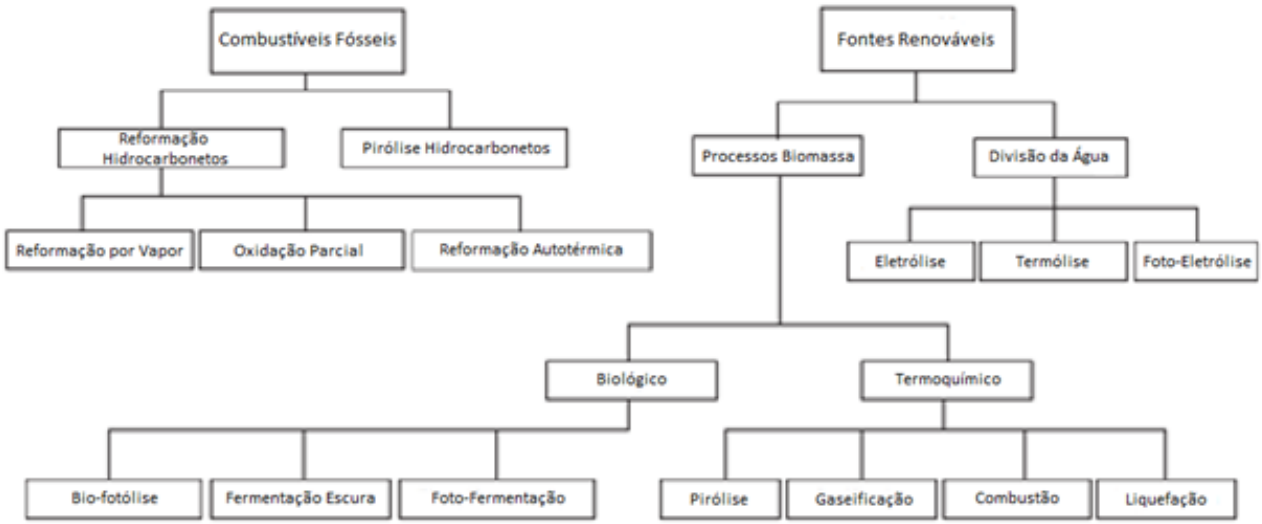

Figura 5. Métodos de produção hidrogénio [60].

Com base na sua tecnologia de produção, fonte de energia e impacto no meio ambiente, o hidrogénio é classificado em diferentes cores, ou seja, azul, cinza, castanho, preto e verde [61] (Tabela 4).

Tabela 4: Classificação do hidrogénio [62].

Cor	Tecnologia	Origem	Produtos	Custo ($ kg/H_2)	Emissões CO_2
Castanho	Gasificação	Lignite	$H_2 + CO_2$	1,2 - 2,1	Altas
Preto	Gasificação	Carvão betuminoso	$H_2 + CO_2$	1,2 - 2,1	Altas
Cinzento	Reformação	Gás Natural	$H_2 + CO_2$	1 - 2,1	Médias
Azul	Reformação + Captura Carbono	Gás Natural	$H_2 + CO_2$ (Captura 85-95 %)	1,5 - 2,9	Baixas
Verde	Eletrólise	Água	$H_2 + O_2$	3,6 - 5,8	Mínima

Além destas cores, muitas vezes são usadas diferentes nomenclaturas para se referir a grupos de rotas de hidrogénio, incluindo “hidrogénio limpo”, “hidrogénio de baixo carbono”, “hidrogénio renovável”. Estas definições às vezes podem ser confusas, pois não há padrão único para fornecer uma referência comum [61]. Embora cada caminho tecnológico apresente oportunidades e limitações, é importante lembrar que a escolha de uma solução específica muitas vezes está relacionada a aspetos adicionais, incluindo escolhas geopolíticas baseadas em

estratégias nacionais impulsionadas pela disponibilidade de recursos, preocupações com a segurança energética ou o apoio a setores industriais específicos. Além disso, o comércio transfronteiriço de hidrogénio, devido à necessidade de uma descarbonização intensa dos sistemas de energia nas próximas décadas, pode tornar-se um potencial divisor de águas na energia global geopolítica [63].

O hidrogénio tem muitos atributos favoráveis, incluindo uma capacidade geral de armazenamento, eficiência, renovabilidade, distribuição massiva, alta conversão, zero emissões, fontes, versatilidade e recuperação rápida, tornando-o uma excelente escolha como fornecimento de energia para calor e energia, entre muitos outros. Como resultado, é considerado como a fonte de energia mais ecológica e promissora do século XXI [64].

2.2.1. Produção hidrogénio a partir de fontes fósseis

Existem várias tecnologias de produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis, sendo as principais, a reformação de hidrocarbonetos e pirólise. Estes métodos são os mais desenvolvidos e usados mundialmente, atendendo a quase toda a procura de hidrogénio. Até hoje o hidrogénio total produzido veio 48% do gás natural, 30% de óleos pesados, nafta e 18% do carvão [65]. Atualmente, os combustíveis fósseis mantêm o seu papel dominante no fornecimento de hidrogénio mundial, pois os custos de produção estão fortemente correlacionados com o preço do combustível que ainda são mantidos em níveis relativamente baixos [66].

2.2.1.1. Método reforma metano por vapor

O método de reforma de metano por vapor (RMV) envolve essencialmente uma conversão catalítica de hidrocarbonetos e vapor em hidrogénio e óxidos de carbono. Como mostra o diagrama na Figura 6. As matérias-primas variam de metano, gás natural e outros gases que contêm metano através de várias combinações de hidrocarbonetos leves, incluindo etano, propano, butano, pentano e nafta leve e pesada. Se a matéria-prima contiver compostos orgânicos de enxofre, a etapa de reforma é precedida por um etapa de dessulfurizarão para evitar o envenenamento do catalisador de formação que geralmente é baseado em níquel [67]

Para produzir H_2 purificado e evitar a formação de coque na superfície do catalisador, os parâmetros da operação são selecionados para altas temperaturas (850-900 ºC), pressões de até 35 bar e relação vapor-carbono de 3,5 [68]. As emissões de CO_2 podem ser fortemente reduzidas pela captura e armazenamento do CO_2 (CAC), seja injetado-o em reservatórios geológicos ou no oceano [69],a emissão total de CO_2 por m^3 de H_2 produzido fica entre 0,3–0,4 m^3 [70].

A RMV é o método mais comum e desenvolvido usado para a produção de hidrogénio em larga escala, com eficiência de conversão entre 74-85%.

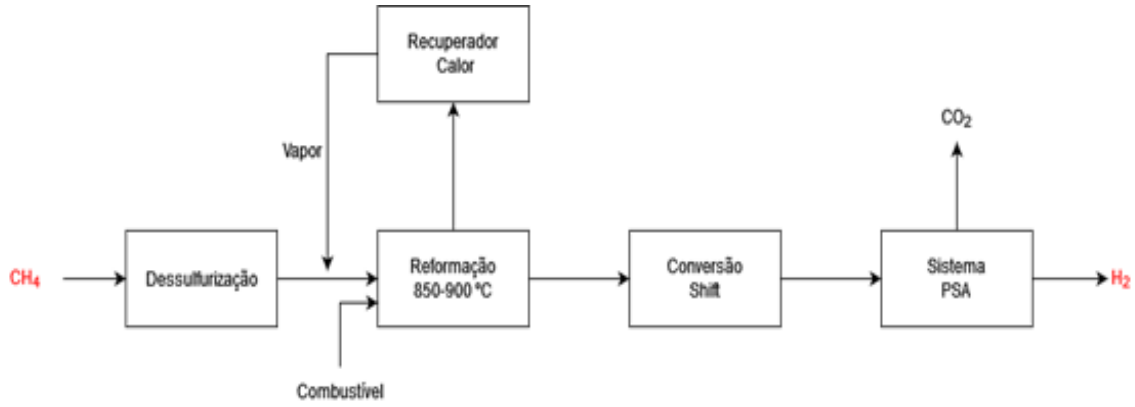

Figura 6. Diagrama do processo de reforma metano a vapor [66].

2.2.1.2. Método de oxidação parcial de carvão

O método de oxidação parcial (OPC) envolve basicamente a conversão de vapor, oxigénio e hidrocarbonetos em hidrogénio e óxidos de carbono. O processo catalítico que ocorre a cerca de 950 °C operando com matéria-prima variando de metano a nafta, enquanto o processo não-catalítico ocorre a 1150–1315 °C com hidrocarbonetos, incluindo metano, óleo pesado e carvão [71]. Após a remoção do enxofre, O_2 puro é usado para oxidar parcialmente a matéria-prima de carbono, é posteriormente tratado da mesma forma que o gás do processo RMV, como mostra a Figura 7. O custo da planta de oxigénio e os custos adicionais das etapas de dessulfurização torna a este método extremamente intensivo em capital [67]. OPC é a tecnologia mais apropriada para produzir H_2 a partir matéria-prima mais pesada, como resíduos de petróleo pesado e carvão, no entanto, devido às proporções mais baixas de hidrogénio para carbono da matéria-prima pesada comparado ao metano, a porção maior do hidrogénio produzido vem do vapor, este constitui 83% do hidrogénio produzido em comparação com 69% quando é usado óleos pesados [67,72].

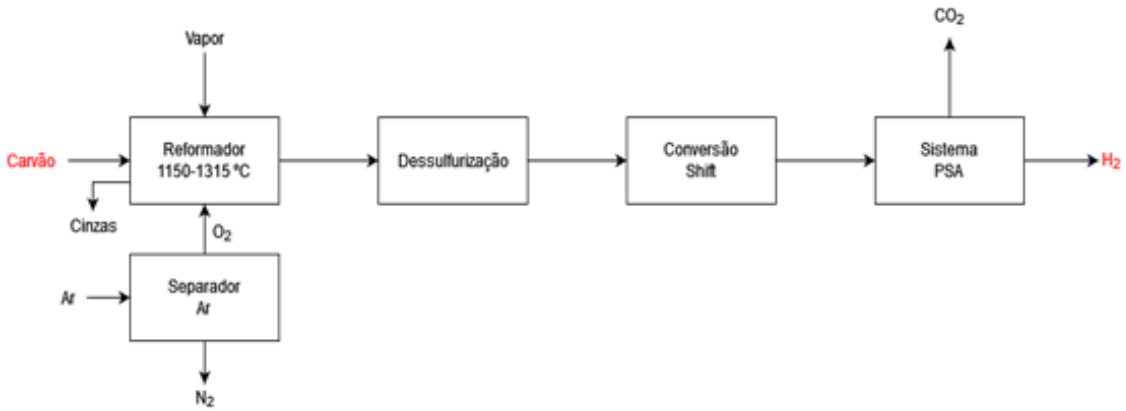

Figura 7. Diagrama do processo de oxidação parcial [66].

2.2.1.3. Método de reformação autotérmica metano

O método de reformação autotérmica (RAM) usa a exotermia da oxidação parcial para fornecer calor e a endotermia da reformação por vapor para aumentar a produção de hidrogénio. Basicamente, vapor e oxigénio ou ar, são injetados no reformador, provocando a reformação e as reações de oxidação ocorrem simultaneamente (Figura 8) [72]. Os custos de investimento são cerca de 15 a 25 % e 50 % menores que RMV e da OPC, respetivamente, com o aumento de larga escala destas plantas com 90% de captura de CO_2 com uma eficiência de 73% a produção de H_2 chega a ser menor que 1,50 $/kg H_2 [69].

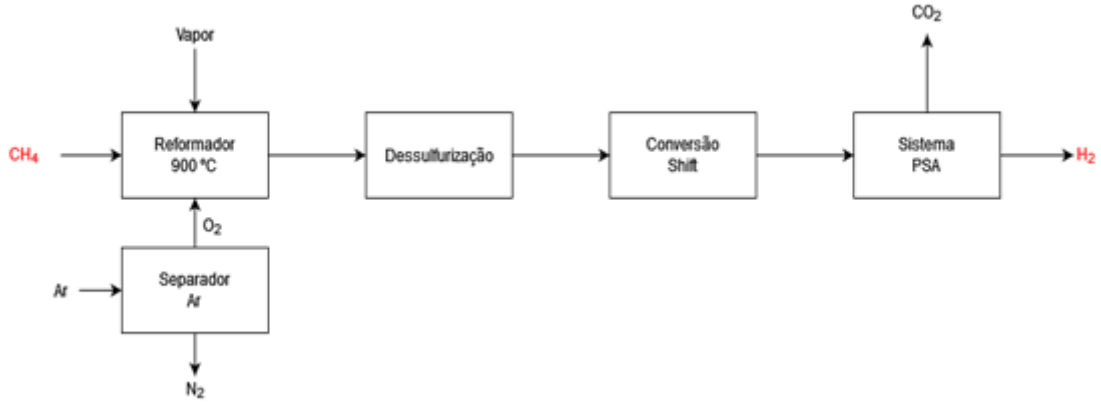

Figura 8. Diagrama do processo de reformação autotérmica de metano [66])

2.2.1.4. Pirólise hidrocarbonetos

A pirólise de hidrocarbonetos é um processo bem conhecido no qual a única fonte de hidrogénio é o próprio hidrocarboneto, que sofre decomposição térmica. Decomposição termo-catalítica de hidrocarbonetos líquidos leves (ponto de ebulição entre 50 e 200 °C), é realizada com a produção de carbono elementar e hidrogénio, enquanto no caso de frações residuais pesadas (ponto de ebulição superior a 350 °C), hidrogénio é produzido em duas etapas, ou seja, hidrogaseificação e *cracking* de metano [73]. A descarbonização direta do gás natural (CH_4), é efetuada num ambiente livre de água e ar, em temperatura de até 980 °C e em pressão atmosférica conforme ilustrado na Figura 9.

A pirólise não inclui etapas de remoção de WGS e CO_2, e o estágio intensivo de energia de CAC é substituído pelo uso do carbono que pode ser usado na metalurgia e química indústrias ou até mesmo podem ser armazenadas debaixo d'água ou em terra para uso futuro. Portanto, os investimentos de capital para grandes plantas são menores do que para os processos de conversão de vapor ou oxidação parcial resultando num custo de produção de hidrogénio 25–30% menor [73].

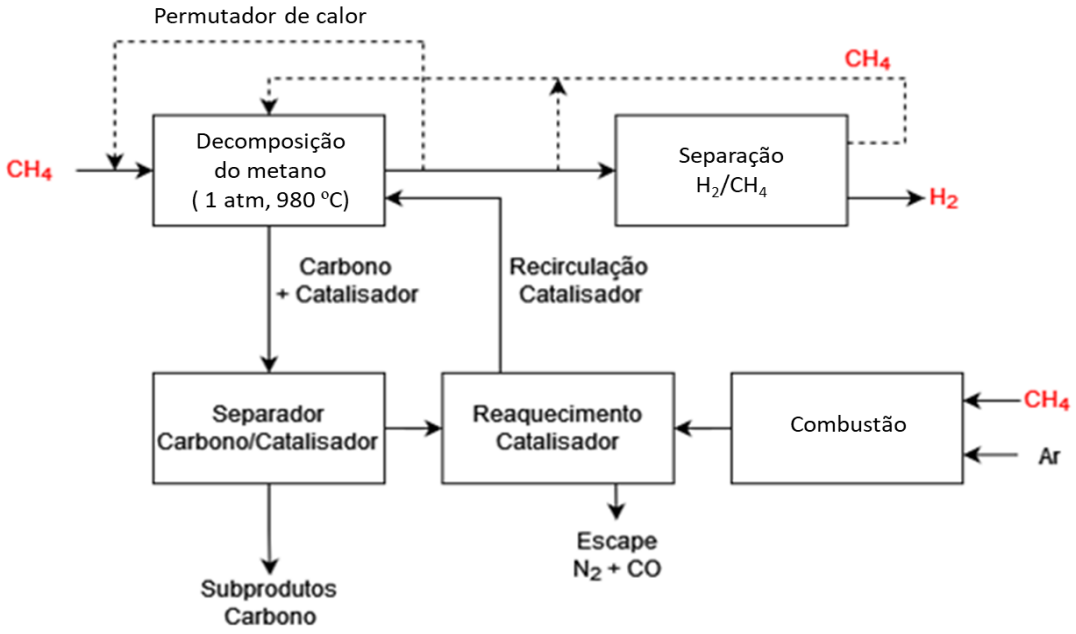

Figura 9. Diagrama do processo pirólise hidrocarbonetos [66].

2.2.2. Produção hidrogénio a partir de fontes renováveis

Embora os hidrocarbonetos sejam atualmente a principal matéria-prima utilizada para a produção de H_2, o aumento da integração de tecnologias renováveis torna-se inevitável. Como os combustíveis fósseis então em declínio e as alterações climáticas a intensificar, a parcela de tecnologias renováveis aumentará no futuro próximo enquanto a longo prazo, espera-se que domine sobre as tecnologias convencionais [74–77]. Existem muitos processos para a produção de H_2 de recursos renováveis desde tecnologias baseadas em biomassa, a abordagens relacionadas com divisão de água.

2.2.2.1. Processos termoquímicos

Os processos termoquímicos constituem a técnica através da qual a biomassa pode ser transformada em hidrogénio e compostos ricos em hidrogénio (hidrocarbonetos) [78]. Estes processos são um passo eficaz para um cenário com zero emissão de gases de efeito estufa necessário para desenvolvimento sustentável [79]. Tecnologia termoquímica envolve principalmente pirólise e gaseificação. Ambos os processos de conversão produzem, entre outros produtos gasosos, CH_4 e CO que podem ser posteriormente processados para posterior produção de hidrogénio através de reformação metano porvapor e reação *WGS*. Além dessas técnicas, craqueamento e liquefação são dois métodos menos preferíveis, como ambos oferecem baixa

produção de hidrogénio com o primeiro a emitir subprodutos poluentes e o segundo a exigir condições difíceis de operação de 5–20 MPa na ausência de ar [80].

A pirólise da biomassa é o processo termoquímico no qual gera óleos líquidos, carvão sólido e compostos gasosos por aquecimento do biomassa a uma temperatura de 650–800 K e 0.1–0.5 MPa [81]. Ocorre na ausência total de oxigénio, exceto nos casos em que combustão parcial é permitida para fornecer energia térmica necessário para o processo [82]. Metano e outros hidrocarbonetos produzidos podem ser reformados a vapor e ainda mais hidrogénio é obtido se a reação WGS for aplicada. Depois que o CO é convertido em CO_2 e H_2, o hidrogénio purificado desejado é obtido por PSA (Figura 10) [83]. O rendimento da produção de hidrogénio a partir da pirólise de biomassa depende do tipo de matéria-prima, do tipo de catalisador utilizado, do temperatura e tempo de residência.

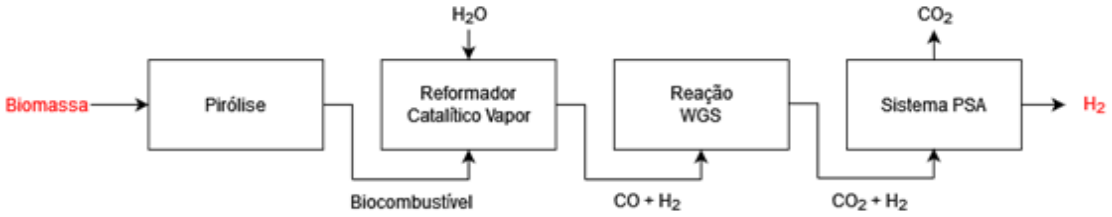

Figura 10. Diagrama do processo pirólise biomassa [66].

