



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 102013032254-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** BR 102013032254-7

**(22) Data do Depósito:** 16/12/2013

**(43) Data da Publicação Nacional:** 08/12/2015

**(51) Classificação Internacional:** C02F 9/10; C02F 101/30; C10L 5/00.

**(54) Título:** PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA APLICADO NA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS SEXUAIS SINTÉTICOS

**(73) Titular:** INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS - IFG. CGC/CPF: 10870883000144. Endereço: AV. ASSIS CHATEAUBRIAND 1658, SETOR OESTE, GO, BRASIL(BR), 74130-012; UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS - UFG. CGC/CPF: 01567601000143. Endereço: PRÉDIO DA REITORIA, CAMPUS SAMAMBAIA, UFG, GOIÂNIA, GO, BRASIL(BR), 74001-970

**(72) Inventor:** JOACHIM WERNER ZANG; WARDE ANTONIETA DA FONSECA ZANG; MARIÂNGELA FONTES SANTIAGO; RUI TER LIMA MORAIS; STEFAN REIS.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 16/12/2013, observadas as condições legais

**Expedida em:** 27/07/2021

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

## PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL APLICADO NA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS SEXUAIS SINTÉTICOS

### **Campo da invenção**

[001] Esta invenção refere-se ao "Processo de Carbonização Hidrotermal Aplicado na Remoção de Hormônios Sexuais Sintéticos" de uma mistura de água e hormônios sintéticos. Processo aplicável como tecnologia de remoção de hormônios sexuais sintéticos contidos em águas superficiais, subterrâneas e de águas residuais e efluentes de diferentes origens, industriais, hospitalares e da saúde, bem com no tratamento secundário de esgotos domésticos.

### **Descrição do estado da técnica**

[002] A contaminação de águas e esgotos com interferentes endócrinos tem sido observada em diversos países. Pesquisadores definem um interferente endócrino como aquele, mesmo em concentrações na ordem de  $10^{-9}$ g/L, capaz de alterar funções naturais biológicas como a reprodução, crescimento e metabolismo de seres vivos. Dentre as substâncias endócrinas, os hormônios sexuais sintéticos são resistentes à biodegradação devido à presença de anéis fenólicos nas suas fórmulas (REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

[003] Os hormônios sexuais sintéticos apresentados neste documento de patente de Processo de Carbonização Hidrotermal Aplicado na Remoção de Hormônios Sexuais Sintéticos são caracterizados como interferentes endócrinos, sendo amplamente utilizados por mulheres e produzidos pela indústria farmacêutica, tais como o Estrogênio sintético e Etinilestradiol e dois Progestagênicos sintéticos, o Acetato de Ciproterona e o Gestodeno.

[004] No Rio Meia Ponte, que corta a região metropolitana de Goiânia, no Estado de Goiás, tem sido detectada a presença do hormônio sexual sintético Etinilestradiol em faixas de concentração de  $10^{-6}$  g/L (PORTUGUEZ et al., 2012). O hormônio sintético Etinilestradiol é o principal componente de pílulas anticoncepcionais e de reposição

hormonal. Estudos mostram que concentrações de  $10^{-9}$  g/L afetam o sistema reprodutor de peixes e humanos. Atualmente, carecem tecnologias de tratamento para eliminar hormônios sintéticos de águas superficiais ou de efluentes (FERREIRA, 2008).

[005] A Tecnologia de Carbonização Hidrotermal (TCH) foi introduzida por Bergius em 1913 para a produção artificial de carvão em temperaturas de 170°C e 340°C e diferentes períodos de tempo variando de uma a 230 horas (BERGIUS, 1928 apud SCHMOLKE, 2009). A TCH opera em menores temperaturas que a tecnologia de Pirólise (BRAZIL FRAUNHOFER, 2011). Usando TCH na produção de carvão a partir de biomassa como matéria-prima, o sistema é fechado, completado com água e catalisado, são necessárias cerca de quatro horas para o processo (TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007).

[006] Os processos de carbonização ou de combustão com controle de entrada de ar têm sido usados na carbonização de biomassa. Estes processos de produção de carvão vegetal são pouco econômicos e poluentes.

