



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ISAQUE ALVES FREITAS DA SILVA

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Recife

2017

ISAQUE ALVES FREITAS DA SILVA

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- S586d Silva, Isaque Alves Freitas da.
 Degradação do ácido tereftálico via processos fotoquímicos / Isaque Alves Freitas da Silva. - 2017.
 73 folhas, il. e tab.
- Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
 Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
 Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Ácido tereftálico. 3. Processo oxidativo avançado. 4. Foto-Fenton. 5. Efluente petroquímico. 6. Reator fotoquímico. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

628 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-269

ISAQUE ALVES FREITAS DA SILVA

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 15/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Yana Batista Brandão (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais essa conquista em minha vida, o qual tornou tudo possível e que sempre está no controle de todas as coisas. Que Ele sempre esteja comigo, acompanhando meus passos, e que eu possa ser um instrumento dEle em qualquer lugar.

À minha noiva, Brígida Sheyla, meus pais, Alcidézio Freitas e Josineide Alves, meus irmãos Raquel e Israel, e minha avó, Francisca Martins.

Aos meus amigos de graduação Bruno Santos e Douglas Pedrosa, por todos os bons momentos, conselhos e diálogos que me ajudaram a concluir mais uma fase da minha vida.

Em especial, a todos que contribuíram diretamente para realização e conclusão deste projeto, a saber: Chesque Cavassano, Daniella Carla, Débora Pereira, Erick Lira, Jacson Afonso, Léa Zaidan, Letícia Leite, Rafael Moreno, Rosely Queiroz, Shyrlane Veras, Suzani Veiga, Thaís Freitas, e a professora Dr^a. Otidene Rossiter Sá da Rocha, pelas pesquisas e conhecimento técnico compartilhados durante esses longos meses.

Ao meu orientador, professor Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho. À minha co-orientadora, professora e coordenadora do Programa de Recursos Humanos PRH-28, Dr^a. Celmy Maria Bezerra M. Barbosa, pelo apoio, paciência e conhecimento compartilhado durante os longos meses de trabalho. Ao professor Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias, que também contribuiu de maneira essencial.

Aos professores do curso de mestrado: DSc. César Augusto Moraes de Abreu, Dr^a. Glória Maria Vinhas, Dr. Luiz Stragevitch e Dr. Mohand Benachour.

Aos colegas de mestrado: Bernardo Cirne, Carlos Eduardo, Daniella Casé, Danilo Emídio, Inaldo Araújo, Josivan Pedro, Kamylla Alexandre, Magno Felipe e Roseana Florentino.

Aos colegas de laboratório: Ana Arcanjo, André, Alan Gomes, Camila Teixeira, Ênio Bruce, Fernando Dias, Jhonatan Douglas, Júlia Barbosa, Juliane Guimarães, Marcela Bino, Mariana Souza, Marília Figueiredo, Mayara Bezerra, Santiago Thaís Motta, Thaysa Gabrielly, Vitória Barbosa e Wira Rodrigues.

À Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao Departamento de Engenharia Química.

RESUMO

As atividades de indústrias de refino de petróleo e petroquímica produzem efluentes que contêm compostos orgânicos prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos. Quando são tratados de modo adequado, estes efluentes podem ser reaproveitados pela mesma planta industrial, diminuindo o consumo de água e a disposição de resíduos. Diante disso, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para o reuso de água, como os processos oxidativos avançados (POA), que têm a finalidade de degradar contaminantes orgânicos tóxicos e resistentes ao tratamento biológico. O processo foto-Fenton usa o peróxido de hidrogênio, catalisador a base de ferro e radiação ultravioleta para gerar radicais hidroxilas que são altamente reativos e, com essas características, são capazes de quebrar uma ampla variedade de moléculas. A indústria petroquímica gera muitos compostos tóxicos que são difíceis de serem degradados via processo biológico convencional. Em particular, a Petroquímica Suape, localizada no Estado de Pernambuco, produz ácido tereftálico, produto básico da fabricação do PET. O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação do ácido tereftálico em meio aquoso via processos fotoquímicos. Os testes de degradação foram realizados com solução aquosa de 20 mg. L⁻¹ de ácido tereftálico (PTA), em presença de peróxido de hidrogênio, catalisador sulfato de ferro II e radiação UVB com lâmpada de vapor de mercúrio. Os resultados mostraram que o processo de fotólise não apresentou degradação significativa do PTA, contudo o processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) apresentou 69% de degradação deste composto. O processo foto-Fenton, por sua vez, apresentou degradação de 91% após 60 min de reação. Uma análise estatística foi elaborada para avaliar o efeito das variáveis concentração de peróxido e de catalisador sobre o percentual de redução de carbono orgânico total. Um modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi ajustado para a degradação de PTA na melhor condição do processo foto-Fenton, apresentando uma constante cinética $k = 0,0181 \text{ min}^{-1}$, com coeficiente de determinação R^2 igual a 0,975. Uma estimativa de custo foi determinada para implantação em escala industrial, resultando num custo de US\$ 13,2 por m³ de efluente tratado.