A gaseificação da biomassa é a conversão termoquímica da biomassa em combustível gasoso (gás de síntese) em atmosfera de ar, oxigénio e/ou vapor. Ocorre em temperaturas situadas entre 500 e 1400 °C e pressões de operação desde a atmosférica até 33 bar dependendo da escala da planta e da aplicação final do gás de síntese produzido e os tipos de reatores, sendo diferenciados de acordo com o fluxo e a velocidade do agente gaseificante [83]. Leito fixo, leito fluidizado e gaseificadores indiretos são os três principais tipos de reator usado para gaseificação de biomassa. Após a transformação da biomassa em gás de síntese, a mistura de gases é ainda tratada da mesma forma que o gás produto do processo de pirólise, conforme mostrado na Figura 11.

No entanto, o tipo de biomassa, tamanho de partícula, temperatura, relação vapor-para-biomassa e tipo de catalisador usado são os principais parâmetros que afetam o rendimento de hidrogénio . Na gaseificação a vapor, o rendimento do hidrogénio é muito melhor do que a pirólise rápida, enquanto a eficiência geral (térmica- hidrogénio) pode atingir até 52%, fornecendo um meio eficaz de produção de hidrogénio renovável [83].

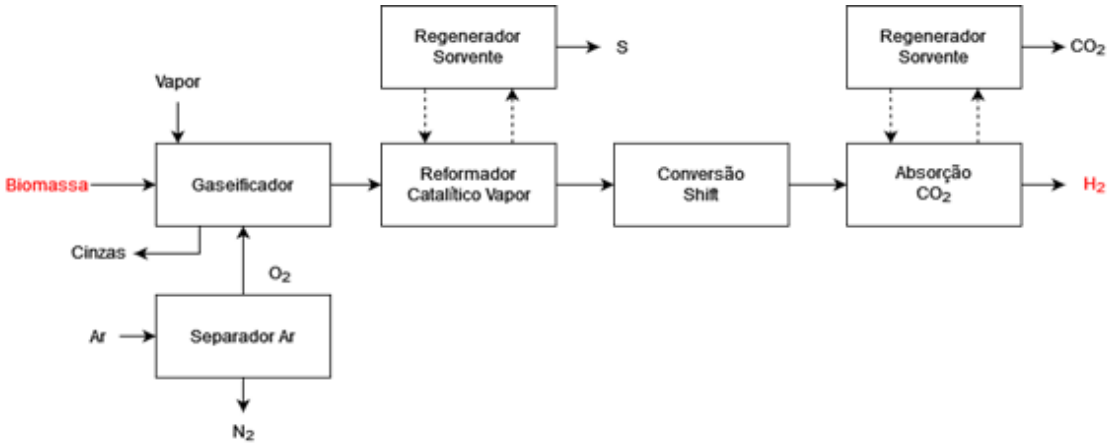

Figura 11. Diagrama do processo gaseificação biomassa [66].

2.2.2.2. Processos biológicos

Devido à maior atenção ao desenvolvimento sustentável e minimização de resíduos, as pesquisas sobre produção de hidrogénio com processos biológicos aumentaram substancialmente nos últimos anos. Processos biológicos operam a temperatura e pressão ambiente, sendo menos intensivos em energia. Além disso, utilizam recursos energéticos de fontes renováveis que são inesgotáveis e contribuem para reciclagem de resíduos, pois podem usar vários resíduos como matéria-prima [88].

Os principais processos biológicos utilizados para produção de H_2 são a bio-fotólise direta e indireta, fermentações com luz ou escuro e foto-fermentação em vários estágios ou sequenciais. A alimentação para a produção do bio-hidrogénio é a água, onde o hidrogénio é produzido por algumas bactérias ou algas diretamente através de seu sistema enzimático hidrogenase ou de nitrogenase, e biomassa para processos fermentativos onde os hidratos de carbono são convertidos em ácidos orgânicos e depois em hidrogénio utilizando tecnologias de bio-processamento [72,73].

A bio-fotólise é um processo biológico que usa o mesmo princípio encontrado na fotossíntese de plantas e algas, mas adaptado para a produção de hidrogénio. Apenas nas plantas verdes a redução de CO_2 ocorre, pois, as enzimas que catalisam a formação de hidrogénio não existem. Em contrapartida, em certas condições, as algas possuem enzimas que promovem a produção de hidrogénio. [88]. Algas verdes e algas verde-azuladas são capazes de dividir moléculas de água em hidrogénio e oxigénio por meio de bio-fotólise direta e indireta, respetivamente. Na bio-fotólise direta, as algas verdes dividem as moléculas de água em hidrogénio e oxigénio via fotossíntese, conforme observado na Figura 12. Os iões de hidrogénio gerados são então convertidos em gás hidrogénio através de enzimas hidrogenases, a enzima é muito sensível ao oxigénio e, portanto, é necessário manter o teor de oxigénio em um nível baixo abaixo de 0,1% [80].

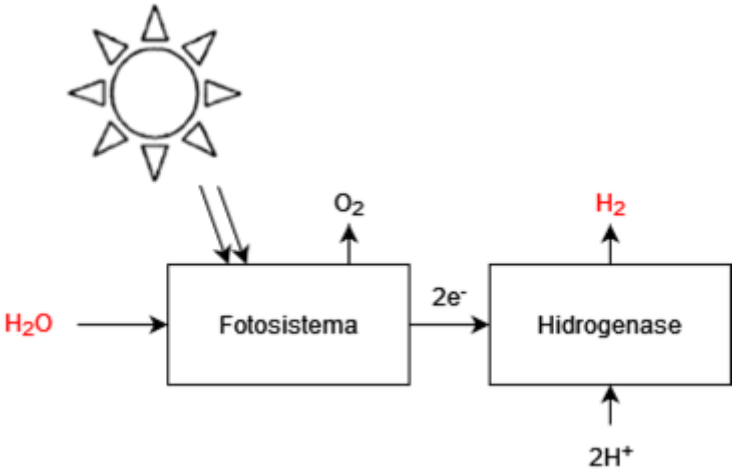

Figura 12. Diagrama do processo de bio-fotólise [66].

As fermentações são processos bioquímicos que ocorrem com ou sem oxigénio, promovendo transformações através de micróbios das matérias-primas orgânicas produzindo álcoois, acetona e H_2 em pequenas quantidades, bem como CO_2. Estes métodos constituem uma abordagem alternativa para a produção de bio-hidrogénio que utilizam resíduos, proporcionando energia de baixo custo com o tratamento de resíduos sólidos [67].

Fermentação escura usa principalmente bactérias anaeróbicas em substratos ricos em hidratos de carbono em condições anóxicas (sem oxigénio presente) e no escuro. Com glicose como substrato, os ácidos acético e butírico constituem mais do que 80% do total de produtos finais e teoricamente os rendimentos de H_2 são 4 mol de H_2 da fermentação do acetato e 2 mol H_2 na fermentação do butirato por mol de glicose [91]. É realizada através dum processo relativamente simples que não depende da disponibilidade de fonte de luz [92], conforme Figura 13. Também não é necessário muito espaço para a instalação do reator e o hidrogénio é produzido constantemente durante o dia e à noite com um amplo espectro de substratos potencialmente utilizáveis, incluindo resíduos [88].

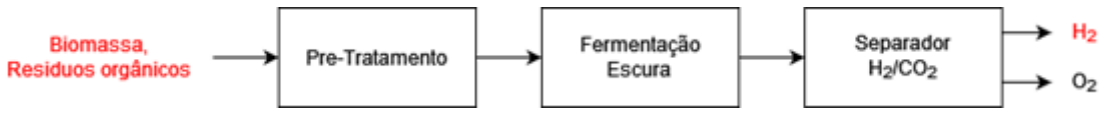

Figura 13. Diagrama do processo fermentação escura [66].

O segundo processo bioquímico é a foto-fermentação, que é realizado em condições deficientes de nitrogénio usando energia solar e ácidos orgânicos, Figura 14.

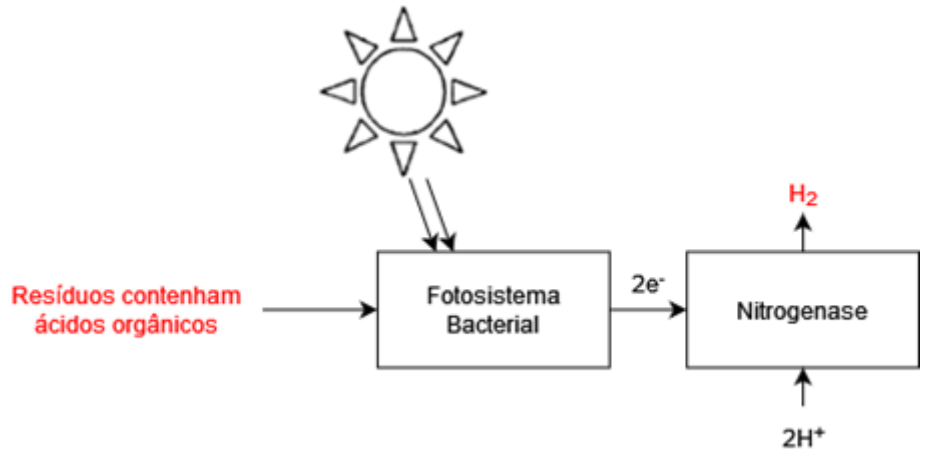

Figura 14. Diagrama do processo de foto-fermentação [66].

Devido à presença de nitrogenase, algumas bactérias fotossintéticas são capazes de converter ácidos orgânicos (acético, lático e butírico) em hidrogénio e dióxido de carbono [92]. Aumentar a intensidade da luz tem um efeito estimulador na produção de H_2 e taxa de produção, mas um efeito adverso na eficiência da conversão de luz. Ao utilizar efluentes industriais para a produção de H_2, um grande problema ocorre devido à cor das águas residuais que podem reduzir a penetração de luz e a presença de compostos tóxicos como metais pesados, que podem exigir pré-tratamento antes de serem utilizados [90].

Embora a produção de hidrogénio sobre condições de iluminação são geralmente maiores do que a das condições escuras, a baixa eficiência de conversão de energia solar e exigência para elaborar foto-biorreatores anaeróbios cobrindo grandes áreas [80], bem como a disponibilidade limitada de ácidos orgânicos [89], são as principais barreiras restringindo este método para competir com o processo mencionado anteriormente, Tabela 5 mostra o volume do bio-reator consoante os sistemas produtores de bio-hidrogénio para fornecer a taxa de síntese de H_2 necessária para alimentar uma célula de combustível tipo PEM de 5 kW.

Tabela 5. Taxa de síntese de hidrogénio e volume do bio-reator necessários para 5 kW C.C. PEM [89].

Sistema produtor bio-hidrogénio	**Taxa de síntese H_2 (mmol H_2/h)**	**Volume do bio-reator (m^3)**
Bio-fotólise direta	0,07	1707
Bio-Fotólise indireta	0,355	337
Fermentação escura	8,2-121	1-14,75
Foto-fermentação	0,16	747

Sistemas híbridos destas tecnologias são utilizados para obtenção de maiores rendimentos de produção de hidrogénio e de menor consumo de energia luminosa. Este sistema compreende bactérias não fotossintéticas ou anaeróbicas e bactérias fotossintéticas. Conforme mostrado na Figura 15, uma variedade de hidratos de carbono podem ser digeridas por bactérias anaeróbicas

produtoras de hidrogénio no escuro e o os ácidos orgânicos resultantes podem ser fontes de bactérias fotossintéticas para produzir hidrogénio adicional [88]. O rendimento teórico de hidrogénio aumenta para um total de 12 mol H_2 por mol de glicose enquanto na prática o máximo relatado é de 7,1 mol H_2/mol de glicose [93]. Os principais parâmetros que afetam o rendimento de H_2 são: a temperatura que melhora o rendimento de H_2 à medida que aumenta e o valor de pH que deve encontrar-se na faixa de 4,5-6,5 e acima de 7 para bactérias fermentativas e fotossintéticas, respetivamente [92]. O custo de produção de hidrogénio multi-estágio, escuro sequencial e foto-fermentação não está disponível, mas estima-se que sejam mais baixos do que nos estágios individuais [94].

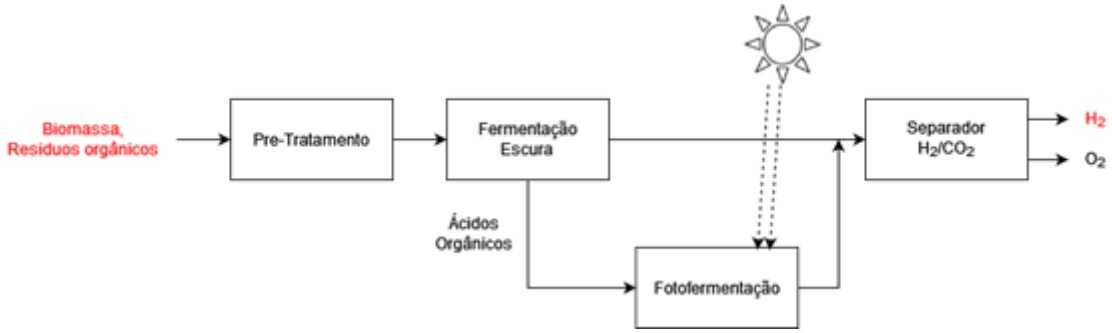

Figura 15. Diagrama do processo sequencial de fermentação escura e foto-fermentação [66].

2.2.2.3. Eletrólise

A eletrólise é um método bem conhecido e estabelecido, sendo a técnica mais eficaz para a divisão da água [95]. A reação é, no entanto, muito endotérmica, necessitando assim de fornecimento de energia elétrica [96]. Sistema eletrolítico típico, ilustrado na Figura 16, consiste no cátodo e no ânodo imerso em um eletrólito e quando corrente elétrica é aplicada à água é dividida e o hidrogénio é produzido no cátodo enquanto o oxigénio se desenvolve no lado do ânodo [97].

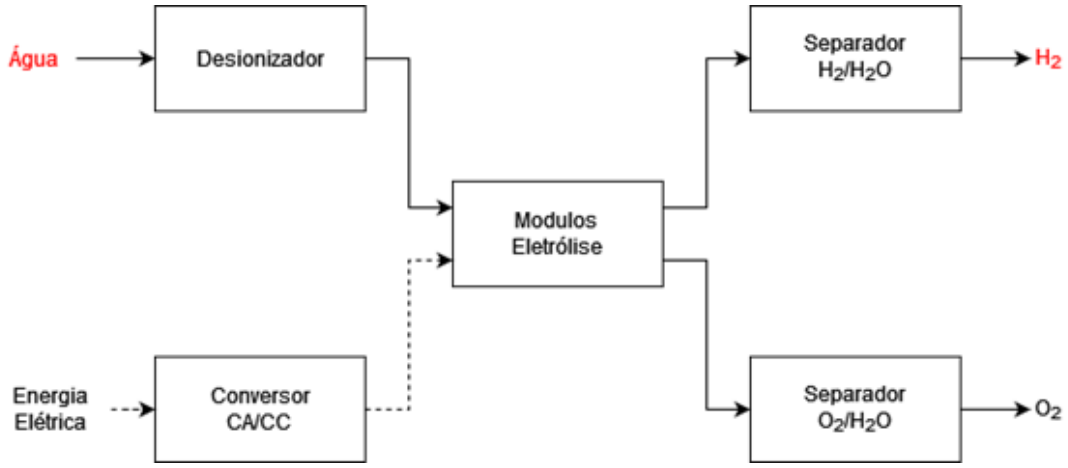

Figura 16. Diagrama do processo de eletrólise [66].

Apesar da eletrólise da água ser uma tecnologia conhecida para a produção de hidrogénio verde nos últimos dois séculos, globalmente apenas 4% do hidrogénio (65 milhões de toneladas) foi produzido por meio deste método, principalmente devido a considerações económicas. A maior parte desse hidrogénio é gerada como um subproduto da indústria de cloro e soda cáustica. Durante estes desenvolvimentos, quatro tipos de tecnologias de eletrólise da água foram introduzidos com base no seu eletrólito, condições de operação e de agentes iônicos (OH^-, H^+, $O2^-$), como (I) Eletrólise Alcalina (EA) (II) Eletrólise com Membrana de Troca Aniónica (AEM) (III) Eletrólise com Membrana Troca Protões (PEM) e (IV) Eletrólise de Óxido Sólido (SOE). No entanto, os princípios de funcionamento são os mesmos para todos os casos 60. Os quatro tipos de tecnologias de eletrólise da água, vantagens, desvantagens e as suas características técnicas são descritas na Tabela 6 e Tabela 7, respetivamente.

Tabela 6. Vantagens e desvantagens das tecnologias típicas de eletrólise da água [62].

Tecnologia de Eletrólise	**Vantagens**	**Desvantagens**
AE	- Tecnologia bem estabelecida - Comercializado para aplicações industriais - Eletrocatalisadores livres de metais nobres - Custo relativamente baixo - Estabilidade de longa duração	- Densidades de corrente limitadas - Cruzamento dos gases - Eletrólito líquido altamente concentrado (5M KOH)
AEQ	- Eletrocatalisadores livres de metais nobres - Líquido de baixa concentração (1M KOH) eletrólito.	- Estabilidade limitada - Em desenvolvimento
PEM	- Tecnologia comercializada - Opera densidades de corrente mais altas - Alta pureza dos gases - Projeto de sistema compacto - Resposta rápida	- Custo dos componentes da célula - Eletrocatalisadores de metais nobres - Eletrólito ácido
SOE	- Alta temperatura de trabalho - Alta eficiência	- Estabilidade limitada - Em desenvolvimento

Tabela 7. Características técnicas das tecnologias típicas de eletrólise da água (adaptado de [98]).

	AE	**AEM**	**PEM**	**SOE**
Eletrólito	KOH/NaOH (5M)	Suporte de polímero *DVB* com 1M KOH/NaOH	Eletrólito de polímero sólido (*PFSA*)	Zircónica estabilizada com ítrio (*YSZ*)
Separador	Amianto/Zirfon/Ni	Fumatech,	Nafion ®	Eletrólito sólido YSZ
Elétrodo/Catalisador (lado do hidrogénio)	Aço inoxidável perfurado revestido níquel	Níquel	Óxido de irídio	Ni/YSZ

Elétrodo/Catalisador (lado do oxigénio)	Aço inoxidável perfurado revestido níquel	Níquel ou ligas de NiFeCo	Carbono platina	*Perovskites* (LSCF, LSM) (La,Sr,Co,FE) (La,Sr,Mn)
Camada de Difusão de Gás	Malha de níquel	Espuma de níquel/pano de carbono	Malha de titânio/pano de carbono	Malha níquel /espuma
Densidade Corrente Nominal	0,2 - 0,8 A/cm^2	0,2 - 2 A/cm^2	1 - 2 A/cm^2	0,3 - 1 A/cm^2
Voltagem	1,4 – 3 V	1,4 – 2 V	1,4 – 2,5 V	1 – 1,5 V
Temp. Operação	70 – 90 ºC	40 – 60 ºC	50 – 80 ºC	700 – 850 ºC
Pressão Célula	<30 bar	<35 bar	<70 bar	1 bar
Pureza H_2	99,5 – 99, 9998 %	99,9 – 99, 9999 %	99,9 – 99, 9999 %	99,9 %
Eficiência	50 – 75 %	57 – 59 %	50 – 83 %	89 % (Laboratório)
Tempo Vida (*stack*)	60.000 h	>30.000 h	50.000-80.000 h	20.000 h
Estado de Desenvolvimento	Maduro	Desenvolvimento e Pesquisa (D&P)	Comercializado	(D&P)
Área do Elétrodo	10.000-30.000 cm^2	<300 cm^2	1.500 cm^2	200 cm^2
Custo Capital Mínimo (*stack*) 1 MW	270 $/kW	Desconhecido	400 $/kW	>2000 $/kW
Custo Capital Mínimo (*stack*) 10 MW	500 – 1.000 $/kW	Desconhecido	700 – 1400 $/kW	Desconhecido

Embora o hidrogénio extremamente puro pudesse ser simplesmente produzido da água por eletrólise, o alto consumo de eletricidade dos eletrolisadores impede que o custo de produção concorra com outras tecnologias de larga escala contribuindo com uma parcela de cerca de 4% para a geração total [99]. No entanto, se a energia elétrica for fornecida por fontes de energia renovável (FER), como hidrelétrica, eólica e solar, o H_2 produzido é o portador de energia mais limpo, que pode ser usado para armazenar o excesso de eletricidade e melhorar o fator de carga da plantas e eficiência em pequenas escalas. Desta forma, a eletrólise da água oferece a opção mais sustentável e económica [30].