[007] A patente BR n. PI0903983-0 (DOS SANTOS, 2009) apresenta um equipamento para carbonização de biomassa triturada constituído de um forno cilíndrico vertical aplicado no aproveitamento de biomassa e apresenta aquecimento por biomassa triturada na câmara de combustão, no entanto, este não oferece os atributos de carbonização hidrotermal.

[008] O processo apresentado pela patente BR n. PI0907427-0 em Forno de carbonização de biomassa por recirculação controlada de fluxo de gases quentes inibe a combustão da biomassa a ser carbonizada. Este processo não envolve reações hidrotermais.

[009] A patente US20120103040 trata de processo contínuo de carbonização hidrotermal de materiais de fontes renováveis e de resíduos orgânicos em três estágios consecutivos. A pressão do processo de 5 bar é alcançada no primeiro estágio, no segundo estágio ocorre a carbonização e durante o resfriamento, água é vaporizada a partir do calor do sistema e no terceiro estágio, o produto é secado ao calor do vapor. Este processo transforma biomassa sólida em húmus, carvão, dióxido de carbono,

fertilizante ou condicionador de solo, dentre outros, diferentemente desta invenção que remove hormônios sintéticos de águas e efluentes.

[0010] A patente EP1970431 apresenta o processo contínuo ou quase contínuo de carbonização hidrotermal de biomassa com a novidade de um dispositivo interno rotativo que mantém a pressão do processo constante, mesmo com a entrada e a saída de materiais no processo.

[0011] Nas patentes apresentadas anteriormente, relativas à carbonização hidrotermal, são considerados processos de carbonização de biomassas sólidas diversas, diferentemente desta invenção que remove hormônios sintéticos e apresenta-se como tecnologia de tratamento de águas superficiais, águas subterrâneas, tais como água de redes de abastecimento público e/ou de água industrial, de efluentes oriundos de diversas atividades humanas, tais como águas residuais, efluentes de diferentes origens, tais como industriais, hospitalares e da saúde, no tratamento secundário de esgotos domésticos.

[0012] Uma técnica diferente da carbonização hidrotermal, patenteada pelo documento US00660166, de título Remoção de Hormônios de Líquidos, trata de um filtro de fibras de carvão ativado e de instruções ao usuário de modo de uso. Esta técnica, segundo a patente, é recomendada para processos de filtração de água potável. Sendo a patente citada uma técnica de transferência de hormônios da água para outro meio, neste caso as fibras de carvão ativado, considera-se como aspecto limitante a dificuldade de regeneração do meio filtrante, após seu uso, e sua disposição adequada no meio ambiente.

[0013] A patente US20080076954 apresenta uma técnica intitulada “Por Ultrassom Induzida Destruição de Traços de Hormônios de Estrogênio em Soluções Aquosas”. Este processo usa o ultrassom de pré-determinada energia e intensidade em volumes de soluções laboratoriais. Os efeitos químicos do ultrassom são de oxidação, redução e despolimerização de macromoléculas como polissacarídeos, proteínas ou DNA, sendo que se propaga de um meio para outro sofrendo atenuação na sua intensidade, devido a efeitos de absorção, reflexão e espalhamento. Considerando essas propriedades, a técnica se restringe a aplicações nas escalas residencial e laboratorial, e não industrial.

[0014] Até o momento inexistente publicação ou patente usando a Tecnologia de Carbonização Hidrotermal (TCH) para remover hormônios sintéticos de águas e efluentes e este é o objeto desta invenção.

### **Descrição da invenção**

[0015] O presente documento de patente refere-se ao **Processo de Carbonização Hidrotermal Aplicado na Remoção de Hormônios Sexuais Sintéticos** de uma mistura de água e hormônios sintéticos pelo processo de carbonização hidrotermal em reator de pressão hidrotermal, compreendendo cinco etapas no processo, como apresentado a seguir: **1ª Etapa** – preparo da mistura aquosa de hormônios sintéticos, **2ª Etapa** – ajuste de pH da mistura, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal da mistura de hormônios sintéticos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0016] A caracterização química dos produtos da carbonização hidrotermal foi realizada da seguinte forma, sendo os produtos filtrados em membrana de 0,22 micra para remover partículas, e o filtrado foi caracterizado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência. O limite de detecção do aparelho (LDA) da CLAE é de 1,068 ng/mL. As condições cromatográficas de medida foram as seguintes: coluna AGILENT Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; para a detecção foi usada a espectrofluorimetria com excitação em 285 nm e emissão em 310 nm; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30° C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0017] Os experimentos realizados são apresentados na sequência para ilustrar a presente invenção, sendo não limitantes dos campos de abrangência desta patente:

[0018] **Experimento 1:** processo de remoção de hormônios sintéticos de Etinilestradiol da mistura aquosa, volume de 150,0 mL e concentração 0,133 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,1, este corrigido com mistura de ácido cítrico a 5%, tempo de reação de 320 minutos, temperatura média alcançada de 190°C e pressão média interna do reator de 20 bar. O processo do experimento 1 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura aquosa de hormônios sintéticos de

concentração 0,001 mg/mL para o hormônio sintético de Etinilestradiol, **2ª Etapa** – ajuste do pH da mistura aquosa para 2,1 usando-se ácido cítrico 5%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal do hormônio sintético no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 20 bar e a temperatura do reator controlada durante todo o processo, sendo o tempo de reação 320 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0019] Caracterização dos produtos do Experimento 1: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna AGILENT Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; para a detecção, a espectrofluorimetria com excitação em 285 nm e emissão em 310 nm; a fase móvel foi a acetoneitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30° C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0020] **Experimento 2:** processo de remoção de hormônios sintéticos da mistura de Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona, volume de 150 mL e concentração 0,001 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,3, este corrigido com ácido cítrico a 5%, tempo de reação de 60 minutos, temperatura controlada e média de 160°C e pressão interna média do reator de 19 bar. O processo do experimento 2 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura de água e hormônios na concentração 0,001 mg/mL dos hormônios sintéticos Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona, **2ª Etapa** – ajuste do pH da mistura para 2,3 usando-se ácido cítrico 5%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal da mistura de hormônios sintéticos no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 19 bar e a temperatura do reator controlada durante todo o processo, sendo o tempo de reação 60 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0021] Caracterização dos produtos do experimento 2: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas, fungos ou esporos. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna Agilent Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; o comprimento de onda 254 nm para a detecção da absorvância; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30°C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0022] **Experimento 3:** processo de remoção de hormônios sintéticos da mistura de Etililestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona, volume de 150 mL e concentração 0,001 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,3, este corrigido com ácido fosfórico a 10%, tempo de reação de 90 minutos, temperatura controlada média de 160,4°C e pressão interna média do reator de 21 bar. O processo do experimento 3 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura de água e hormônio na concentração 0,001 mg/mL dos hormônios sintéticos Etililestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona, **2ª Etapa** – ajuste do pH da mistura para 2,3 usando-se ácido fosfórico 10%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal da mistura de hormônios sintéticos no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 25 bar e a temperatura do reator controlada e durante todo o processo, sendo o tempo de reação 90 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0023] Caracterização dos produtos do experimento 3: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas, fungos ou esporos. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna Agilent Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; o comprimento de onda 254 nm para a detecção da absorvância; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água

ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30°C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0024] **Experimento 4:** processo de remoção de hormônios sintéticos da mistura de água e hormônio Etinilestradiol, volume de 150,0 mL e concentração 0,001 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,2, este corrigido com ácido fosfórico a 10%, tempo de reação de 90 minutos, temperatura controlada média de 167,7°C e pressão interna média do reator de 23 bar. O processo do experimento 4 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura água e hormônio de concentração 0,001 mg/mL do hormônio sintético Etinilestradiol, **2ª Etapa** – Ajuste do pH da mistura para 2,2 usando-se ácido fosfórico 10%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal da mistura contendo hormônio sintético Etinilestradiol no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 23 bar e a temperatura do reator controlada durante todo o processo, sendo o tempo de reação 90 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0025] Caracterização dos produtos do Experimento 4: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna AGILENT Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; para a detecção, a espectrofluorimetria com excitação em 285 nm e emissão em 310 nm; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30° C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0026] **Experimento 5:** processo de remoção de hormônios sintéticos da mistura água e hormônio de Gestodeno, volume de 150,0 mL e concentração 0,001 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,2, este corrigido com ácido fosfórico a 10%, tempo de reação de 90 minutos, temperatura controlada média de 164,3°C e pressão interna média do reator de 21 bar. O processo do experimento 5 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura água e hormônio de concentração 0,001 mg/mL do hormônio sintético Gestodeno, **2ª Etapa** – ajuste do pH da mistura para 2,2 usando-se