2.2.2.4. Termólise

A termólise ou divisão termoquímica da água é o processo em que a água é aquecida a uma temperatura elevada até se decompor em hidrogénio e oxigénio. Embora, a decomposição da água não é efetuada até que a temperatura esteja muito alta, geralmente acima de 2500 °C, para que a função de Gibbs (ΔG) se torne zero e se tornar viável a separação do hidrogénio [102]. Uma vez que

tais gastos de energia são consideráveis, não poderia ser obtida por fontes de calor sustentáveis, vários ciclos termoquímicos de divisão de água foram propostos para reduzir a temperatura e melhorar a eficiência geral. Ciclos termoquímicos consistem numa série de reações químicas em diferentes temperaturas e constituem dos mais promissores processos através do qual o calor é convertido em energia química na forma de hidrogénio.

A alta temperatura necessária pode ser fornecida por energia solar ou energia nuclear, com o interesse voltado para o progresso em coletores solares 95. Concentração em larga escala de energia solar, pode ser obtida usando refletores parabólicos, ou seja, sistemas de torre e prato, cuja capacidade é expressa em termos de sua razão média de concentração de fluxo (ou sóis)103. A Figura 17 mostra o diagrama do processo termoquímico de separação de água de base solar.

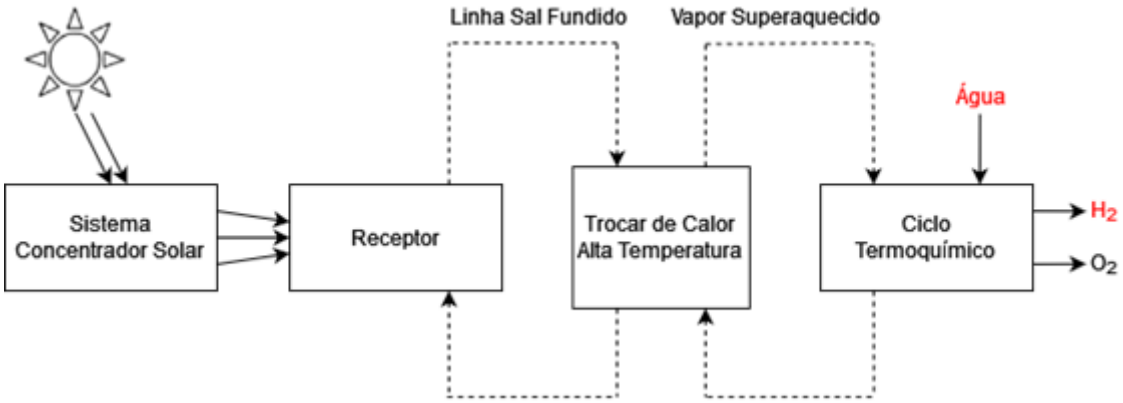

Figura 17. Diagrama do processo termoquímico de separação de água com base solar [66].

Atualmente, os ciclos termoquímicos mais promissores para baixa temperatura parecem ser Cu-Cl e Mg-Cl, sem libertar qualquer GEE para a atmosfera e exigindo pelo menos 550 °C. As eficiências energéticas e taxas de hidrogénio produzidos estão relacionadas com o aumento da intensidade da luz solar [104]. Cabe ressaltar que, além do investimento para os equipamentos necessários, critérios como toxicidade dos elementos envolvidos, disponibilidade e custo de produtos químicos, separação de materiais e problemas de corrosão, são refletidos no custo de produção do H_2 [102].

2.2.2.5. Foto-eletrólise

A foto-eletrólise, em geral, é efetuada quando a energia da luz visível é absorvida com a ajuda de alguns foto-catalisadores e é então utilizado para decompor água em H_2 e O_2 [65]. Na foto-eletrolise, a luz solar é absorvida através de alguns materiais semicondutores e o processo de divisão de água é semelhante a eletrólise. Particularmente, se um fotão com maior energia de banda semicondutora ataca essa superfície semicondutora do ânodo, um par “eletrões-buraco” é

gerado e separado pelo campo elétrico entre o semicondutor e o eletrólito. Os "buracos" permanecem no ânodo onde eles dividem a água em H^+ que torna a viagem através do eletrólito para o cátodo e o O_2 que volta com a água, enquanto os eletrões fluem através de um circuito externo para o cátodo onde eles interagem com H^+ para formar H_2 [105]. Um diagrama esquemático do processo de foto-eletrólise é apresentado na Figura 18.

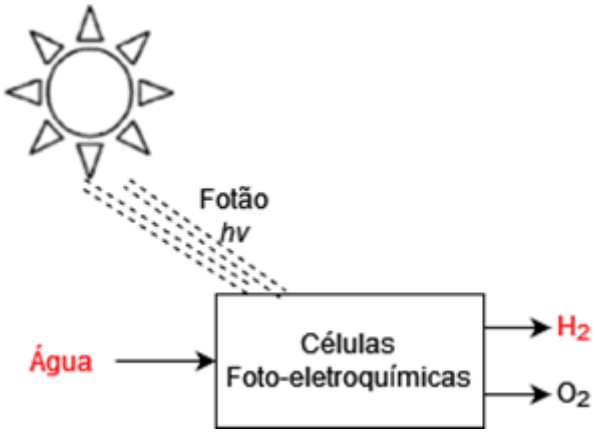

Figura 18. Diagrama do processo foto-eletrólise [66].

Embora a energia livre necessária para a decomposição da água em H_2 e O_2 ser de apenas 1,23 eV, essa separação de eletrões do "buraco", sem o uso de qualquer potencial de polarização externo, requer energia de intervalo de banda alta com um resultado da eficiência geral drasticamente baixo. A melhor combinação estudada de SiC e o TiO_2 fornece um sistema com posições banda adequada e eficiência de fotoconversão de apenas 0,06% [106].

2.2.3. Comparação geral dos métodos de produção hidrogénio

Uma visão geral dos dados relacionados com os processos de produção de hidrogénio estão apresentados e resumidos na Tabela 8 e na Tabela 9. Para avaliar qualitativamente os custos derivados de cada método de produção de hidrogénio, variáveis como fonte de energia, matéria-prima e investimento de capital e CAC em alguns métodos, foram calculados perante outros estudos [66].

Tabela 8: Vantagens e desvantagens dos processos de produção de hidrogénio.

Processo	Eficiência (%)	Vantagens	Desvantagens
RMV	74-85	-Tecnologia mais desenvolvida, infraestrutura existente.	-CO_2 como subproduto, dependência de combustíveis fósseis.

Oxidação Parcial	60-75	-Tecnologia comprovada, infraestrutura existente.	-CO_2 como subproduto, dependência de combustíveis fósseis.
Reformação autotérmica	60-75	-Tecnologia comprovada, infraestrutura existente.	-CO_2 como subproduto, dependência de combustíveis fósseis.
Pirólise hidrocarbonetos	-	-Processo poucas etapas, sem emissões.	-Carbono como subproduto, dependência de combustíveis fósseis.
Pirólise biomassa	35-50	-Matéria-prima abundante e barata, neutra em CO_2.	-Formação de alcatrão, conteúdo variável de H_2 devido à sazonalidade, disponibilidade e de impurezas da matéria-prima.
Gasificação biomassa	-	-Matéria-prima abundante e barata, neutra em CO_2.	-Formação de alcatrão, conteúdo variável de H_2 devido à sazonalidade, disponibilidade e de impurezas da matéria-prima.
Bio-fotólise	10	-CO_2 é consumido, O_2 é o único subproduto, operação em condições amenas.	-Requer luz solar, baixas taxas e rendimentos de H_2, requisito de grande volume do reator, sensibilidade ao O_2, alto custo matéria-prima.
Fermentação escura	60-80	-Neutro CO_2, simples, pode produzir H_2 sem luz, contribui para a reciclagem desperdício, sem limitação de O_2.	-Pré-remoção de ácidos gordos, baixas quantidades de H_2, exigência de grande volume do reator.
Foto-fermentação	0,1	-Neutro CO_2, contribui para a reciclagem de resíduos, pode usar diferentes resíduos orgânicos e águas residuais.	-Requer luz solar, baixas taxas de rendimentos de H_2, baixa eficiência conversão, exigência de grande volume do reator, sensibilidade a O_2.
Eletrólise	50-83	-Sem poluição com fontes renováveis, tecnologia comprovada, infraestrutura existente, matéria-prima abundante, O_2 é o único subproduto, contribui à integração de energias renováveis como opção de armazenamento de eletricidade.	-Baixa eficiência global do sistema, custos altos de capital.
Termólise	20-45	-Matéria-prima abundante, limpa e sustentável, O_2 é o único subproduto	-Toxicidade dos elementos, problemas de corrosão, custos altos de capital.
Foto-eletrólise	0,06	-Matéria-prima abundante, sem emissões, O_2 é o único subproduto.	-Requer luz solar, baixa eficiência de conversão, material foto-catalítico ineficaz.

Tabela 9: Resumo dos diferentes processos de produção de hidrogénio.

Processo	Fonte Energética	Matéria-Prima	Custo H_2 [$/kg]	Ano do Estudo
RM c/ CAC	Combustíveis Fósseis	Gás Natural	2,27	2005
RM s/ CAC	Combustíveis Fósseis	Gás Natural	2,08	2005
GC c/CAC	Combustíveis Fósseis	Carvão	1,63	2005
GC s/CAC	Combustíveis Fósseis	Carvão	1,34	2005
RA c/CAC	Combustíveis Fósseis	Gás Natural	1,48	2005
Pirólise Metano	Vapor gerado internamente	Gás Natural	1,59-1,70	1992
Pirólise Biomassa	Vapor gerado internamente	Biomassa lenhosa	1,25-2,20	2004
Gaseificação Bio.	Vapor gerado internamente	Biomassa lenhosa	1,77-2,05	2004
Bio-Fotólise Dir.	Solar	Água + Algas	2,13	2002
Bio-Fotólise Indir.	Solar	Água + Algas	1,42	2002
Ferm. Escura	-	Biomassa Orgânica	2,57	2014
Foto- Ferm.	Solar	Biomassa Orgânica	2,83	2014
Eletrólise P.S.	Solar	Água	5,89-6,03	2007
Eletrólise Térmica	Solar	Água	5,10-10,49	2007
Eletrólise Eólica	Vento	Água	5,89-6,03	2005
Eletrólise Nuclear	Nuclear	Água	4,15-7,00	2006
Termólise Nuclear	Nuclear	Água	2,17-2,63	2007
Termólise Solar	Solar	Água	7,98-8,40	2007
Foto-Eletrólise	Solar	Água	10,36	2014

Os métodos de produção hidrogénio a partir fontes fósseis são mais vantajosos porque constituem um grupo técnico maduro e altamente desenvolvido por meio de infraestruturas já existentes. Também fornecem uma conversão mais eficiente de energia (até 85%) em comparação com métodos renováveis que os tornam, na maioria casos, a abordagem mais viável economicamente. Em contraste, a dependência de combustíveis fósseis em combinação com o subproduto de CO_2 libertado na atmosfera durante o processo de reforma, são as principais limitações que levam mais investimento em pesquisa e desenvolvimento para métodos alternativos e renováveis. Como os combustíveis fósseis são usados como reagentes e combustível para o próprio processo de produção H_2, estes métodos são fortemente dependentes do preço do petróleo, gás natural e do carvão [66].

A biomassa representa uma matéria-prima renovável e abundante, disponível em quase qualquer lugar. A pirólise e gaseificação termoquímica oferecem um meio eficaz de produção de hidrogénio (eficiência no intervalo de 35–50%) enquanto os processos fermentativos fornecem uma vantagem distinta da produção simultânea de hidrogénio e reciclagem de resíduos. Ambos os métodos têm um efeito neutro na emissão de CO_2 para a atmosfera enquanto a bio-fotólise é considerada como consumidora de CO_2 devido à fotossíntese envolvida durante o processo. Em termos de eficiência, a fermentação escura pode competir com todos métodos listados nas tabelas

referidas em supra, em contraste com bio-fotólise e foto-fermentação que requer luz solar. Em relação às desvantagens, os processos termoquímicos sofrem com a carga de pureza da matéria-prima e sua disponibilidade sazonal, com a consequente variação do teor de H_2 [92,93]. Por outro lado, os processos biológicos fornecem baixas taxas e rendimentos, exigindo maior volume de reatores. Consequentemente, a biomassa poderia contribuir na produção em larga escala somente através de vias termoquímicas de pirólise e gaseificação, considerando que os processos biológicos podem ser usados em pequenas escalas para produção local de H_2 ou para reciclagem centralizada de resíduos e tratamento.

Os caminhos de separação de água ocorrem de forma limpa e sustentável, produzindo apenas H_2 e O_2 e consumindo uma das matérias-primas mais abundantes e renováveis no mundo. A eletrólise é responsável pela emissão de CO_2 somente quando os combustíveis fósseis são usados para produzir a eletricidade necessária. A partir de fontes de energia renováveis, como solar, eólica, hídrica ou nuclear é possível a produção de H_2 e melhorar o fator de carga de uma planta, contribuindo ao aumento da integração das FER. Os ciclos termoquímicos fornecem uma maneira mais eficiente de produção de H_2 com as principais limitações sendo a toxicidade dos elementos, assim como essa separação entre eles. Devido à falta de materiais foto-catalíticos eficazes, a foto-eletrólise é, no entanto, o processo menos eficiente (eficiência de apenas 0,06%). No entanto, comparando todos métodos baseados na sua fonte primária de energia, processos de base solar fornecem a menor eficiência de conversão. Métodos de divisão da água fornecem temperaturas e eficiências de conversão moderadas quando a energia nuclear é usada tanto como a fonte para da eletrólise da água quanto para a separação termoquímica da água.

Avaliando qualitativamente os custos derivados de cada método de produção de hidrogénio, na fonte de energia, matéria-prima e espaço temporal entre 1992 e 2014, Tabela 9, os métodos que produzem H_2 a partir de combustíveis fósseis são obviamente desvantajosos, mesmo com os custos inferiores, com ou sem CAC, e sem interesse futuro de redução de custo, devido a produção de CO_2 fóssil. Por outro lado, a produção de hidrogénio a partir da eletrólise da água, que foi abandonada por algum tempo devido aos custos mais elevados, é agora acoplado as FER para produzir hidrogénio verde. Embora os custos atuais permaneçam mais elevados do que as soluções baseadas em fósseis, as curvas de aprendizagem esperadas para produção de eletricidade FER e eletrolisadores pode torná-lo uma solução viável nas próximas décadas. Uma estimativa das tendências futuras de custo para hidrogénio verde e azul é relatada na Figura 19, com base em estimativas de dados da Bloomberg New York Finance [109].

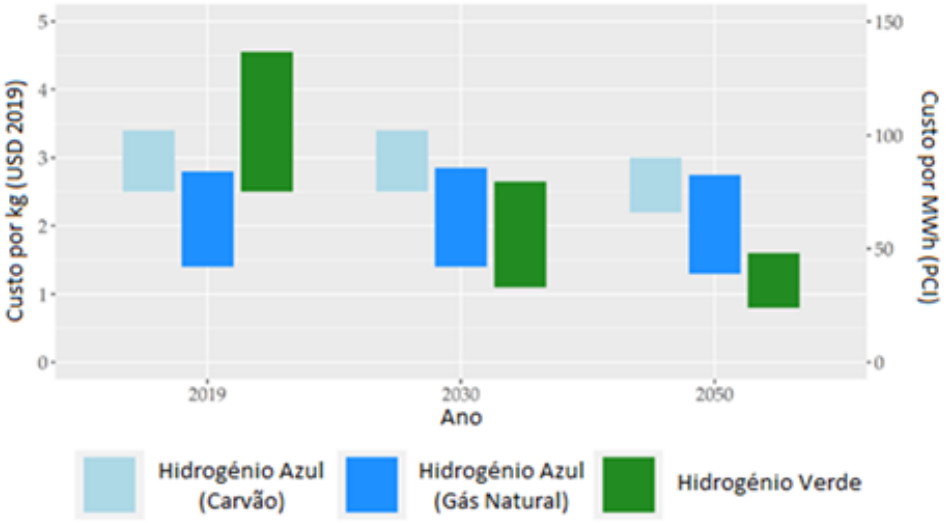

Figura 19. Custo produção atual e previsão do hidrogénio [61].

2.3. Distribuição e uso de hidrogénio

Visando cumprir as metas de segurança no sistema de abastecimento de energia, proteção ambiental e crescimento económico, a introdução do H_2 produzido e operado como combustível e energia apresenta, além das vantagens indiscutíveis, alguns contratempos no desenvolvimento das tecnologias necessárias para armazenamento, transporte e utilização [110]. O transporte de hidrogénio é um aspeto crucial na sustentabilidade na cadeia de abastecimento, tanto do ponto de vista ambiental quanto económico, pois exige um consumo significativo de energia, seja para comprimi-lo ou liquefazê-lo, ou para convertê-lo noutros produtos químicos que são mais fáceis de manusear, como amoníaco ou noutro líquido orgânico transportador de hidrogénio (LOTH) [61]. Existem dois modos possíveis de transporte e distribuição de H_2, primeira categoria diz respeito aos transportes em navios, reboques de caminhão, vagões-tanque ferroviários e contentores, enquanto o segundo inclui os gasodutos [111], os custos ($/kg) face ao volume e distância dos diferentes cenários estão expostos na Figura 20.

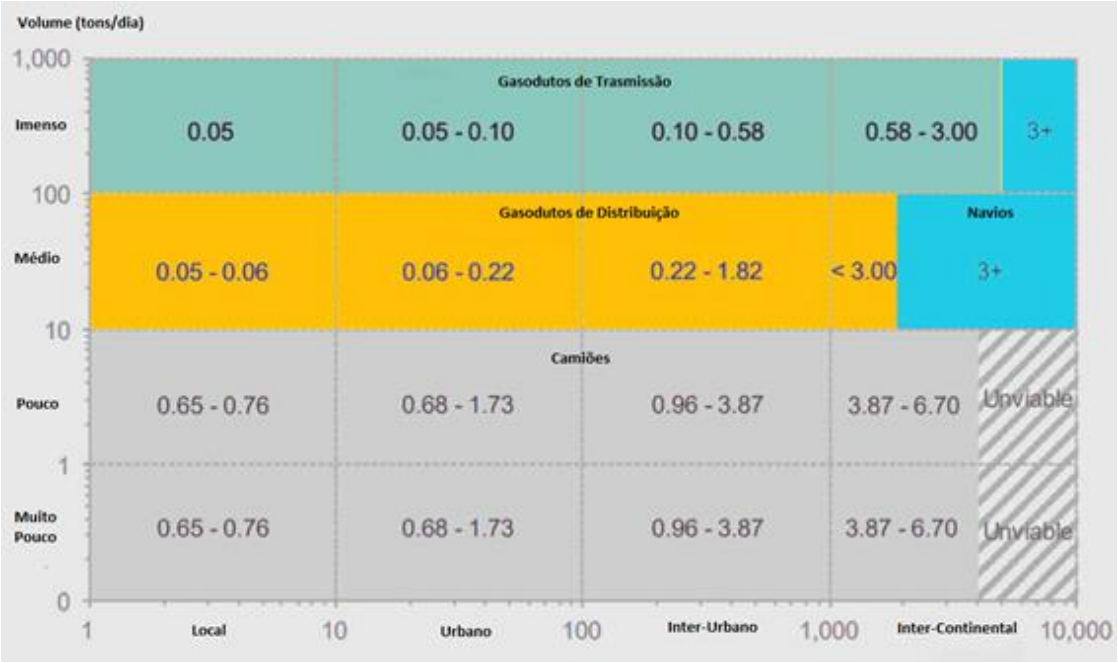

Figura 20. Custo de transporte de hidrogénio (2019) [63].

A baixa capacidade de carga juntamente com a falta de capacidade de lidar com H_2 através do meios convencionais de primeira categoria, resultam em altos custos de entrega [112]. O futuro sistema de transporte e distribuição de H_2 poderá parecer como os atuais gasodutos e podem ser considerados como parte um sistema de redes, incluindo eletricidade e gás natural. Consequentemente, inovações significativas são necessárias para lidar com as perdas no transporte de metano e eletricidade em grandes distâncias, as quais são da ordem de 5–7%, enquanto o uso dos mesmos dutos para H_2 pode aumentar para 20% [113].

O hidrogénio é fundamental em indústrias químicas e de petróleo, pode ser usado em motores de combustão interna, células de combustível, turbinas, fogões, caldeiras a gás [114], em termos de simplicidade, modularidade e proteção ambiental, as células de combustível têm grande interesse em relação à produção de energia, aquecimento e transporte, como ilustra a Figura 21 as aplicações atuais e futuras do H_2.

Figura 21. Ilustração das aplicações presentes e futuras do hidrogénio [115].

Células Combustível Membrana Troca Protões (PEMFC) poderão fornecer desde alguns Watts até centenas de kW para produção de energia e calor combinado em residências e aplicações indústrias, obtendo também eficiência duas a três vezes superior que as dos veículos convencionais, enquanto que as Células de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC) e Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC) estarão disponíveis para distribuição em geração e cogeração industrial de algumas centenas de kW até dezenas de MW [116]. No entanto, a economia do hidrogénio como um sistema de distribuição nacional e internacional ainda está em fase de planeamento final, a possível solução será usar inicialmente pequenos produções de hidrogénio locais para aplicações estacionárias e móveis de pequena escala [113]. A respeito dos veículos à base de hidrogénio, as duas alternativas em consideração são o uso direto de H_2 fornecido pelo estações de reabastecimento ou produção indireta a bordo do H_2 [117].

2.4. Hidrogénio verde e águas residuais

O caminho para o hidrogénio verde é principalmente obtido usando eletrolisadores que utilizam eletricidade renovável como fonte de energia das centrais solares, eólica, hidroelétrica, nuclear e de biomassa para dividir as moléculas de água em hidrogénio e oxigénio. O próximo

caminho do hidrogénio verde é o uso de águas residuais como matéria-prima, tecnologias promissoras de produção de hidrogénio verde estão a ser testadas [118]. A disponibilidade de águas residuais de várias fontes, como ETAR e destilarias, podem ser utilizadas diretamente para produzir hidrogénio verde, no qual é vendido como combustível para diversas aplicações em diversos setores [119].

O tratamento de águas residuais é essencial para proteger o meio ambiente, acoplando a produção substancial de H_2 para prosperar as suas aplicações em setores diversificados e viabilizar e fomentar o tratamento das águas; assim os estudos do tratamento de águas residuais para a produção de H_2 é essencial. Diversas tecnologias foram desenvolvidas e estudadas considerando o potencial das águas residuais para produzir gás. Estas tecnologias possuem diferentes mecanismos, configurações e processos diversificados. Contemplando a exposição abrangente à produção de H_2 a partir de águas residuais, as informações de oito tecnologias emergentes, classificando-os em três classes diferentes, ou seja, dependentes de luz tecnologias, tecnologias independentes de luz e outras tecnologias [119], estão ilustradas na Figura 22.

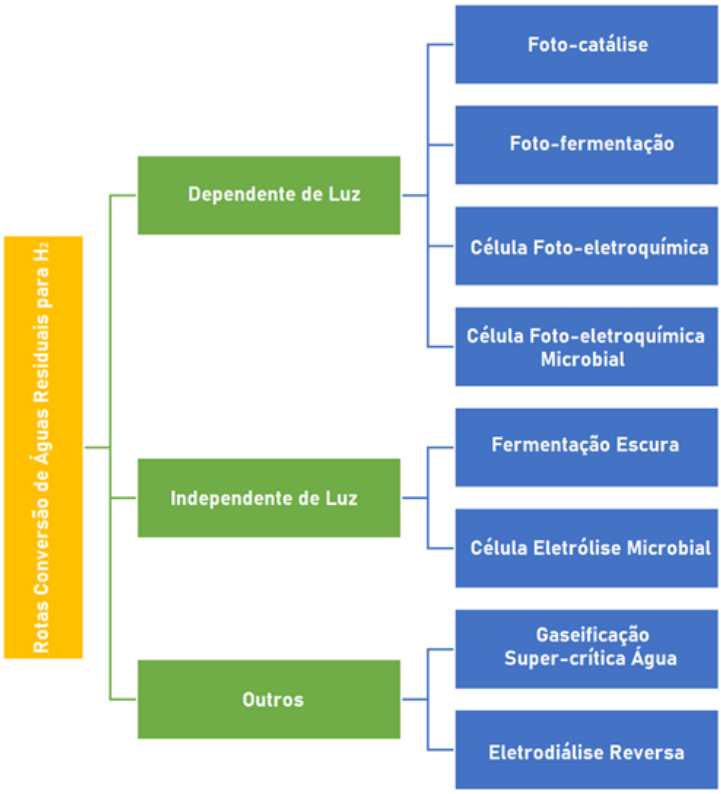

Figura 22. Rotas para conversão de águas residuais em hidrogénio [119].

No que diz respeito às tecnologias dependentes da luz [119]:

- A foto-catálise existe há décadas por causa de suas características atraentes. Os materiais foto-catalíticos representam uma importante classe de componentes para potenciais aplicações em

campos relacionados à energia renovável, como células solares, optoelectrónica e produção foto-catalítica de H_2 [120]. A combinação de vários metais e óxidos com *doping* de diferentes metais sobre os diferentes nanocatalisadores têm grande escopo de pesquisa.

- A foto-fermentação tem uma excelente oportunidade de crescimento. A tecnologia não é economicamente viável por causa de seu mecanismo de trabalho e menor produção de hidrogénio em uma escala maior. A tecnologia pode ser melhorada ao lidar com a dificuldade de projetar sistemas eficientes e foto-biorreatores económicos, que tem sido o principal revés para esta tecnologia para se destacar.
- Nos últimos anos, a foto-eletroquímica celular também teve um bom crescimento na produção de H_2. Quando empregados em CFQ (célula foto-eletroquímica), óxidos de metal, não metal e nanomateriais têm dado resultados promissores. Foto-elétrodos são amplamente utilizados nesta técnica são óxido de zinco, óxido de estanho, pontos quânticos e certos nitretos e sulfetos para reação de divisão de H_2O.
- Por outro lado, a célula foto-eletroquímica microbiana (CFQM), tecnologia mais recente no setor de produção de energia, tem chamado a atenção por tratar diversos poluentes. No entanto, tanto a célula foto-eletroquímica (CFQ) quanto a CFQM estão em estágio de laboratório, com uma taxa de produção de H_2 menor do que outros métodos. Portanto, os avanços posteriores seria tornar esses sistemas mais duráveis.

No que diz respeito às tecnologias independentes de luz, nomeadamente:

- Célula de fermentação e eletrólise microbiana, pode-se concluir da literatura que estas tecnologias são eficientes para a conversão. A produção de H_2 a partir de águas residuais em escala piloto acabarão por salvar o meio ambiente e aumentar a aplicabilidade de H_2 em vários setores.
- A gaseificação é uma novidade exclusiva que ainda não foi examinada numa técnica eficaz e convincente para a pesquisa da produção de H_2. Um aumento na eficiência do processo é apenas o começo, e dificuldades como a área de descarte de carbono ainda precisam de ser resolvidas. Os cientistas estão otimistas de que as descobertas subsequentes mostram um futuro promissor e um potencial económico para a gaseificação.
- A eletrodiálise reversa também criou uma referência nas técnicas potenciais para produzir H_2 de águas residuais. Melhora a eficiência da geração de H_2. As pesquisas em andamento para melhorar as taxas de dissociação entre diferentes bio-resíduos fermentados provavelmente garantirão que muitos setores estão em adaptação e garantirão um futuro de produção de energia limpa.

3. Materiais e métodos

Neste estudo, abordou-se a aplicação da eletrólise como técnica para tratar água residual de uma estação de tratamento e simultaneamente produzir H_2 e O_2, visando a sustentabilidade económica deste serviço. Os testes foram realizados com a eletrólise da água residual da estação de tratamento (ARET), abrangendo ensaios com e sem eletrólitos, assim como diferentes combinações de elétrodos. Realizou-se uma comparação com a água destilada (AD) para avaliar o potencial no tratamento das águas e na produção de gases. Além disso, os testes foram conduzidos em várias configurações, incluindo a adição de NaCl para simular a água do mar e KOH, um eletrólito comum em eletrolisadores. A seleção dos materiais dos elétrodos, como grafite (EG) e aço inoxidável A2 (Inox), também foi considerada, com diferentes combinações de cátodos||ânodos, como grafite||grafite, inox||grafite e inox||inox.

3.1. Amostra de águas residuais

A água residual utilizada para os ensaios de eletrólise é proveniente da Estação de Tratamentos Águas Residuais de Castelo Branco, Figura 23. Esta ETAR está localizada a oeste da cidade, esta detém capacidade para servir 96.000 habitantes-equivalente e para tratar um caudal médio diário de 21.082 m^3/dia [121]. Os efluentes produzidos pelas indústrias e munícipes fluem através das canalizações de esgotos da cidade de Castelo Branco. A amostra em estudo foi recolhida após a gradagem.

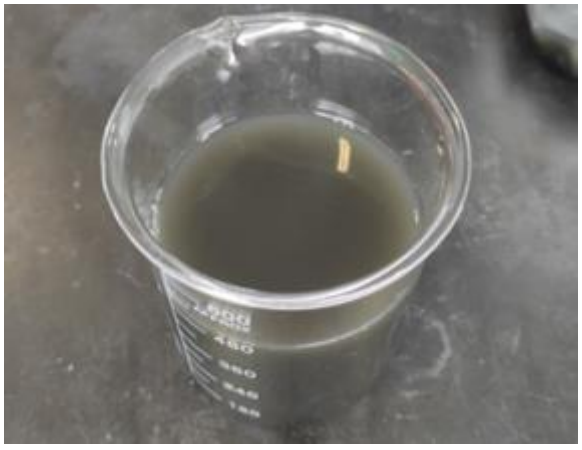

Figura 23. Amostra da água residual da ETAR de Castelo Branco.

3.2. Caracterização da amostra

Metodologias e equipamentos desenvolvidos especificamente para a caracterização de águas permitem determinar as características desta com precisão e, em relativamente pouco tempo, alcançar valores dos principais parâmetros necessários à execução do tratamento e valorização desejados. Na Tabela 10 apresenta-se a lista dos diferentes equipamentos e metodologias utilizados para obter os dados dos parâmetros necessários a fim de comparar os dados antes e após o tratamento das águas residuais através do processo de eletrólise.

Tabela 10: Metodologias e equipamentos utilizados na caracterização das amostras em estudo.

Parâmetro	Unidade	Metodologia/Equipamento
pH	-	Standard Methods 4500-H+ B / Basic 20, Crison
SD	mg L^{-1}	Standard Methods 4500-H+ B / Basic 20, Crison
Potencial Redox	µS	Standard Methods 2580 / Basic 20, Crison
Humidade	%	Standard Methods, section 2540B / Stuart Scientific Furnace e PerkinElmer STA 6000
ST	%	Standard Methods, section 2540B / Stuart Scientific Furnace e PerkinElmer STA 6000
SV	%	Standard Methods, section 2540E / Stuart Scientific Furnace e PerkinElmer STA 6000
Cinzas	%	Standard Methods, section 2540E / Stuart Scientific Furnace e PerkinElmer STA 6000
CQO	mg L^{-1}	PTA-015 / TURNER Model 690 Spectrophotometer
Potencial Oxi-redução	mV	Hanna HI8014 / ORP Meter

O equipamento Hanna HI 9810 Portable pH/EC/TDS Mettler foi utilizado para realizar as medições de potencial hidrogeniónico (pH), sólidos totais dissolvidos e condutividade. Antes das medições foram realizadas as calibrações e seguido o método Standard Methods 4500-H+ B.

Para a determinação da CQO, foi utilizado o método APHA 5220D. O processo consistiu em realizar a digestão em um bloco digestor AL 32 com H_2SO_4 e K_2CrO_7 a 150°C por um período de 2 horas. Para as medições foram utilizados o espectrofotómetro Turner Model 690 Spectrophotometer com um comprimento de onda de 600 nm.

Para a determinação dos sólidos totais padronizaram-se amostras de 20 mL. Estas amostras foram secas a 105°C durante um período de 24 horas como descrito na metodologia *Standard Methods for Water and Wastewater* section 2540B, arrefecidas por 30 minutos e posteriormente pesadas. Para a determinação da quantidade de sólidos totais (ST em mg/L) foi utilizado a equação 1, na qual Pcd (g) corresponde ao peso do cadinho seco; V (mL) é o volume da amostra inicial; e Pf (g) é o peso final da amostra após 24 horas a 105°C. Para os cálculos da percentagem de ST, foi utilizada a equação 2, onde Pcd,a (g) corresponde ao peso do cadinho seco mais o peso da amostra inicial.

$$ST\ (mgL) = (Pf - Pcd) / V * 10^6 \quad (1)$$

$$ST\ (\%) = (Pf - Pcd / Pcd, a - Pcd) * 100 \quad (2)$$

A determinação dos SV foi feita seguindo o *Standard Methods for Water and Wastewater*, section 2540E, o qual consiste em colocar as amostras sem humidade na mufla durante 2 horas a uma temperatura de 550°C. Posteriormente, a amostra é arrefecida por cerca de 30 minutos e pesada. Os valores foram expressos em mg/L e percentagem de sólidos totais de acordo com as equações 3 e 4, respetivamente, onde Psv (g) é o peso da amostra após o arrefecimento.

$$SV\ (mg/L) = (Pf - Psv)\ /V * 10^6 \quad (3)$$

$$SV\ (\%) = (Pf - Psv / Pf - Pcd) * 100 \quad (4)$$

O medidor de potencial de oxidação-redução, determina o valor do potencial de oxidação-redução de uma solução. O potencial de oxidação-redução (POR) é uma medida da capacidade de uma solução oxidar ou reduzir outras substâncias. Possui um elétrodo específico, chamado de elétrodo de referência, que é imerso na solução. O elétrodo de referência é composto por um material estável e de potencial conhecido, como o elétrodo de prata/cloreto de prata (0,22 V condições PTN). O potencial do elétrodo de referência é comparado ao potencial da solução, permitindo a medição do POR.

Para a análise termogravimétrica (TGA), todas as amostras foram previamente secas em cadinhos de porcelana numa mufla por um período mínimo de 24 horas a uma temperatura 105 °C. A análise de TGA foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico (PerkinElmer STA6000), com entre 3,5 e 4,5 mg de amostra e temperatura de 30 a 995 ºC, a uma taxa de aquecimento de 30 ºC min^{-1}, em atmosfera oxidativa. Desta determinação foram retirados os valores de cinzas, carbono fixo e matéria volátil das amostras.

3.3. Determinação de produção de H_2

Para determinar a concentração de hidrogénio foi utilizado o equipamento Riken Keiki Portable Gas Monitor NP-1000 Series em simultâneo com as experiências de eletrólise em modo contínuo, usando o método de condutividade térmica obtendo a % em volume de H_2 dos gases produzidos.

3.4. Ensaios de eletrólise

Este trabalho teve como principal objetivo estudar a aplicação do processo de eletrólise em águas residuais de estação de tratamento de água (ETAR), apresentando uma solução que auxilie no tratamento destes efluentes de forma a compensar os tratamentos convencionais, cujo principal objetivo é a purificação da água, sem aproveitamento energético. Os ensaios consistiram em utilizar água destilada (AD) com eletrólitos, para parâmetro de comparação, e água residual da

estação de tratamento (ARET). Foram utilizados ainda dois tipos de elétrodos, nomeadamente o grafite lápis de 1 mm (EGL) e aço inox A2 (Inox). Para ambos os elétrodos, foi adicionado eletrólitos, NaCl e KOH, como forma de facilitar a passagem dos eletrões durante o processo de eletrólise. Na Tabela 11, são apresentadas as condições em que os ensaios foram realizados.

Tabela 11:Desenho experimental dos ensaios realizados.

Elétrodos		**Águas**	**Adições**	**Siglas**
Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Água Destilada - Amostra padrão	NaCl	AD NaCl - EGL||EGL
			KOH	AD KOH - EGL||EGL
Aço Inox A2 (Inox)	Aço Inox A2 (Inox)		NaCl	AD NaCl - Inox||Inox
			KOH	AD KOH - Inox||Inox
Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Aço Inox A2 (Inox)		NaCl	AD NaCl - Inox ||EGL
			KOH	AD KOH - Inox ||EGL
Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Água residual da estação de tratamento - ARET	-	ARET
			NaCl	ARET NaCl - EGL||EGL
			KOH	ARET KOH - EGL||EGL
Aço Inox A2 (Inox)	Aço Inox A2 (Inox)		-	ARET
			KOH	ARET KOH - Inox||Inox
Grafite Lápis 1 mm (EGL)	Aço Inox A2 (Inox)		-	ARET
			NaCl	ARET NaCl - Inox ||EGL
			KOH	ARET KOH - Inox ||EGL

Em todos os ensaios o produto final expectável em maior quantidade foi o H_2 e produto secundário O_2, e por se tratar de efluente com alta carga orgânica, haverá a formação de outros compostos secundários. A introdução de NaCl a 0,66 M, para simular a composição da água do mar, proporciona uma avaliação da possibilidade de incorporar água do mar às águas residuais, visando otimizar o processo. Já o eletrólito de KOH 2,5%, foi escolhido por ser um eletrólito alcalino, inorgânico, que pode ser utilizado como referência e atualmente é utilizado em equipamentos comerciais devido a sua alta condutividade em solução aquosa.