ácido fosfórico 10%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal do hormônio sintético Gestodeno no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 21 bar e a temperatura do reator controlada durante todo o processo, sendo o tempo de reação 90 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0027] Caracterização dos produtos do experimento 5: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas, fungos ou esporos. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna Agilent Zorbax C18 de 100 x 4,6 x 0,5 mm; para a detecção o comprimento de onda de absorvância 254 nm; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30° C e o volume de injeção de 100 microlitros.

[0028] **Experimento 6:** processo de remoção de hormônios sintéticos da mistura de água e Acetato de Ciproterona, volume de 150,0 mL e concentração 0,001 mg/mL, sob as condições de pH igual 2,1, este corrigido com ácido fosfórico a 10%, tempo de reação de 90 minutos, temperatura controlada média de 172,7°C e pressão interna média do reator de 23 bar. O processo do experimento 6 compreendeu as etapas seguintes: **1ª Etapa** – preparo da mistura água e Acetato de Ciproterona na concentração 0,001 mg/mL, **2ª Etapa** – ajuste do pH da mistura para 2,2 usando-se ácido fosfórico 10%, **3ª Etapa** – carbonização hidrotermal da mistura contendo hormônio sintético Acetato de Ciproterona no reator fechado e aquecido e a pressão interna controlada e mantida a 23 bar e a temperatura do reator controlada durante o processo, sendo o tempo de reação 90 minutos, **4ª Etapa** – resfriamento natural para o controle da pressão interna, **5ª Etapa** – coleta e armazenamento abaixo de 4°C para caracterização por CLAE dos produtos da carbonização hidrotermal.

[0029] Caracterização dos produtos do experimento 6: Os produtos da reação de carbonização hidrotermal foram filtrados em membrana de 0,22 micra para remoção de partículas, fungos ou esporos. O filtrado foi caracterizado por CLAE com detector de

arranjos de diodo na faixa do ultravioleta, visível e de fluorescência, com limite de detecção de 1,068 ng/mL e condições cromatográficas de medida seguintes: coluna Agilent Zorbax C18 de 100 x 4,6 mm; para a detecção o comprimento de onda de absorvância 254 nm; a fase móvel foi a acetonitrila grau CLAE e água ultrapurificada (50:50 v/v); o fluxo igual a 1,0 mL/min.; a temperatura 30° C e o volume de injeção de 100 microlitros.

### **Resultados: Tratamento dos dados da CLAE**

[0030] O tratamento dos dados encontrados na CLAE para os Experimentos de 1 a 6 envolveu a identificação da posição dos picos dos hormônios sintéticos no cromatograma, coincidente temporariamente com a solução padrão do hormônio sintético analisado. Antes da injeção na CLAE, a solução padrão é filtrada em membrana de 0,22 micra. A quantificação do hormônio sintético é feita no cromatograma a partir da transformação do sinal emitido pelo detector em uma medida da quantidade analisada no mesmo. De modo a exemplificar este documento de patente, as figuras mostram os resultados dos experimentos de remoção dos hormônios sintéticos Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona, sendo não limitantes dos campos de abrangência desta patente. As figuras são:

[0031] FIGURA 1: Cromatograma do Etinilestradiol antes da carbonização hidrotermal.

[0032] FIGURA 2: Cromatograma do Etinilestradiol após a carbonização hidrotermal.

[0033] FIGURA 3: Cromatograma do Gestodeno e Acetato de Ciproterona antes da carbonização hidrotermal.

[0034] FIGURA 4: Cromatograma do Gestodeno e Acetato de Ciproterona após a carbonização hidrotermal.

[0035] Nos cromatogramas das Figuras 1, 2, 3 e 4 são mostradas as posições dos picos característicos dos hormônios sintéticos, sendo a Figura 1 o cromatograma do hormônio Etinilestradiol antes da remoção por carbonização hidrotermal e a Figura 2 o cromatograma do hormônio Etinilestradiol depois da remoção por carbonização hidrotermal. Nos cromatogramas das Figuras 3 e 4 são mostradas as posições dos

picos característicos dos hormônios sintéticos Gestodeno e Acetato de Ciproterona antes da remoção por carbonização hidrotermal na Figura 3 e depois da remoção por carbonização hidrotermal na Figura 4.