Os ensaios foram segmentados em duas etapas distintas. Na primeira etapa, foram conduzidos testes exclusivamente com água destilada, incorporando eletrólitos de NaCl e KOH. Na segunda etapa, os ensaios foram realizados utilizando a ARET, tanto sem eletrólitos quanto com os eletrólitos selecionados.

A escolha de utilizar o NaCl como eletrólito na primeira etapa dos ensaios não foi aleatória, mas sim uma decisão estratégica com o intuito de simular as condições encontradas na água do mar. Esta escolha é particularmente relevante à luz da crescente escassez de água doce em várias partes do mundo. Em regiões que possuem acesso ao litoral, o uso da água salgada pode ser uma alternativa valiosa à água doce, cuja disponibilidade é limitada. Ao selecionar o NaCl como eletrólito, estamos a replicar as condições eletrolíticas que seriam encontradas em processos de eletrólise que utilizam a água do mar como matéria-prima. Essa abordagem permite-nos obter

insights valiosos sobre como a presença de eletrólitos influencia a produção de H_2 e O_2, especialmente em contextos com elevada concentração de sais. Além disso, é crucial considerar o conhecimento sobre a utilização do hidróxido de potássio na tecnologia de eletrólise. O KOH é frequentemente empregue como eletrólito alcalino em células de eletrólise, facilitando a condução de eletricidade e as reações eletroquímicas. A sua presença contribui para aumentar a eficiência da produção de gases e pode servir como uma alternativa viável ao NaCl, dependendo do contexto específico. A exploração de ambos os eletrólitos, NaCl e KOH, proporciona uma base sólida para a comparação dos resultados obtidos, fundamentando assim as conclusões alcançadas neste estudo. Consequentemente, a inclusão destes elementos não apenas reflete a pertinência industrial e científica do estudo, mas também estabelece uma base essencial para avaliar os efeitos de diferentes eletrólitos na produção de H_2 e O_2 a partir da água residual da estação de tratamento. Os ensaios foram realizados conforme a Figura 24. Já as condições em que os ensaios foram realizados são apresentadas na Tabela 12.

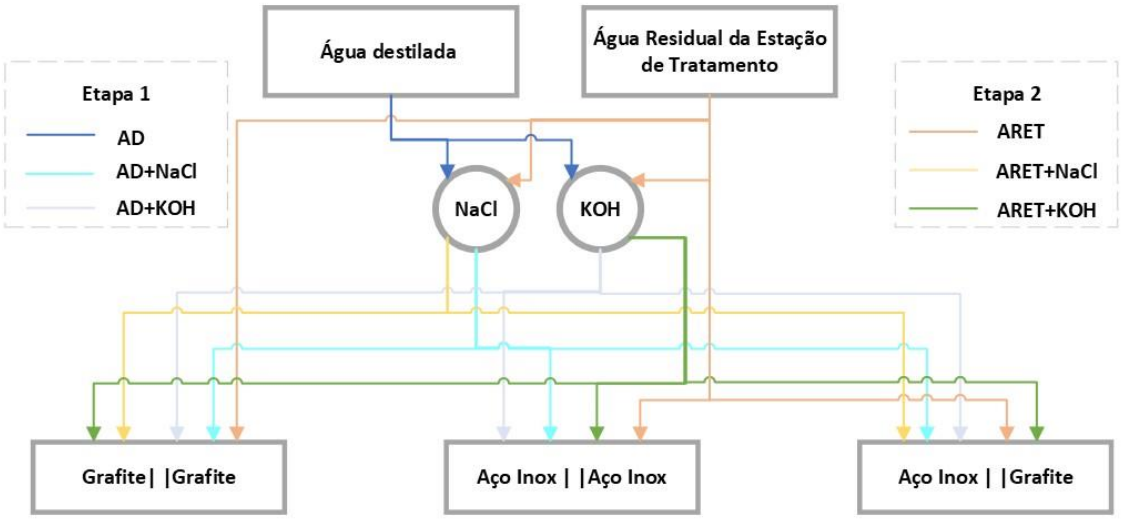

Figura 24: Fluxograma dos ensaios realizados com as diferentes amostras.

Tabela 12: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de eletrólise.

Amostra	Tempo de operação (min.)	Temperatura (ºC)
AD NaCl - EGL||EGL	60	23
AD KOH - EGL||EGL	20	22
AD NaCl - Inox||Inox	5	23
AD KOH - Inox||Inox	30	22
AD NaCl - Inox ||EGL	30	23
AD KOH - Inox ||EGL	20	22
ARET - EGL||EGL	60	22
ARET NaCl - EGL||EGL	50	23
ARET KOH - EGL||EGL	30	23
ARET - Inox||Inox	52	21
ARET KOH - Inox||Inox	12	22
ARET - Inox ||EGL	52	21
ARET NaCl - Inox ||EGL	20	22
ARET KOH - Inox ||EGL	10	23

3.4.1. Fonte de tensão

A fonte de tensão de corrente contínua utilizada nas experiências, Figura 25, teve como objetivo de simular uma fonte de energia renovável, nomeadamente os painéis solares fotovoltaicos de 12 V, foi o modelo KIOTTO PS23023, com faixas operacionais de 0-3 A e 0-30 V. O terminal negativo da fonte foi conectado ao elétrodo para produção de hidrogénio (cátodo) e o terminal positivo no elétrodo para produção de oxigénio (ânodo). Os ensaios foram realizados com uma voltagem de trabalho de 12 V e com a amperagem entre 0,1 e 1,8 A, dependendo da sua condutividade e duração do processo de eletrólise.

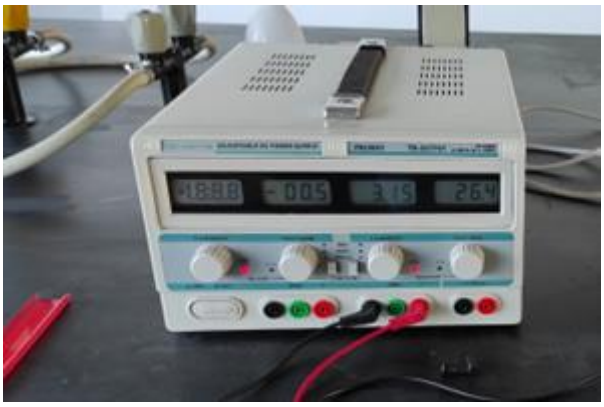

Figura 25: Fonte tensão de corrente contínua.

3.4.2. Elétrodos

A grafite tem propriedades metálicas e não metálicas sendo assim útil como elétrodo [122], 4% da grafite mundial é usada para produzir lápis constituído por pó fino de grafite num inorgânico (resina) ou matriz orgânica (argila ou um polímero, por exemplo, celulose). As minas de grafite para lápis são materiais compostos de grafite (~65 %), argila (~30 %) e um aglutinante (cera, resinas ou polímeros) [123]. As hastes de grafite de lápis usadas como elétrodos são atualmente conhecidos como elétrodos de grafite lápis (EGL) [124]. O material elétrodo do EGL é representado por um lápis de escrita com o seu propósito geral, oferecendo as vantagens de ser amigável ao usuário e ao meio ambiente (não é tóxico), amplamente disponível comercialmente, baixo custo, sendo assim um produto descartável e facilmente renovável [125]. A alta reatividade eletroquímica dos EGL pode ser devida à morfologia irregular da superfície da grafite que pode aumentar a área de superfície ativa do elétrodo, enquanto os locais do plano na superfície resultam numa melhor transferência de eletrões e uma maior resistência à passivação da superfície [126]. EGL foram utilizados devido à sua disponibilidade de mercado, baixo custo e boas características técnicas para a eletrólise, dando assim uma noção de performance relativa dos elétrodos de grafite próprios para a eletrólise.

Outro elétrodo utilizado A2, classe de aço inoxidável mais utilizada (para a produção em massa de elementos de fixação) - também denominada 18/8 (18 % Cr, 8 % Ni) - apresenta excelente resistência à corrosão sob condições atmosféricas normais, em ambientes húmidos e quando exposta a ácidos oxidantes, orgânicos e muitas soluções alcalinas. Uma vez que o aço inoxidável A2 não contêm molibdénio (Mo), não é adequado para utilização em ácidos não oxidantes e agentes com teor de cloreto, isto é, em piscinas e água do mar [127]. A escolha deste material baseou-se no teor de níquel, crómio, estabilidade em meio alcalino assim como a sua disponibilidade comercial e baixo custo de aquisição. Na Figura 26 encontra-se os elétrodos utilizados nas

experiências laboratoriais, com área de superfície mergulhada de 160 mm^2 cada elétrodo utilizado.

Figura 26. Elétrodos aplicados nas experiências laboratoriais: (a) Aço inox A2; (b) Haste grafite lápis.

3.4.3. Célula eletrolítica

Foi montada uma célula eletrolítica utilizando um balão de fundo redondo com 3 juntas, com um volume de trabalho de 250 mL, conforme Figura 27. Nas entradas laterais foram colocados os elétrodos e selados com fita para garantir que o processo seja estanque. Na entrada central foi adicionada a sonda de amostragem de gás que pertence ao medidor de hidrogénio, sendo assim possível analisar a quantidade de hidrogénio produzido durante o processo.

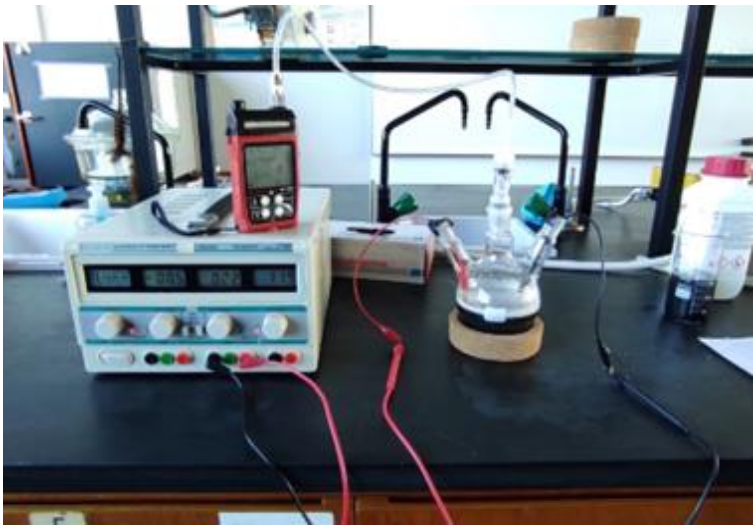

Figura 27. Bancada unidade experimental com a célula eletrolítica conectada à fonte de tensão de corrente contínua.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização da amostra de água residual

A determinação de parâmetros físico-químicos tais como pH, condutividade, sólidos totais, dissolvidos, CQO, entre outros, da água é fundamental para detetar alterações ou para determinar padrões de qualidade, e a partir dessas análises adotar medidas de correção de modo a tratar e manter a potabilidade das águas [128].

Foram realizadas as caraterizações iniciais para as diferentes amostras, conforme a Tabela 13. A AD com a adição dos eletrólitos de NaCl e KOH foi caracterizada quanto ao pH, SD e condutividade. Já a amostra com ARET e amostras com ARET e adição dos eletrólitos, foram caracterizadas quanto ao pH, SD, condutividade, CQO, ST, matéria volátil, carbono fixo e cinzas.

As amostras de AD NaCl e ARET são muitos simulares relativamente ao valor de pH, sendo possível notar que ao adicionar NaCl em ARET ocorre um incremento do pH de cerca de 10 %. A incorporação de NaCl também aumenta a quantidade de SD e ST, sendo um aumento de 1,75 e 1,67 vezes respetivamente.

Tabela 13: Caracterizações físico-químicas para as amostras antes do processo de eletrolise.

Amostra/Parâmetro	pH	SD	Condutividade	CQO	ST	Matéria Volátil	Carbono Fixo	Cinzas
	-	mg/L	µS/cm	mg/L	mg/L	%	%	%
AD NaCl	7	8570	>10000	-	-	-	-	-
AD KOH	11,9	8830	>10000	-	-	-	-	-
ARET	7,1	3130	6240	8873	28125	25,55	28,73	37,83
ARET+NaCl	7,7	8620	>10000	6181	47222	7,5	4,89	85,88
ARET+KOH	12,3	8380	>10000	5993	33684	3,81	3,14	87,51

4.2. Ensaios de eletrólise

Os ensaios de eletrólises foram realizados nas condições apresentados na Tabela *14*.

Tabela 14: Condições dos processos de eletrólise.

Ensaio	Tempo do ensaio (min.)	Amperagem (A)	Voltagem (V)
AD NaCl - EGL||EGL	60	0,41-0,71	12
AD NaCl - Inox||Inox	5	0,94-1,79	12
AD NaCl - Inox ||EGL	30	0,73-1,2	12
AD KOH - EGL||EGL	20	0,55-0,16	12
AD KOH - Inox||Inox	30	0,72-0,83	12
AD KOH - Inox ||EGL	20	0,85-0,08	12
ARET - EGL||EGL	60	0,09-0,05	12

ARET- Inox||Inox	52	0,15-0,13	12
ARET- Inox ||EGL	52	0,15-0,06	12
ARET NaCl - EGL||EGL	50	0,63-0,72	12
ARET NaCl - Inox ||EGL	20	0,86-1,04	12
ARET KOH - EGL||EGL	30	0,41-0,16	12
ARET KOH - Inox||Inox	12	0,87-0,94	12
ARET KOH - Inox ||EGL	10	0,51-0,1	12

Na Tabela 15 estão as características físico-químicas para os ensaios que foram realizados com água destilada e os diferentes eletrólitos.

Tabela 15: Caracterização físico-química dos ensaios realizados com AD e adição dos eletrólitos de NaCl e KOH.

Ensaio	**pH**	**SD**	**Condutividade**
		mg/L	**µS/cm**
AD NaCl - EGL||EGL	11,2	7400	>10000
AD NaCl - Inox||Inox	10,8	7570	>10000
AD NaCl - Inox ||EGL	11	7250	>10000
AD KOH - EGL||EGL	12,1	8800	>10000
AD KOH - Inox||Inox	12,1	8200	>10000
AD KOH - Inox ||EGL	12,3	8200	>10000

Na Tabela 16, encontram-se as caracterizações para os ensaios realizados com ARET assim como as amostras de ARET com adição dos eletrólitos e as 3 diferentes composições de elétrodos. Valores de consumo energético de cada amostra e valores detalhados para as determinações de ST e CQO encontram-se nos Anexos I e II, respetivamente.

Tabela 16: Caracterização físico-química para os ensaios realizados com ARET com e sem adição de eletrólitos de NaCl e KOH.

Ensaio	**pH**	**SD**	**Condutividade**	**CQO**	**ST**	**Matéria Volátil**	**Carbono Fixo**	**Cinzas**
	-	**mg/L**	**µS/cm**	**mg/L**	**mg/L**	**%**	**%**	**%**
ARET - EGL||EGL	7,9	2730	5500	7472	5003	24,91	27,88	37,9
ARET- Inox||Inox	8,1	2150	4300	6723	5557	24,27	28,4	38,75
ARET- Inox ||EGL	8	2730	5440	4223	5625	23,65	28,46	38,64
ARET NaCl - EGL||EGL	9,2	7510	>10000	8222	44706	8,01	2,97	86,91
ARET NaCl - Inox ||EGL	8,4	8020	>10000	6573	42380	7,04	0,84	89,21
ARET KOH - EGL||EGL	12,4	7720	>10000	6306	35789	2,59	1,11	77,55
ARET KOH - Inox||Inox	12,4	7460	>10000	9222	31248	2,11	0,96	74,9
ARET KOH - Inox ||EGL	12,3	8210	>10000	7056	34706	2,86	1,65	79,98

O uso do Inox no ânodo na experiência com a água residual e NaCl foi desprezado, visto que resultaria na poluição da água e não produziria O_2, devido à reação do Fe com Cl, formando compostos complexos com o ferro, facilitando a dissolução do metal e acelerando a corrosão. A corrosão do ferro com água do mar pode levar à formação de depósitos de óxido de ferro, desgaste e enfraquecimento do material.

É possível observar que para o ensaio ARET - Inox ||EGL, uma diminuição da CQO e Sólidos Totais, de 52,4 % e 80 %, respetivamente, com o ensaio realizado de 52 mins e uma corrente que possui uma variação de 0,15 até 0,06 A, a diminuição da corrente dá-se devido ao desgaste rápido dos elétrodos de EGL e reações que se foram desenvolvendo. A redução na condutividade, sólidos dissolvidos e totais o reflete a oxidação dos compostos orgânicos de massa molecular pesada.

Embora a diferença dos resultados das análises pré e pós eletrólise nos ensaios com a adição de eletrólitos sejam antagónicas à intenção de tratamento/purificação da água, a produção de gases clorídrico, hidrogénio e oxigénio foi alta com corrente máxima de 1,04 A em 20 min, com consumo de 8 mL de água. No entanto, para estes eletrólitos todos os equipamentos necessitam de estar preparados para o cloro iónico (Cl^-), dado que, reage com metais presentes nos equipamentos, formando compostos que são altamente corrosivos e destrutivos aos materiais reduzindo a sua vida útil, que pode levar a custos adicionais para reparo ou substituição de equipamentos e também pode afetar a eficiência do processo de tratamento. No entanto o cloro gasoso (Cl_2) também é obtido e caso pretendido este pode ser capturado e vendido [129].

Assim como na adição de NaCl, KOH têm o mesmo efeito antagônico aos pretendidos para a purificação da água, embora ajude na produção dos gases H_2 e O_2. No entanto o excesso de potássio em ETAR pode ser um problema, pois pode afetar negativamente o processo de tratamento e a qualidade da água tratada, pois interfere com a atividade bacteriana no processo de tratamento biológico e também pode levar a um crescimento excessivo de algas e outros organismos aquáticos, sendo o potássio um elemento importante na nutrição de plantas [130].

Os resultados obtidos quando adicionado os compostos iónicos às águas residuais e submetidos à eletrólise, proporciona à ocorrência de diversas reações secundárias. A eletrólise sendo um processo eletroquímico que envolve a passagem de corrente elétrica através da água ou de soluções iónicas produz produtos químicos e gases. Durante este processo, os iões presentes na água ou solução são oxidados ou reduzidos [131]. Uma das reações secundárias que pode ocorrer durante a eletrólise é a formação de subprodutos tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente. Por exemplo, a eletrólise de águas residuais contendo iões cloreto produz cloro gasoso, que é altamente tóxico e pode representar um risco para a saúde e a segurança dos trabalhadores da ETAR [132], caso não seja considerada a sua produção, uso e captura. Outros subprodutos, como peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido peracético (PAA), que são compostos oxidantes e podem

afetar a qualidade da água tratada. Esses compostos podem ter um efeito prejudicial sobre os organismos aquáticos e também podem reagir com outros compostos presentes na água, produzindo subprodutos indesejáveis. Portanto, é importante que as estações de tratamento de águas residuais avaliem cuidadosamente a adição de compostos iónicos e os processos de eletrólise usados para tratar as águas residuais para garantir a segurança dos trabalhadores da ETAR e proteger o meio ambiente [133].

A experiência com a água residual foi a única com ambos os resultados positivos na produção de gases e no tratamento parcial da água, em que os elétrodos Inox||EGL obtiveram a melhor eficácia mesmo quando a condutividade desta amostra fosse inferior ao relatado na literatura, isto pode dever-se a vários fatores externos, mas sem alterar os resultados da eletrólise esperados. Houve problemas com a formação de bolhas em todas as experiências com a água residual pois devido às suas características aprisionava os gases e rapidamente efervescia através do tubo de saída, impossibilitando na prática a análise do gás produzido.

4.3. Produção de hidrogénio e oxigénio

A produção de H_2 e O_2 calculada teoricamente destaca a diferença entre a potência fornecida ao sistema e o consumo do eletrólito com a produção de gases presentes na Tabela 17 e Tabela 18. No entanto, sendo a eletrólise um processo físico-químico em que uma corrente elétrica é usada para decompor uma substância em seus componentes básicos, a diferença entre a quantidade de energia elétrica fornecida e o consumo de eletrólito em diferentes ensaios pode ser causada por uma variedade de fatores, incluindo a composição da amostra, a natureza do eletrólito e as condições de eletrólise. Essa diferença pode indicar a formação de efeitos secundários da eletrólise, como a formação de subprodutos ou a degradação dos componentes da amostra [134].

A diferença entre a energia elétrica fornecida e o consumo de eletrólito não é necessariamente uma indicação direta da formação de efeitos secundários da eletrólise. É necessário realizar análises mais detalhadas e específicas para identificar a presença de subprodutos e efeitos secundários da eletrólise [135].

Tabela 17. Razão entre consumo de energia com o eletrólito consumido.

Elétrodos	**AD NaCl (W/mL)**	**AD KOH (W/mL)**	**ARET (W/mL)**	**ARET NaCl (W/mL)**	**ARET KOH (W/mL)**
EGL||EGL	6048	5112	3024	2430	4887
Inox||Inox	-	4185	749	-	352
Inox ||EGL	4169	6696	1310	1710	732

Tendo em conta uma eficiência de 100 % da eletrólise, uma produção máxima entre estes elétrodos e eletrólitos poderia ter os seguintes valores apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Produção de H_2 e O_2 calculados em base da experiência prática.

Amostra	**H_2 (µg/s)**	**O_2 (µg/s)**
AD NaCl - EGL||EGL	11,61	92,86
AD KOH - EGL||EGL	10,88	87,06
AD NaCl - Inox||Inox	28,29	-
AD KOH - Inox||Inox	16,06	128,58
AD NaCl - Inox ||EGL	20,01	160,02
AD KOH - Inox ||EGL	17,1	136,81
ARET - EGL||EGL	1,45	11,61
ARET NaCl - EGL||EGL	13,99	111,93
ARET KOH - EGL||EGL	5,91	47,26
ARET - Inox||Inox	2,92	23,33
ARET KOH - Inox||Inox	18,76	150,08
ARET - Inox ||EGL	2,18	17,41
ARET NaCl - Inox ||EGL	19,69	157,54
ARET KOH - Inox ||EGL	6,32	50,58

Ao comparar a corrente fornecida em todas as amostras, mantendo a voltagem constante em todas as experiências, observaram-se resultados de eficiência próximos de 100% nas águas residuais utilizando o eletrólito de ARET NaCl-Inox||EGL em comparação com os resultados de AD NaCl. Tendo em conta que há a produção de gás cloro e outros problemas inerentes a este composto e do KOH, essencialmente nas ETAR, apenas poderiam ser usadas em quantidades ínfimas em algumas situações, também se os subprodutos forem tidos em conta e capturados para uso ou venda. Observando os valores das ARET o melhor resultado foi de aproximadamente de 10,9 % de eficiência para o melhor resultado obtido das amostras de referência de AD.

Apesar de não ter sido possível calcular a eficiência real devido a problemas técnicos, considerando todas as variáveis envolvidas no processo de eletrólise, obteve-se a produção de gás H_2 e O_2 assim como uma descoloração e aglomeração de resíduos sólidos das águas residuais como se expectava, provando que mesmo em condições não ideias de funcionamento e com elétrodos não preparados para estas funções, este conceito pode ser utilizado em zonas de baixa precipitação ou seca ou em indústrias no qual também tenham interesse na rentabilização e produção de outros subprodutos além dos gases.

4.4. Determinação do potencial de oxidação-redução (POR) das amostras

POR é uma medida que indica o grau em que uma substância é capaz de oxidar ou reduzir outra substância resultando em um valor positivo ou negativo em milivolts (mV). Quando usado em sistemas de tratamento de águas residuais, o potencial de oxidação-redução é uma medida da capacidade ou potencial das águas residuais para permitir a ocorrência de reações específicas (oxidação-redução). Reações importantes de oxidação-redução em sistemas de tratamento de águas residuais incluem nitrificação, desnitrificação, remoção biológica de fósforo, produção biológica de mau cheiro e remoção de CQO (compostos que contêm carbono e hidrogénio). A Figura 28 mostra as faixas no qual a água residual sofre estas reações.

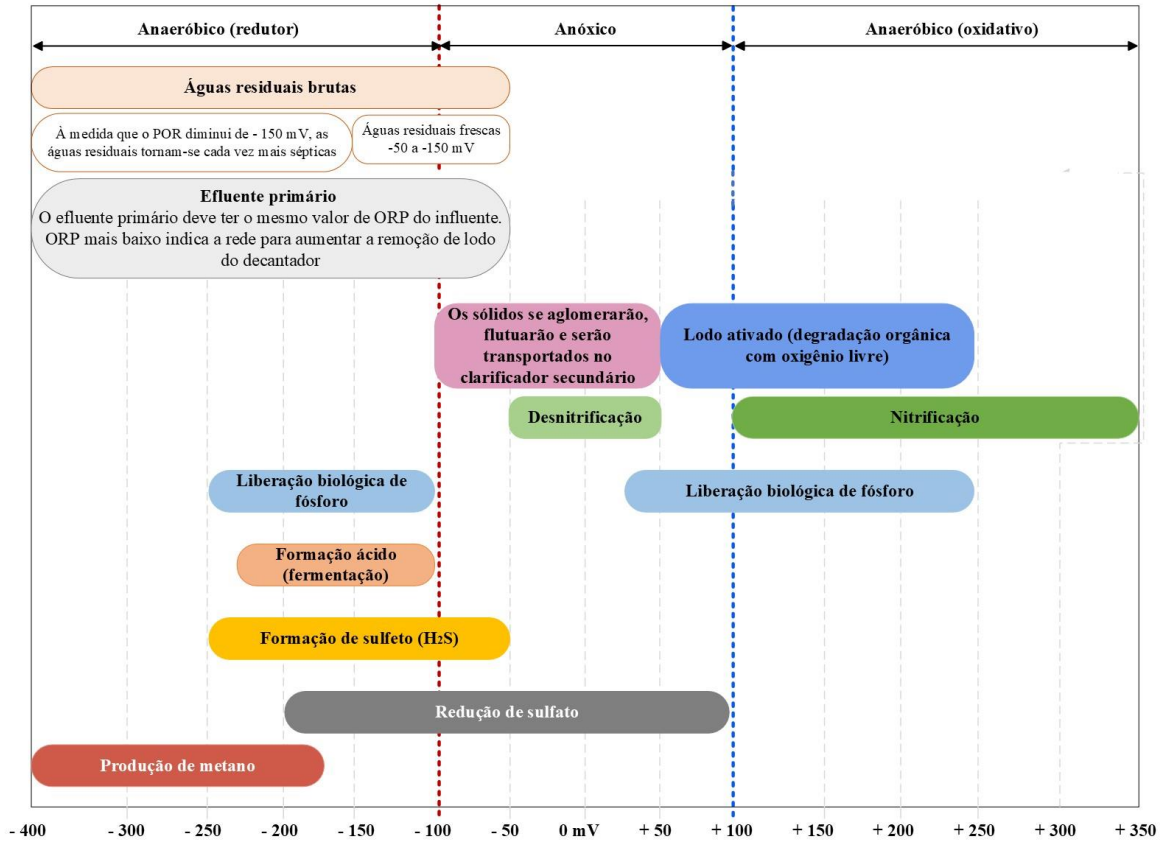

Figura 28: Faixas POR das águas residuais [136].

Os resultados obtidos utilizando as amostras com maior potencial de tratamento e produção de gases foram analisadas (ARET- Inox ||EGL e ARET NaCl - Inox ||EGL). A Figura 29 mostra os valores POR obtidos.

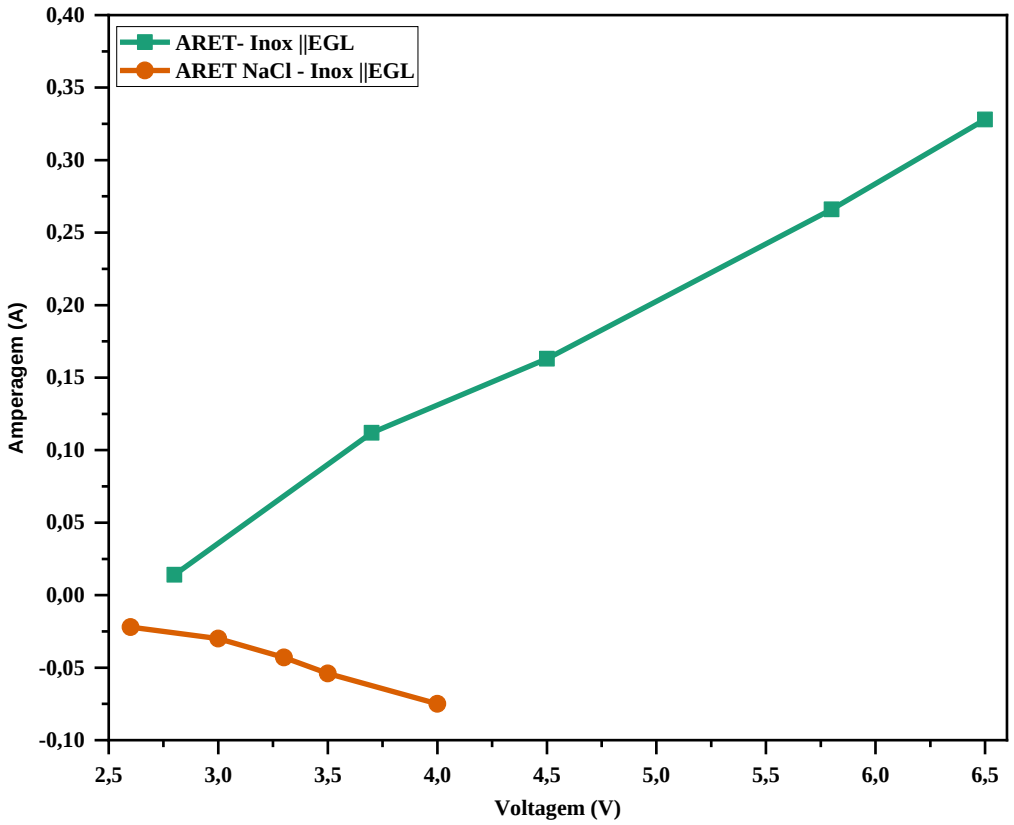

Figura 29: Potencial de oxidação-redução para os ensaios de ARET – Inox ||EGL e ARET NaCl - Inox ||EGL

Os valores POR obtidos reafirmam os resultados de redução de CQO com a amostra ARET-Inox ||EGL e a inalteração com a amostra de ARET NaCl - Inox ||EGL. É possível concluir que a água residual com estes elétrodos possui as características necessárias para o tratamento da água e produção de gases, não sendo assim necessária a adição de NaCl para que se consiga obter resultados relevantes para a eletrólise.

5. Avaliação económica

Nesta secção foi realizado um estudo de uma avaliação técnico-económica com a tecnologia de eletrólise da água para a valorização energética e contribuição para o tratamento do afluente numa ETAR. O principal objetivo desta secção é contribuir para a definição da viabilidade económica desta tecnologia como fonte de gases renováveis sustentáveis e suporte no tratamento das águas residuais, e também proporcionar uma alternativa ao sector tratamento de águas residuais, de forma a rentabilizar estas águas e obter outros subprodutos como H_2 e O_2.

5.1. Pressupostos

Utilizando o conceito descrito neste trabalho, de utilização de águas residuais como matéria-prima para o processo de eletrólise, obtêm-se dois produtos: H_2, usado como matéria-prima para inúmeras indústrias e especialmente uma fonte de energia; e O_2, que tem diversas finalidades incluindo na indústria química, alimentar e medicina. Os pressupostos para a implementação do eletrolisador, tendo por base a ETAR de Castelo Branco, foram os seguintes:

- Eletrolisador de 1 MW nominal;
- 24 h trabalho diário;
- 20 % eficiência.

A água residual chega à estação de tratamento e, após passagem pela gradagem e tamisagem, é parcialmente redirecionada por um desvio para a zona de eletrólise, onde a necessidade de alimentação seria de 270,1 kg/h para uma eficiência de 100 % de eletrólise (20 % eficiência utilizada neste cenário). No entanto, para o caso prático de funcionamento e manutenção dos elétrodos submersos, um caudal de 300 a 500 L (0,3 a 0,5 m^3) pode ser desviado, e uma média de 875 m^3/h caudal de água é recebida nesta estação.

A energia necessária ao processo de eletrólise, é fornecida por uma central solar fotovoltaica e eólica dedicada de 1 MW nominal, de forma a obter um funcionamento de 24 h por dia. O gás produzido eletrolisador é capturado por sistemas de tubagens em vácuo e introduzido em tanques de armazenamento com capacidade de até 15 h de enchimento, através de compressores dedicados para cada gás, com a finalidade de venda e/ou uso próprio, como por exemplo, utilização do O_2 na oxigenação das águas nas etapas de tratamento, caso seja mais favorável. A água desviada para o tanque de eletrólise é depois enviada de volta para a próxima etapa de tratamento.

5.2. Investimento

5.2.1. Central elétrica solar e eólica [137–139]

O preço de uma central solar e eólica de 1 MW para o distrito de Castelo Branco pode variar dependendo de vários fatores, como o tipo de equipamento utilizado, a qualidade do projeto, a localização, as condições do solo e do clima, entre outros.

No entanto, em termos gerais, o custo médio de instalação de uma central solar e eólica de 1 MW pode variar de cerca de 1,2 a 2,5 milhões euros, dependendo dos fatores mencionados acima.

É importante ressaltar que o custo inicial de instalação pode ser alto, e que uma central solar ou eólica pode ter praticamente o mesmo valor de instalação para cada e ficamos mais vulnerável à intermitência da produção de energia, mas neste sistema híbrido os benefícios de longo prazo da energia renovável podem compensar esses custos. Além disso, os preços dos equipamentos e tecnologias solares e eólicas têm diminuído nos últimos anos, tornando a energia renovável cada vez mais acessível e competitiva em relação às fontes de energia convencionais.

5.2.2. Elétrodo de grafite [140]

Em processos de eletrólise industrial, a grafite de elétrodo é um material comum usado por sua alta condutividade elétrica, alta resistência à corrosão e baixa reatividade química. A vida útil da grafite de elétrodo pode variar dependendo do processo específico em que será utilizado, das condições operacionais e das especificações do elétrodo.

Em geral, a grafite de elétrodo pode durar várias semanas ou meses em operações contínuas de eletrólise, mas a duração exata dependerá do processo específico. O desgaste da grafite de elétrodo pode ser causado pela erosão mecânica, pela corrosão química, pela oxidação, pelo desgaste abrasivo e outros fatores.

A vida útil dos elétrodos pode ser melhorada através de medidas como o uso de revestimentos protetores, a otimização das condições operacionais e o monitoramento regular da condição dos elétrodos. Em alguns casos, os elétrodos podem ser reparados ou recondicionados para estender sua vida útil.

De acordo com dados da Statista, em 2020, o preço médio da grafite de elétrodo de alta qualidade na Europa foi de cerca de 2.400 € por tonelada, necessitando de certa de 56,55 kg deste material para cerca de 1 mês (assumindo uma média do tempo útil), o que teria um custo mensal de 23,57 €. Os resultados obtidos para o elétrodo de grafite foram os seguintes:

- Potência: 1 MW
- Corrente: 20 A/cm²
- Área superficial necessária: 1 MW / (20 A/cm²) = 50.000 cm²
- Área de um círculo com 20 cm de diâmetro: π × (20 cm / 2)² = 314 cm²
- Comprimento necessário do cilindro: 50.000 cm² / 314 cm² ≈ 159 cm
- Volume do cilindro: π × (20 cm / 2)² × 159 cm = 31.416 cm³
- Massa do grafite: densidade do grafite (cerca de 1,8 g/cm³) × volume do cilindro = 56.549 g = 56,55 kg

5.2.3. Elétrodo de aço inoxidável [104,105]

Na eletroquímica da água, os aços inoxidáveis mais utilizados na eletrólise de águas residuais são os austeníticos da série 300, especialmente o aço inoxidável tipo 316L.

O aço inoxidável tipo 316L possui alta resistência à corrosão, boa condutividade elétrica, boa soldabilidade e facilidade de usinagem, o que o torna adequado para uso em elétrodos de água de esgoto. Além disso, o aço 316L é resistente à corrosão em ambientes com alta concentração de cloretos e outros iões corrosivos presentes em águas residuais.

É possível que os elétrodos de aço inoxidável tipo 316L possam durar vários anos em operação, especialmente se forem tomadas precauções adequadas para minimizar a corrosão e os danos mecânicos. A corrosão é uma das principais causas de falha dos elétrodos de aço inoxidável em eletrólise, e pode ser minimizada por meio de técnicas de revestimento ou tratamentos de superfície que reduzem a exposição do aço inoxidável aos iões corrosivos.

Em Portugal, de acordo com dados *Metal Bulletin* de fevereiro de 2023, o preço médio para uma tonelada de aço inoxidável tipo 316L pode variar entre 2.500 e 4.000 €, dependendo das especificações do produto e das condições de compra, necessitando de 251,33 kg para 1 ano de utilização (assumindo uma média do tempo útil), tendo assim um custo mensal de 7 €. Os resultados obtidos para o elétrodos de aço inoxidável, foram os seguintes:

- Potência: 1 MW
- Corrente: 20 A/cm²
- Área superficial necessária: 1 MW / (20 A/cm²) = 50.000 cm²
- Área de um círculo com 20 cm de diâmetro: π × (20 cm / 2)² = 314 cm²
- Comprimento necessário do cilindro: 50.000 cm² / 314 cm² ≈ 159 cm
- Volume do cilindro: π × (20 cm / 2)² × 159 cm = 31.416 cm³
- Massa do aço 316L: densidade do aço 316L (cerca de 8 g/cm³) × volume do cilindro = 251.332 g = 251,33 kg

5.2.4. Célula eletrolítica, estrutura e equipamentos de apoio [143–145]

Para a montagem dos elétrodos numa etapa de tratamento da ETAR, assumindo após gradagem e tamisagem, é necessário um bypass de caudal, onde para esta potência e parâmetros de funcionamento apenas é necessário um reservatório com a capacidade de pelo menos 270,1 kg/h de águas residuais, para caso prático, um volume total de 0,6 m^3 para este reservatório, assim possibilitando no futuro o aumento da capacidade de até 2x a potência das células eletrolisadoras, visto que também traria vantagens em relação custo/benefício para todo o sistema (central elétrica à produção e tratamento).

Um valor aproximado de 4.225 € para a construção de um tanque de 0,6 m^3 em cimento revestido com material resistente à corrosão. Ainda pode ser necessário mais alguns sistemas para os elétrodos e captura dos gases que se poderá considerar a construção de um edifício com uma área de 1000 m^2 no qual se encontra também o armazenamento a 350 bar de H_2 e 200 bar O_2.