[0036] A tabela abaixo apresenta os valores médios percentuais encontrados na CLAE para a remoção dos hormônios sintéticos Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona após os experimentos de carbonização hidrotermal.

<b>Nº Experimento</b>	<b>Etinilestradiol Valor médio Remoção (%)</b>	<b>Gestodeno Valor médio Remoção (%)</b>	<b>Acetato de Ciproterona Valor médio Remoção (%)</b>
1 Etinilestradiol <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,133 mg/mL; T=190 °C Pressão: 20 bar; pH= 2,1 Tempo: 320 min.	Valor abaixo LDA	Não faz parte do experimento	Não faz parte do experimento
2 Etinilestradiol + Gestodeno + Acetato de Ciproterona <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,001 mg/mL; T=160 °C Pressão:19 bar; pH= 2,3 Tempo: 60 min.	78,1	58,8	25,7
3 Etinilestradiol + Gestodeno + Acetato de Ciproterona <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,001 mg/mL; T=160,4 °C Pressão:21 bar; pH= 2,3 Tempo: 90 min.	99,4	94,3	68,9
4 Etinilestradiol <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,001 mg/mL; T=167,7 °C Pressão:23 bar; pH= 2,2 Tempo: 90 min.	99,8	Não faz parte do Experimento	Não faz parte do Experimento
5 Gestodeno <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,001 mg/mL; T=164,3 °C Pressão:21 bar; pH= 2,2 Tempo: 90 min.	Não faz parte do Experimento	99,3	Não faz parte do Experimento
6 Acetato de Ciproterona <i>Condições Físico-químicas:</i> Concentração 0,001 mg/mL; T=172,7 °C Pressão:23 bar; pH= 2,1 Tempo: 90 min.	Não faz parte do Experimento	Não faz parte do Experimento	Valor abaixo LDA

LDA (limite de detecção do aparelho CLAE): 1,068 ng/mL

## Referências

[0037] BRAZIL FRAUNHOFER. *Projetos no Brasil: Carbonização Hidrotermal por meio de processo de poço profundo*. Fraunhofer, 2011. Disponível em: [www.brazil.fraunhofer.com/pt/projects\\_in\\_brazil/hydrothermal\\_carbonizationsingthedee-p-shaftprocess.hzml](http://www.brazil.fraunhofer.com/pt/projects_in_brazil/hydrothermal_carbonizationsingthedee-p-shaftprocess.hzml)).

[0038] FERREIRA, M. G. M. *Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -Estradiol e de 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Tese de Doutorado, PPG Engenharia, UFRJ, 2008.

[0039] PORTUGUEZ, Y. V. F.; XAVIER, I. O.; ZANG, J. W.; SANTIAGO, M.F. MONTALVAO, E. V. *Detecção de hormônios no Rio Meia Ponte na cidade de Goiânia – Goiás*. Anais simpósio... IV-089. Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES. Belo Horizonte, MG, 15., 2012.

[0040] REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA. *Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos*. Química Nova, v.29, n.4, p.817-822, 2006.

[0041] SCHMOLKE, S. *Extraction of process heat from solar energy to supply a hydrothermal power plant in Brazilian and European locations*. Dissertation – Environmental Campus of Birkenfeld, University of Applied Science of Trier, Germany, 2009.

[0042] TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. *Back in the black: hydrothermal carbonization of plant materials as an efficient process to treat the CO<sub>2</sub> problem?* New J. Chem., v.31, p.787-789, 2007.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal **caracterizado** pela remoção de hormônios sexuais sintéticos como Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona compreende cinco etapas: 1ª Etapa – preparo da mistura aquosa dos hormônios sexuais sintéticos, 2ª Etapa – ajuste do pH da mistura aquosa, que utiliza soluções ácidas com ácido cítrico 5% ou solução aquosa de ácido fosfórico 10%, 3ª Etapa – carbonização hidrotermal da mistura aquosa de hormônios sexuais sintéticos, mantendo o aquecimento entre 100°C e 220°C e pressão interna variando de 10 a 30 bar, com duração mínima de reação de 10 minutos e duração máxima de reação de 320 minutos, 4ª Etapa – resfriamento natural para o controle da pressão interna, 5ª Etapa – coleta e armazenamento dos produtos da carbonização hidrotermal, de carbonização hidrotermal para remoção de hormônios sintéticos Etinilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona de águas e efluentes.

2. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela 1ª Etapa, utiliza hormônios sexuais sintéticos e diferentes diluentes: água e/ou água em mistura com compostos de álcool e/ou cetona e/ou nitrila e/ou éter.

3. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo uso de álcool etílico, metanol, acetonitrila, acetona, clorofórmio, dioxano, cloreto de metileno, tetrahidrofurano, tolueno, isobutanol, éter etílico.

4. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, de acordo com a

reivindicação 1, **caracterizado** pela 3ª Etapa, utiliza um aparato do tipo reator de pressão hidrotermal.

5. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela 4ª Etapa, utiliza resfriamento natural para o controle da pressão interna com exaustão e lavagem aquosa dos gases produzidos no processo.

6. Processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela 5ª Etapa, utiliza a coleta e armazenamento abaixo de 4°C em recipiente de material quimicamente inerte.

7. Uso do processo de tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos/hormônios sintéticos utilizando carbonização hidrotermal, descrito nas reivindicações de 1 a 6, **caracterizado** por ser utilizado no tratamento de águas superficiais, águas subterrâneas, águas de redes de abastecimento público, de indústrias, de efluentes oriundos de diversas atividades humanas, e no tratamento secundário de esgotos domésticos.

DESENHOS

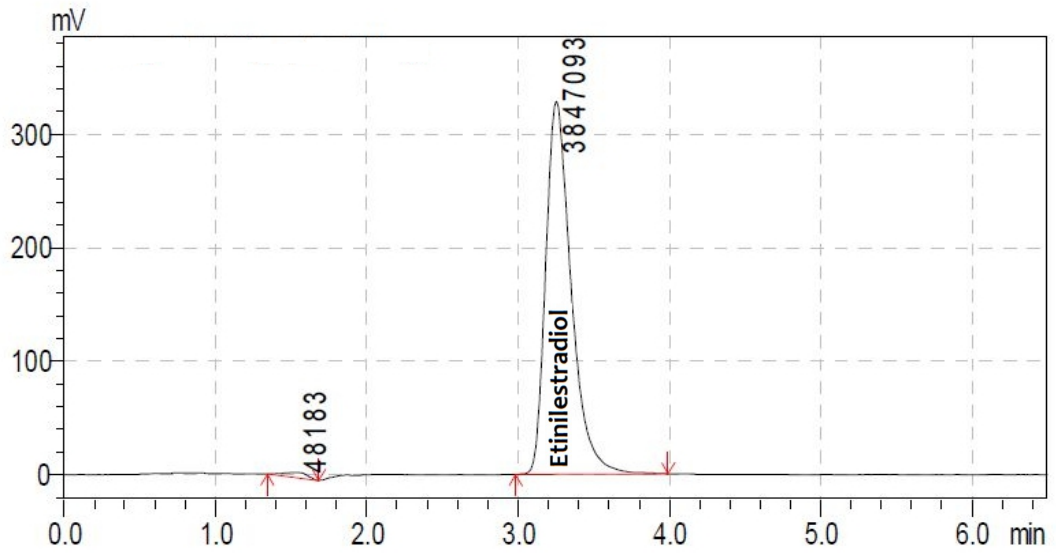


Figura 1

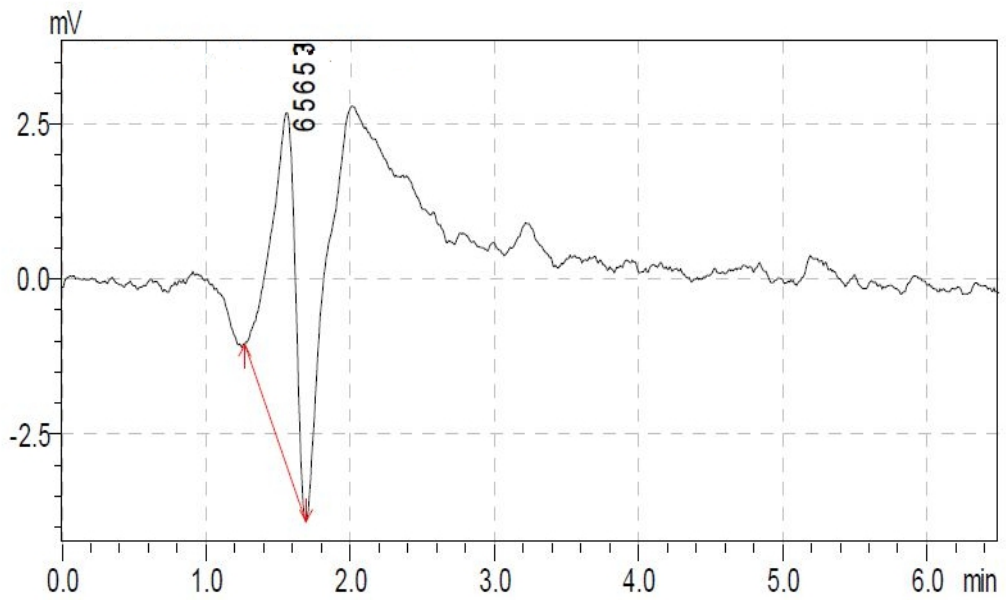


Figura 2

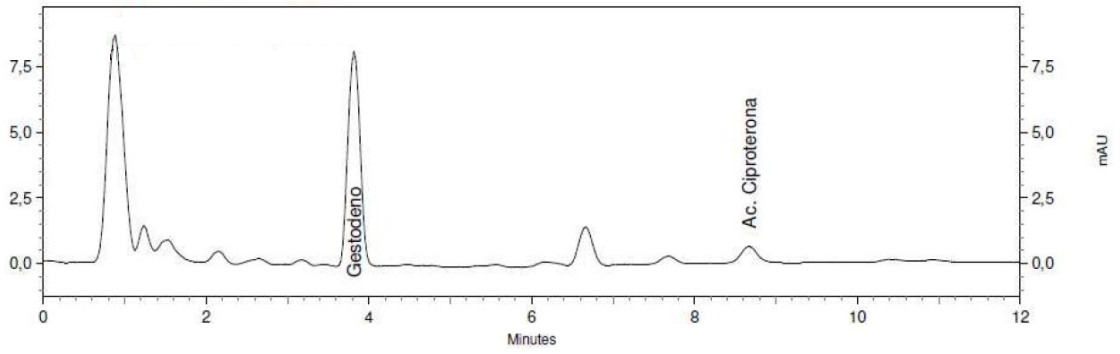


Figura 3

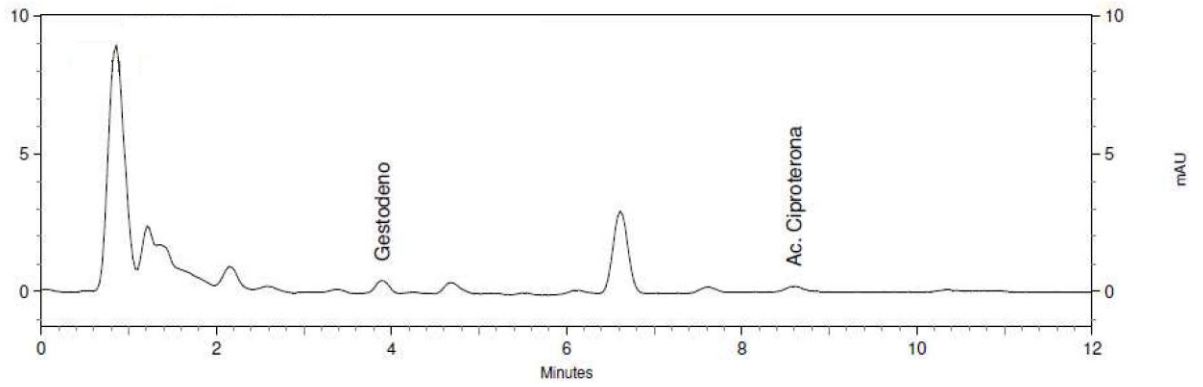


Figura 4