Para armazenar até 15 kg/h de hidrogénio (até 50% de eficiência da eletrólise), considerando uma pressão de armazenamento de 350 bar (28,97 kg/m^3 a 20 ºC), podemos utilizar tanques de alta pressão de aço ou fibra de carbono. Os custos de um tanque de aço de alta pressão podem variar de1.500 a 2.000 € por metro cúbico de capacidade. Se considerarmos um tanque de 10 metros cúbicos de capacidade, o custo poderia ser de 15.000€ a 20.000€.

Para armazenar até 120 kg/h de oxigénio (para até 50% de eficiência da eletrólise), considerando uma pressão de armazenamento de 200 bares (262,74 kg/m^3 a 20ºC), podemos utilizar cilindros de gás comprimido de aço. Os custos de um cilindro de gás comprimido de aço de alta pressão podem variar de 150 a 350 €/m^3 de capacidade. Se considerarmos um cilindro de 10 m^3 de capacidade, o custo poderia ser de 1.500 € a 3.500 €, mais 200.000 € para os compressores considerando o valor médio destes equipamentos com mais alguns custos dos sistemas periféricos.

Além dos custos dos tanques ou cilindros, é preciso considerar os custos de instalação, transporte e manutenção do sistema de armazenamento. Assim, a estimativa do custo médio para armazenar 15 kg/h de hidrogénio e 120 kg/h de oxigénio, para uma capacidade total para 15 h, é de 20.000 €, dependendo das condições específicas do projeto e dos equipamentos escolhidos para uma grande capacidade de armazenamento.

Na Tabela 19 é apresentado o resumo dos custos para a implementação deste projeto na ETAR de Castelo Branco.

Tabela 19. Custos da instalação da central, célula eletrolítica, estrutura de apoio e logística.

Instalação	**Custo Médio €**
Central eólica e solar 1 MW	1.750.000,00

Elétrodos grafite (2400 €/t)	23,57
Elétrodos 316L (3000 €/t)	7,00
Célula eletrolítica e estrutura	224.225,00
Total	1.974.255

5.3. Custos de operação

Os custos de operação referem-se essencialmente aos encargos envolvidos com os operadores, custos de manutenção e operação dos equipamentos que são dependentes dos valores iniciais de investimento.

Para os custos de operação propôs-se um ordenado de 1.000,00 €/mês para 3 operadores. A base de dados utilizada para os cálculos referentes a viabilidade financeira é a fornecida pelo IAPMEI [146]. Os valores de encargos para com os operados estão incluídos nos cálculos.

Os custos relativos à manutenção da unidade foram determinados através de uma percentagem anual de 5% do investimento inicial. Foi também considerada uma correção anual de 1% sobre os valores relativos à inflação e ordenado dos operadores.

5.4. Receitas

Os valores referentes à receita foram calculados utilizando os valores estimados para a venda kg de H_2 e O_2 com alto grau de pureza. A faturação anual com a venda dos gases ao preço mais baixo estimado para o H_2 atualmente, 2 €/kg e um preço médio do O_2 sem fins de ultra pureza (no qual poderia chegar a valores elevados por kg) 0,40 €/kg, obtemos um valor de venda de 270.000,72 €/ano (31,16 €/h de gases).

5.5. Balanço económico

Na Tabela 20, são apresentados os valores residuais de *Cash Flow Operacional* (CFO), *Capital Expenditures* (CapEx), Valor Atual Líquido (VAL), Taxa Interna de Rentabilidade (TIR) e *Payback* para o período de 10 anos. Todos estes dados foram gerados automaticamente pelo modelo de "Ferramenta de Avaliação de Projetos de Investimento" do IAPMEI (Figura 30) e são os parâmetros principais utilizados para investimentos em bens capitais.

Tabela 20. Parâmetros económicos avaliação financeira da unidade de eletrólise.

Parâmetros	**Uni.**	**Valor**
CFO	€	3.330
CapEx	€	1.974.225

VAL	€	143.621
TIR	%	3,29
Payback	Anos	9,3

3. Avaliação Financeira "3 métodos"										
WASTEWATER-TO-H2	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033
1. Projeto/Investimento Pós-financiamento Cash Flows (FCFF) atualizados pelo Custo Médio Ponderado do Capital (WACC)	O método dos FCFF (Free Cash Flows to the Firm), na ótica do capital (Investimento pós-financiamento) incorpora os efeitos do capital alheio refletidos na taxa de utilização. Taxa de atualização = wacc (custo médio ponderado do capital) = Rcp*CP /(CP+CA)+ Rca*(1-ti)*CA/ (CP+CA). com Rcp = re = Rf + Bu*(Rm-Rf) e Rca = Taxa de remuneração (juro efetiva) do capital alheio. A taxa de atualização no ano 0 é considerada constante para todos o períodos.									
+ EBIT	24 516	27 816	33 421	36 799	40 214	43 664	47 151	50 675	54 236	57 835
- Imposto	(5 516)	(6 258)	(7 520)	(8 280)	(9 048)	(9 824)	(10 609)	(11 402)	(12 203)	(13 013)
+ Depreciações e Amortizações	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423	197 423
- Variação Fundo de Maneio	(451 027)	454 102	31	31	31	32	32	32	33	33
- CAPEX	(1 974 225)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cash Flow Operacional	**(2 208 829)**	**673 082**	**223 354**	**225 973**	**228 620**	**231 294**	**233 997**	**236 728**	**239 488**	**242 278**
Valor residual										- 3 330
FCFF com VR	**(2 208 829)**	**673 082**	**223 354**	**225 973**	**228 620**	**231 294**	**233 997**	**236 728**	**239 488**	**238 947**
Perpetuidade										12 766 705
FCFF com perpetuidade	**(2 208 829)**	**673 082**	**223 354**	**225 973**	**228 620**	**231 294**	**233 997**	**236 728**	**239 488**	**13 008 982**
Factor de atualização - WACC	1,00	0,98	0,96	0,95	0,93	0,91	0,89	0,88	0,86	0,84
FCFF descontado VR	(2 208 829)	660 546	215 112	213 581	212 058	210 544	209 037	207 538	206 048	201 754
FCFF descontado acumulado VR	**(2 208 829)**	**(1 548 283)**	**(1 333 171)**	**(1 119 589)**	**(907 531)**	**(696 987)**	**(487 951)**	**(280 412)**	**(74 364)**	**127 389**
FCFF descontado perpetuidade	**(2 208 829)**	**660 546**	**215 112**	**213 581**	**212 058**	**210 544**	**209 037**	**207 538**	**206 048**	**10 984 056**
FCFF descontado acumulado perpetuidade	**(2 208 829)**	**(1 548 283)**	**(1 333 171)**	**(1 119 589)**	**(907 531)**	**(696 987)**	**(487 951)**	**(280 412)**	**(74 364)**	**10 909 692**

ANÁLISE DE VIABILIDADE	C/ Valor Residual	C/ Perpetuidade
VAL	127 389	10 909 692
TIR	3,29%	30,28%
Payback	9,37	9,01 anos

Valor Residual	-3 330	Nota: CAPEX +FM no último ano de investimento
Valor da perpetuidade	12 766 705	

Figura 30: Cálculos realizados com a ferramenta disponível do site do IAPMEI.

Esta avaliação técnico-económica conta com uma central de energias renováveis fotovoltaica e eólica de 1 MW nominal dedicada para enquadrar na definição do termo de "Hidrogénio Verde", a eletrólise das águas residuais urbanas recebidas na ETAR utilizando apenas uma ínfima parte do caudal desta para o processo de eletrólise (0,01 %) para a produção de H_2 e O_2 assim como o tratamento parcial da água residual. Com um investimento inicial de 1,95 M€ e sendo a avaliação realizada sem programas de linhas de financiamento externas para simular e obter os dados financeiros de uma conjuntura desvantajosa de investimento nesta tecnologia.

O uso de energia externa não foi tida em consideração visto que o preço por hora do MWh pode variar de 58 a 188 € [149], enquanto é produzido no máximo de 31,16 €/h de gases.

Assim, com base nos cálculos de dimensionamento, preços para a construção da unidade, ordenado dos trabalhadores, custos envolvidos na operação e manutenção, foi possível realizar a avaliação económica.

Para o tempo de exploração de 10 anos, o investimento inicial possui uma TIR de 3,29 % e um *payback* de 9,3 anos. A avaliação económica demonstra que a eletrólise das águas residuais urbanas pode ser um processo financeiramente viável sem utilização de linhas de financiamentos, os valores obtidos foram avaliados num cenário no qual há muita margem de manobra para melhoria de todo o processo, e também para maior capital de investimento inicial, como para

filtros e captura de outros possíveis subprodutos. Pode, no entanto, haver uma de maior necessidade da quantidade de água residual a ser eletrolisada para fazer efeitos a nível de tratamento, visto que apenas foi utilizado um caudal máximo de 0,01 % nesta ETAR.

6. Conclusões e perspetives futuras

Durante os ensaios laboratoriais, foi possível verificar que as águas residuais municipais podem ser eficazmente tratadas sem a necessidade de adicionar eletrólitos. Num tempo de 52 minutos de eletrólise, observou-se uma notável redução de 52,4% na CQO e de 80% nos ST. Além disso, a eletrólise pode ser utilizada na remoção de metais pesados das águas residuais, os metais são precipitados e eliminados da água, enquanto a oxidação de compostos orgânicos os transforma em substâncias inofensivas. Adicionalmente, o processo desinfeta as águas residuais, eliminando microrganismos patogénicos. Entretanto, é fundamental continuar a investigar a seleção adequada de eletrólitos, considerando não somente a produção de gases H_2 e O_2, mas também a contribuição para o tratamento das águas.

Juntamente com a eletrólise e a eletrodiálise reversa, outras tecnologias estão em desenvolvimento para o tratamento de águas residuais e produção de gases renováveis sem emissão de carbono. Abrangendo desde abordagens dependentes de luz até alternativas biológicas e termoquímicas. Um vasto território de investigação e desenvolvimento (I&D) permanece a ser explorado na valorização ambiental dos resíduos decorrentes das atividades humanas. Dado que apenas cerca de 20% das águas residuais são atualmente tratadas, resultando num impacto ambiental significativo, a exploração de novos métodos e tecnologias para o tratamento e produção de gases renováveis pode ser um impulso crucial para o desenvolvimento sustentável.

As Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), tanto públicas quanto privadas, podem desempenhar um papel vital nesse cenário. Funcionando como serviços públicos essenciais no tratamento das águas residuais geradas por atividades industriais e humanas, estas contribuem para a preservação ambiental e para a saúde pública. Embora possam ser financiadas pelo Estado com fundos públicos e europeus devido ao seu papel de serviço, a implementação deste projeto protótipo pode revelar-se valiosa. Isso é especialmente relevante para ETAR privadas operadas por empresas que buscam atender às suas próprias necessidades, como unidades industriais. A viabilidade deste projeto, que promove a economia circular, pode ser sustentada por financiamento proveniente de fundos ambientais e/ou europeus. Este investimento viável vai além dos benefícios do tratamento e dos subprodutos gerados pela combinação de eletrólitos e elétrodos, também contribuindo para reverter o cenário de descargas inadequadas de águas residuais.

Neste contexto, ao aplicar o protótipo em ETAR públicas, o investimento inicial (CapEx) praticamente se anula, com um período de recuperação (payback) imediato. No entanto, a implementação em ETAR privadas de empresas, como aquelas em unidades industriais, é crucial

para a pesquisa e desenvolvimento (I&D) dessa tecnologia. Financiado por fundos ambientais e/ou europeus, o investimento pode ser viável e, além disso, reforça os esforços para proteger o meio ambiente. Um investimento de cerca de 2 milhões de euros, sem comparticipação, pode ser recompensado em menos de 10 anos, tornando um serviço outrora deficitário em uma fonte de receita, incentivando a sustentabilidade.

À medida que prosseguimos, a produção de hidrogénio e oxigénio em ETAR emerge como uma área de pesquisa em expansão. O futuro reserva uma série de possibilidades de investigação, incluindo análises de eficiência, influência de parâmetros operacionais, estabilidade de catalisadores, aplicação dos gases produzidos e sua integração com outras tecnologias.

Como trabalhos futuros, a produção de hidrogénio e oxigénio via tratamento de águas residuais em ETAR, é um tópico de pesquisa em expansão. Algumas sugestões de temas de pesquisa sobre o assunto são:

Investigação de Parâmetros de Operação: Um dos caminhos futuros é aprofundar a investigação sobre como diferentes fatores operacionais afetam a produção de hidrogénio e oxigénio nas ETAR. Isso inclui analisar como a temperatura, o pH, o caudal e a concentração de eletrólitos influenciam a eficiência e a taxa de produção dos gases.

Estabilidade e Durabilidade dos Elétrodos/Catalisadores: Um estudo aprofundado sobre a estabilidade e durabilidade dos elétrodos e catalisadores utilizados no processo de produção de hidrogénio e oxigénio é crucial. Isto envolve avaliar como estes materiais comportam-se ao longo do tempo e em condições variáveis, visando a otimização da sua eficácia a longo prazo.

Integração com Outras Tecnologias: Investigar como a produção de hidrogénio e oxigénio pode ser integrada com outras tecnologias de tratamento de águas residuais, como a digestão anaeróbia e a recuperação de nutrientes. Esta integração pode otimizar o aproveitamento dos recursos presentes nas águas residuais.

Otimização por Modelagem Matemática: Desenvolver modelos matemáticos e simulações computacionais para otimizar os processos de produção de hidrogénio e oxigénio nas ETAR.
Isto permitirá testar diferentes cenários e identificar as condições ideais para maximizar a eficiência e a produção dos gases.

Novas Tecnologias de Produção: Explorar abordagens inovadoras para a produção de hidrogénio e oxigénio, como tecnologias eletroquímicas, fotoquímicas e biológicas. Investigar como estas alternativas podem ser aplicadas nas ETAR para melhorar a eficiência e reduzir os custos.

Remoção de Contaminantes Utilizando Gases Produzidos: Pesquisar o potencial uso do hidrogénio e oxigénio produzidos para a remoção de contaminantes específicos presentes nas águas residuais, como compostos orgânicos persistentes (COP's) e metais pesados.

Adição de Eletrólitos para Subprodutos: Investigar a adição controlada de eletrólitos no tratamento de águas residuais industriais visando não apenas a produção de H_2 e O_2, mas também a produção de subprodutos valiosos. Esta abordagem ampliaria ainda mais os benefícios da tecnologia.

Estudos de Implementação em Diferentes Contextos: Realizar estudos de implementação específicos para diferentes tipos de ETAR, considerando as variáveis locais, os requisitos regulatórios e as condições socioeconómicas. Este estudo ajudará a adaptar a tecnologia às necessidades específicas de cada local.

Estes trabalhos têm o potencial de expandir o conhecimento e o impacto das tecnologias de produção de hidrogénio e oxigénio a partir de águas residuais, contribuindo para a sustentabilidade ambiental e para a promoção da economia circular.

Referências bibliográficas

1. El-Shafie, M., Kambara, S. & Hayakawa, Y. Hydrogen Production Technologies Overview. *J. Power Energy Eng.* **07**, 107–154 (2019).
2. IEA, U. S. E. I. A. *Monthly Energy Review*. (2016).
3. Lee, B. *et al.* Economic feasibility studies of high pressure PEM water electrolysis for distributed H2 refueling stations. *Energy Convers. Manag.* **162**, 139–144 (2018).
4. Barykin, S. E. *et al.* Digital echelons and interfaces within value chains: End-to-end marketing and logistics integration. *Sustain.* **13**, 1–18 (2021).
5. School, O. Global Direct Primary Energy Consumption. *Our World in Data* 1 at (2020).
6. Lu, Y., Liu, C., Wang, K. I. K., Huang, H. & Xu, X. Digital Twin-driven smart manufacturing: Connotation, reference model, applications and research issues. *Robot. Comput. Integr. Manuf.* **61**, 101837 (2020).
7. MA, K. & John Taylor, W. A comparative study of solid waste management in the United States, Europe and Asia. *Ann. Civ. Environ. Eng.* **4**, 003–011 (2020).
8. Yu, C., Moslehpour, M., Kien, T. & Minh, L. Impact of non-renewable energy and natural resources on economic recovery : Empirical evidence from selected developing economies. *Resour. Policy* **80**, 103221 (2023).
9. UNESCO. *Skills development and climate change action plans*. (2021).
10. Escobar, H. IPCC: se nada for feito, colapso climático é iminente – Jornal da USP. at (2021).
11. Sachs, J. D., Schmidt-Traub, G. & Williams, J. Pathways to zero emissions. *Nat. Geosci.* **9**, 799–801 (2016).
12. IRENA, I. R. E. A. *Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050*. (2020).
13. Niermann, M., Drünert, S., Kaltschmitt, M. & Bonhoff, K. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs)-techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain. *Energy Environ. Sci.* **12**, 290–307 (2019).
14. Jovan, D. J. & Dolanc, G. Can green hydrogen production be economically viable under current market conditions. *Energies* **13**, (2020).
15. Kuo, Y., Maneengam, A., Phan, C. & Binh, N. Fresh evidence on environmental quality measures using natural resources , renewable energy , non-renewable energy and economic growth for 10 Asian nations from CS-ARDL technique. *Fuel* **320**, 123914 (2022).
16. Jayabalan, T., Matheswaran, M. & Naina Mohammed, S. Biohydrogen production from sugar industry effluents using nickel based electrode materials in microbial electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 17381–17388 (2019).
17. Jolaoso, L. A., Asadi, J., Duan, C. & Kazempoor, P. A novel green hydrogen production using water-energy nexus framework. *Energy Convers. Manag.* **276**, 116344 (2023).
18. Mertens, J., Belmans, R. & Webber, M. Why the Carbon-Neutral Energy Transition Will Imply the Use of Lots of Carbon. *C — J. Carbon Res.* **6**, 39 (2020).
19. REN, R. E. N. Renováveis abastecem 88% do consumo de energia elétrica em janeiro. (2023).
20. APREN. APREN - Produção. *Produção* at (2019).

21. Staffell, I. *et al.* Environmental Science The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. 463–491 (2019) doi:10.1039/c8ee01157e.
22. Schmidt, X. C., Topriska, E., Kolokotroni, M. & Azapagic, A. Environmental sustainability of renewable hydrogen in comparison with conventional cooking fuels. *J. Clean. Prod.* **196**, 863–879 (2018).
23. Lee, J., Cho, H., Kim, M., Hall, S. & Moon, I. Double-tube reactor design and process optimization for on-site steam methane reforming processes. (2020) doi:10.1021/acs.iecr.0c02875.
24. Lee, J., Ahn, Y., Cho, H. & Kim, J. Economic performance assessment of elemental sulfur recovery with carbonate melt desulfurization process. *Process Saf. Environ. Prot.* **158**, 123–133 (2022).
25. Lee, J. *et al.* Machine learning-based energy optimization for on-site SMR hydrogen production. *Energy Convers. Manag.* **244**, 114438 (2021).
26. Dutta, S. A review on production , storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1148–1156 (2014).
27. Kothari, R., Tyagi, V. V & Pathak, A. Waste-to-energy : A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 3164–3170 (2010).
28. Hübert, T., Boon-brett, L., Black, G. & Banach, U. Sensors and Actuators B: Chemical Hydrogen sensors – A review. **157**, 329–352 (2011).
29. Ni, M., Leung, M. K. H., Sumathy, K. & Leung, D. Y. C. Water Electrolysis—A Bridge between Renewable Resources and Hydrogen. in *Proceedings of the International Hydrogen Energy Forum* 475–480.
30. Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307–326 (2010).
31. Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **27**, 235–264 (2020).
32. Pariente, M. I., Segura, Y., Molina, R. & Martínez, F. Wastewater treatment as a process and a resource. *Wastewater Treat. Residues as Resour. Biorefinery Prod. Biofuels* 19–45 (2019) doi:10.1016/B978-0-12-816204-0.00002-3.
33. Akpor, O. B. Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation. *Adv. Biosci. Bioeng.* **2**, 37 (2014).
34. Daigger, G. T. Evolving urban water and residuals management paradigms: water reclamation and reuse, decentralization, and resource recovery. *Water Environ. Res. a Res. Publ. Water Environ. Fed.* **81**, 809–823 (2009).
35. Prasse, C., Stalter, D., Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J. & Ternes, T. A. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Res.* **87**, 237–270 (2015).
36. Kemmer, F. N. *The NALCO water handbook*. (McGraw-Hill, Inc, 1988).
37. Visão Verde. "Portugal é o segundo país europeu com maior consumo de água per capita".
38. Lorenzo-Toja, Y. *et al.* Eco-efficiency analysis of Spanish WWTPs using the LCA + DEA method. *Water Res.* **68**, 651–666 (2015).
39. Garfí, M., Flores, L. & Ferrer, I. Life Cycle Assessment of wastewater treatment systems for small communities: Activated sludge, constructed wetlands and high rate algal ponds. *J. Clean. Prod.* **161**,

211–219 (2017).

40. Miklos, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* **139**, 118–131 (2018).
41. Vashi, H., Iorhemen, O. T. & Tay, J. H. Aerobic granulation: A recent development on the biological treatment of pulp and paper wastewater. *Environ. Technol. Innov.* **9**, 265–274 (2018).
42. El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A. & Makhlouf, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J. Environ. Manage.* **91**, 180–185 (2009).
43. Bustillo-Lecompte, C. F. & Mehrvar, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *J. Environ. Manage.* **161**, 287–302 (2015).
44. Massé., D. I. & Masse, L. Treatment of slaughterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactors. at (2000).
45. FPAC. *FPAC Sustainability Report*. (2009).
46. Das, T. K. *Toward zero discharge: innovative methodology and technologies for process pollution prevention*. (Wiley-Interscience, 2005).
47. Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A. & Blanco, Á. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 168–191 (2015).
48. Gadipelly, C. *et al.* Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 11571–11592 (2014).
49. Li, Z. & Yang, P. Review on physicochemical, chemical, and biological processes for pharmaceutical wastewater. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* vol. 113 12185 (IOP Publishing, 2018).
50. Santos, C. E. *et al.* Performance evaluation of the main units of a refinery wastewater treatment plant – A case study. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2095–2103 (2015).
51. Machín-Ramírez, C. *et al.* Slurry-phase biodegradation of weathered oily sludge waste. *Chemosphere* **70**, 737–744 (2008).
52. Renault, F., Sancey, B., Badot, P.-M. & Crini, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *Eur. Polym. J.* **45**, 1337–1348 (2009).
53. El-Naas, M. H., Alhaija, M. A. & Al-Zuhair, S. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 56–62 (2014).
54. Santo, C. E. *et al.* Biological treatment by activated sludge of petroleum refinery wastewaters. *Desalin. Water Treat.* **51**, 6641–6654 (2013).
55. Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A. W. & Aziz, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Saf. Environ. Prot.* **89**, 95–105 (2011).
56. Batstone, D. J., Hülsen, T., Mehta, C. M. & Keller, J. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere* **140**, 2–11 (2015).
57. Rulkens, W. H. & Hamelers, H. V. M. Design and selection of closed water loop systems to abate environmental pollution in industrial production processes. in *Ecohazard 2003-Proceedings of the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water* 31 (2003).

58. Spinosa, L. *et al.* Sustainable and Innovative Solutions for Sewage Sludge Management. *Water* vol. 3 702–717 at https://doi.org/10.3390/w3020702 (2011).
59. Chopra, A. K., Kumar Sharma, A. & Kumar, V. Overview of Electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. *Arch. Appl. Sci. Res. Arch. Appl. Sci. Res* **3**, 191–206 (2011).
60. Shiva Kumar, S. & Himabindu, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2**, 442–454 (2019).
61. Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R. & Hafner, M. The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. *Sustain.* **13**, 1–26 (2021).
62. Shiva Kumar, S. & Lim, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* **8**, 13793–13813 (2022).
63. Scita, R. *et al.* Green Hydrogen: the Holy Grail of Decarbonisation? An Analysis of the Technical and Geopolitical Implications of the Future Hydrogen Economy. (2020).
64. Javaid, R. Catalytic Hydrogen Production, Storage and Application. *Catalysts* vol. 11 at https://doi.org/10.3390/catal11070836 (2021).
65. Kothari, R., Buddhi, D. & Sawhney, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **12**, 553–563 (2008).
66. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67**, 597–611 (2017).
67. Balthasar, W. Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond. *Int. J. Hydrogen Energy* **9**, 649–668 (1984).
68. Ersöz, A. Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 7084–7094 (2008).
69. Damen, K., Troost, M. van, Faaij, A. & Turkenburg, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **32**, 215–246 (2006).
70. Muradov, N. Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels. *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 1165–1175 (2001).
71. Steinberg, M. & Cheng, H. C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *Int. J. Hydrogen Energy* **14**, 797–820 (1989).
72. Chen, H. L., Lee, H. M., Chen, S. H., Chao, Y. & Chang, M. B. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects. *Appl. Catal. B Environ.* **85**, 1–9 (2008).
73. Muradov, N. Z. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO2 emission. *Int. J. Hydrogen Energy* **18**, 211–215 (1993).
74. Hites, R. A. Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes: An Overview BT - Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes. in (ed. Hites, R. A.) 1–12 (Springer Berlin Heidelberg, 2006). doi:10.1007/698_5_038.
75. Mathiesen, B. V., Lund, H. & Karlsson, K. 100% Renewable energy systems, climate mitigation and economic growth. *Appl. Energy* **88**, 488–501 (2011).
76. Ćosić, B., Krajačić, G. & Duić, N. A 100% renewable energy system in the year 2050: The case of

Macedonia. *Energy* **48**, 80–87 (2012).

77. Lund, H. Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy* **32**, 912–919 (2007).
78. Liu, S. *et al.* Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 13128–13135 (2014).
79. Fremaux, S., Beheshti, S.-M., Ghassemi, H. & Shahsavan-Markadeh, R. An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Convers. Manag.* **91**, 427–432 (2015).
80. Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H. & Sumathy, K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process. Technol.* **87**, 461–472 (2006).
81. Demirbaş, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **42**, 1357–1378 (2001).
82. Parthasarathy, P. & Narayanan, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renew. Energy* **66**, 570–579 (2014).
83. Iribarren, D., Susmozas, A., Petrakopoulou, F. & Dufour, J. Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification. *J. Clean. Prod.* **69**, 165–175 (2014).
84. Demirbaş, A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel* **80**, 1885–1891 (2001).
85. Duman, G., Uddin, M. A. & Yanik, J. Hydrogen production from algal biomass via steam gasification. *Bioresour. Technol.* **166**, 24–30 (2014).
86. Wang, Z. *et al.* Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. *Fuel* **150**, 386–393 (2015).
87. Balat, M. Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass via Pyrolysis and Gasification Processes and Effects of Catalyst on Hydrogen Yield. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **30**, 552–564 (2008).
88. Das, D. & Veziroğlu, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 13–28 (2001).
89. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. **139**, 244–260 (2009).
90. Kapdan, I. K. & Kargi, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* **38**, 569–582 (2006).
91. Balat, H. & Kırtay, E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 7416–7426 (2010).
92. Das, D. & Veziroglu, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6046–6057 (2008).
93. Asada, Y. *et al.* Hydrogen production by co-cultures of Lactobacillus and a photosynthetic bacterium, Rhodobacter sphaeroides RV. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 1509–1513 (2006).
94. Dincer, I. & Acar, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 11094–11111 (2015).
95. Bamberger, C. E. & Richardson, D. M. Hydrogen production from water by thermochemical cycles. *Cryogenics (Guildf).* **16**, 197–208 (1976).

96. Rossmeisl, J., Logadottir, A. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **319**, 178–184 (2005).

97. Levene, J. I., Mann, M. K., Margolis, R. M. & Milbrandt, A. An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources. *Sol. Energy* **81**, 773–780 (2007).

98. IRENA, E. Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolysers to meet the 1.5 C climate goal. in */Publications/2020/dec/green-hydrogen-cost-reduction* 105 (2020).

99. Dönitz, W. & Erdle, E. High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application. *Int. J. Hydrogen Energy* **10**, 291–295 (1985).

100. McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **83**, 37–46 (2002).

101. Flamos, A., Georgallis, P. G., Doukas, H. & Psarras, J. Using Biomass to Achieve European Union Energy Targets—A Review of Biomass Status, Potential, and Supporting Policies. *Int. J. Green Energy* **8**, 411–428 (2011).

102. E. Funk, J. Thermochemical hydrogen production: past and present. *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 185–190 (2001).

103. Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Sol. Energy* **78**, 603–615 (2005).

104. Ratlamwala, T. A. H. & Dincer, I. Comparative energy and exergy analyses of two solar-based integrated hydrogen production systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 7568–7578 (2015).

105. Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M. & Sorrell, C. C. Photo-electrochemical properties of the TiO2-Pt system in aqueous solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 19–26 (2002).

106. Aroutiounian, V. M., Arakelyan, V. M. & Shahnazaryan, G. E. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Sol. Energy* **78**, 581–592 (2005).

107. Berndes, G., Hoogwijk, M. & van den Broek, R. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* **25**, 1–28 (2003).

108. Demirbas, M. F. Technological Options for Producing Hydrogen from Renewable Resources. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **28**, 1215–1223 (2006).

109. Bloomberg NEF. Hydrogen Economy Outlook. *Bloom. New Energy Financ.* 12 (2020).

110. Marbán, G. & Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1625–1637 (2007).

111. Ordin, P. Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, l. *Natl. Aeronaut. Sp. Adm. NSS* (1997) doi:NSS 1740.16.

112. Zheng, J. *et al.* Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1048–1057 (2012).

113. Shinnar, R. The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars. *Technol. Soc.* **25**, 455–476 (2003).

114. Momirlan, M. & Veziroglu, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 795–802 (2005).

115. Qazi. Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for. *Energies* (2022).

116. Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M. & Vellone, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *J. Power Sources* **100**, 171–187 (2001).

117. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1121–1140 (2007).

118. Aqua Tech. Wastewater to Hydrogen: The Fuel of the Future? *Aqua Tech* at (2020).

119. Tak, S. S., Shetye, O., Muley, O., Jaiswal, H. & Malik, S. N. Emerging technologies for hydrogen production from wastewater. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 37282–37301 (2022).

120. Hadia, N. M. A. *et al.* Converting Sewage Water into H2 Fuel Gas Using Cu/CuO Nanoporous Photocatalytic Electrodes. *Materials (Basel).* **15**, (2022).

121. Águas do Vale do Tejo & EPAL. ETAR Castelo Branco. (2021).

122. Chehreh Chelgani, S., Rudolph, M., Kratzsch, R., Sandmann, D. & Gutzmer, J. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **37**, 58–68 (2016).

123. Alipour, E., Majidi, M. R., Saadatirad, A., Golabi, S. mahdi & Alizadeh, A. M. Simultaneous determination of dopamine and uric acid in biological samples on the pretreated pencil graphite electrode. *Electrochim. Acta* **91**, 36–42 (2013).

124. David, I. G., Popa, D. E. & Buleandra, M. Pencil graphite electrodes: A versatile tool in electroanalysis. *J. Anal. Methods Chem.* **2017**, (2017).

125. Kariuki, J., Ervin, E. & Olafson, C. Development of a Novel, Low-Cost, Disposable Wooden Pencil Graphite Electrode for Use in the Determination of Antioxidants and Other Biological Compounds. *Sensors* vol. 15 18887–18900 at https://doi.org/10.3390/s150818887 (2015).

126. Gholivand, M. B., Khodadadian, M. & Bahrami, G. Molecularly Imprinted Polymer Preconcentration and Flow Injection Amperometric Determination of 4-Nitrophenol in Water. *Anal. Lett.* **48**, 2856–2869 (2015).

127. FABORY. Centro Conhecimento Técnico. (2023).

128. Mumtaz, A., Rehman, E., Rehman, S. & Hussain, I. Impact of Environmental Degradation on Human Health: An Assessment Using Multicriteria Decision Making. *Front. Public Heal.* **9**, 1–9 (2022).

129. Li, Y. *et al.* Removal of chloride from water and wastewater: Removal mechanisms and recent trends. *Sci. Total Environ.* **821**, 153174 (2022).

130. Li, J. *et al.* Evaluation of potassium as promoter on anaerobic digestion of saline organic wastewater. *Bioresour. Technol.* **266**, 68–74 (2018).

131. Rangarajan, G. *et al.* Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives. *J. Mol. Liq.* **349**, 118150 (2021).

132. Gao, R. *et al.* Review—Electrochemical Separation of Organic and Inorganic Contaminants in Wastewater. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 33505 (2022).

133. Stolte, S. *et al.* Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chem.* **10**, 214–22 (2008).

134. Badwal, S. P. S., Giddey, S. S., Munnings, C., Bhatt, A. I. & Hollenkamp, A. F. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Front. Chem.* **2**, 79 (2014).

135. Mazloomi, S. K. & Sulaiman, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 4257–4263 (2012).

136. Higgins, P. ORP Management in Wastewater as an Indicator of Process Efficiency. *Interstate Water Report* at (2013).
137. IRENA. IRENA (International Renewable Energy Agency). *Renewable Power Generation Costs in 2014* 1–13 at (2014).
138. DGEG.
139. APREN - Home. at (2021).
140. Statista. Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies. *Statista* at (2019).
141. Metal Bulletin is part of Fastmarkets - Fastmarkets.
142. Matmatch - Home.
143. Pipe, S., Loop, E. & Coefficients, F. The Engineering ToolBox. *La humedad relativa en el proceso de producción y entornos* 1–2 at (2016).
144. Homewyse. Material Cost Guides and Calculators - Homewyse. at (2019).
145. Sauer Compressors. Hydrogen Compressors. (2021).
146. IAPMEI. Ferramenta de avaliação de projetos (10 anos de exploração). at (2023).
147. pplware. H2 verde sera mais barato que o gasoleo ate 2023. (2023).
148. globalgas. Preço Oxigénio. (2023).
149. ERSE - Tarifas e preços - eletricidade. *Tarifas e preços para a energia elétrica e outros serviços em 2018* at (2022).

Anexo I - Consumo energético/consumo amostra

Água ETAR Bruta Pura (1)

	Amperagem (A)	Voltagem (V)	P (W)	T (s)	Consumo (mL)	R (W/mL)
Minas	0,07	12	3024	3600	1	3024,0
Inox A2	0,14	12	5241,6	3120	7	748,8
Mina/Inox	0,105	12	3931,2	3120	3	1310,4

Água 0,66 M NaCl (2)

	Amperagem (A)	Voltagem (V)	P (W)	T (s)	Consumo (mL)	R (W/mL)
Minas	0,56	12	24192	3600	4	6048,0
Inox A2	1,365	12	4914	300	------	<-Sem produção O2
Mina/Inox	0,965	12	20844	1800	5	4168,8

Água 2,5% KOH (3)

	Amperagem (A)	Voltagem (V)	P (W)	T (s)	Consumo (mL)	R (W/mL)
Minas	0,355	12	5112	1200	1	5112,0
Inox A2	0,775	6	8370	1800	2	4185,0
Mina/Inox	0,465	12	6696	1200	1	6696,0

AETAR + 0,66 M NaCl (4)

	Amperagem (A)	Voltagem (V)	P (W)	T (s)	Consumo (mL)	R (W/mL)
Minas	0,675	12	24300	3000	10	2430
Inox A2	-	-	-	-	-	#DIV/0!
Mina/Inox	0,95	12	13680	1200	8	1710

AETAR + 2,5% KOH (5)

	Amperagem (A)	Voltagem (V)	P (W)	T (s)	Consumo (mL)	R (W/mL)
Minas	0,905	12	19548	1800	4	4887
Inox A2	0,285	12	2462,4	720	7	351,7714286
Mina/Inox	0,305	12	2196	600	3	732

Anexo II – Caracterização amostras

a) Sólidos Totais

Sólidos Totais							
Tipo de amostra	**Cadinho (g)**	**Amostra (mL)**	**Amostra (g)**	**Cadinho + Amostra (g)**	**105 graus (g)**	**Sólidos totais (mg/L)**	**Sólidos totais (%)**
ARBruta i	34,36	8	8,29	42,65	**34,585**	**28125,00**	2,71
ARB Inox	25,01	18	18,15	43,17	**25,110**	**5555,56**	0,55
ARB Minas	25,73	24	24,38	50,12	**25,850**	**5000,00**	0,49
ARB I+M	21,25	16	16,51	37,76	**21,340**	**5625,00**	0,55
ARNaCl i	20,8	18	18,6	39,4	**21,650**	**47222,22**	4,57
ARNaCl Inox	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------
ARNaCl Minas	22,05	17	17,84	39,88	**22,810**	**44705,88**	4,26
ARNaCl I+M	25	21	21,31	46,31	**25,890**	**42380,95**	4,18
ARKOH i	25	19	19.56	44,57	**25,640**	**33684,21**	3,27
ARKOH Inox	21,25	16	16,23	37,48	**21,750**	**31250,00**	3,08
ARKOH Minas	22,04	19	19,27	41,31	**22,720**	**35789,47**	3,53
ARKOH I+M	21,24	17	17,19	38,43	**21,830**	**34705,88**	3,43

b) CQO

Nomenclatura	Repetição	Fator de correção	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	CQO 1	CQO 2	CQO 3	CQO 4	CQO Final
ARBruta i	1.1	10	0,366	0,366	0,366	0,366	8872,5	8872,5	8872,5	8872,5	8872,5
ARB Inox	1.1	10	0,28	0,28	0,28	0,28	6722,5	6722,5	6722,5	6722,5	6722,5
ARB Minas	1.1	10	0,3	0,31	0,31	0,31	7222,5	7472,5	7472,5	7472,5	7472,5
ARB I+M	1.1	10	0,18	0,18	0,18	0,18	4222,5	4222,5	4222,5	4222,5	4222,5
ARNaCl i	1.1	25	0,11	0,11	0,11	0,11	6181,25	6181,25	6181,25	6181,25	6181,25
ARNaCl Inox											
ARNaCl Minas	1.1	10	0,34	0,34	0,34	0,34	8222,5	8222,5	8222,5	8222,5	8222,5
ARNaCl I+M	1.1	10	0,274	0,274	0,274	0,274	6572,5	6572,5	6572,5	6572,5	6572,5
ARKOH i	1.1	25	0,107	0,107	0,107	0,107	5993,75	5993,75	5993,75	5993,75	5993,75
ARKOH Inox	1.1	10	0,38	0,38	0,38	0,38	9222,5	9222,5	9222,5	9222,5	9222,5
ARKOH Minas	1.1	25	0,112	0,112	0,112	0,112	6306,25	6306,25	6306,25	6306,25	6306,25
ARKOH I+M	1.1	25	0,124	0,124	0,124	0,124	7056,25	7056,25	7056,25	7056,25	7056,25