Palavras-chave: Ácido tereftálico. Processo oxidativo avançado. Foto-Fenton. Efluente petroquímico. Reator fotoquímico.

ABSTRACT

The activities of petroleum refining and petrochemical industries produce effluents that contain organic toxic compounds to environment and humans. When properly treated, these effluents can be recycled by the same industrial plant, reducing water consumption and waste disposal. New technologies have been developed for water reuse, such as advanced oxidative processes (POA), which have the purpose of degrading organic contaminants that are toxic and resistant to biological treatment. The photo-Fenton process uses hydrogen peroxide, an iron-based catalyst and ultraviolet radiation to generate hydroxyl radicals that are highly reactive, capable of degrading a wide variety of molecules. The petrochemical industry generates many toxic compounds that are difficult to be degraded via the conventional biological process. For example, Petroquímica Suape, located in the state of Pernambuco, produces terephthalic acid, the basic product of PET manufacturing. The objective of this work is to evaluate the degradation of terephthalic acid in aqueous media via photochemical processes. The degradation experiments were performed with aqueous solution of 20 mg.L⁻¹ of terephthalic acid (PTA) in the presence of hydrogen peroxide, ferrous sulfate as catalyst and UVB radiation from a mercury vapor lamp. The results showed that the photolysis process showed no significant degradation of the PTA, however the Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) process presented 69% of PTA degradation. The photo-Fenton process showed 91% of degradation after 60 min of reaction. A statistical analysis was carried out to evaluate the effect of the peroxide and catalyst concentration variables on the percent reduction of total organic carbon. A pseudo first order kinetic model was adjusted for PTA degradation in the best condition of the photo-Fenton process, resulting in a kinetic constant $k = 0.0181 \text{ min}^{-1}$, with determination coefficient R^2 equal to 0.975. A cost estimate was determined for industrial scale, resulting in a cost of US\$ 13.2 per m³ of treated effluent.

Keywords: Terephthalic acid. Advanced oxidation process. Photo-Fenton. Petrochemical wastewater. Photochemical reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da cadeia petroquímica	16
Figura 2 – Estrutura molecular do ácido tereftálico	17
Figura 3 – Esquema do sistema de tratamento do PTA em reator anular	31
Figura 4 – Sistema de tratamento do PTA em reator anular utilizado em laboratório	31
Figura 5 – Analisador de COT modelo TOC-VCPN da SHIMADZU.....	33
Figura 6 – Conversão de COT do ácido tereftálico na presença de radiação UVB, sem peróxido de hidrogênio e em pH 3,0 e 9,0.....	37
Figura 7 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H ₂ O ₂ (1,8 mM), em pH 3,0 e 9,0, na ausência e presença de radiação UVB	38
Figura 8 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H ₂ O ₂ (5,4 mM), em pH 3,0 e 9,0, na ausência e presença de radiação UVB	39
Figura 9 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H ₂ O ₂ (1,8 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	40
Figura 10 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H ₂ O ₂ (3,6 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	41
Figura 11 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H ₂ O ₂ (5,4 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	41
Figura 12 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H ₂ O ₂ (1,8 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	42
Figura 13 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H ₂ O ₂ (3,6 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	43
Figura 14 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H ₂ O ₂ (5,4 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe ²⁺	44
Figura 15 – Efeitos principais dos ensaios realizados com H ₂ O ₂ na ausência de luz	47
Figura 16 – Superfície de resposta para os ensaios com H ₂ O ₂ na ausência de luz. A resposta é dada em conversão de COT	48
Figura 17 – Efeitos principais dos ensaios realizados com H ₂ O ₂ na presença de luz	50
Figura 18 – Superfície de resposta para os ensaios com H ₂ O ₂ na presença de luz	51

Figura 19 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas utilizando técnica Fenton	52
Figura 20 – Superfície de resposta para os ensaios com técnica Fenton	53
Figura 21 – Gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático para a técnica Fenton.....	54
Figura 22 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas utilizando técnica foto-Fenton	55
Figura 23 – Superfície de resposta para os ensaios com técnica foto-Fenton	56
Figura 24 – Gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático para a técnica foto-Fenton.....	57
Figura 25 – Melhores respostas de conversão percentual de COT para os ensaios. H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e pH 3. Fenton e foto-Fenton com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e Fe^{2+} de 0,189 mM	58
Figura 26 – Gráfico logarítmico das concentrações normalizadas em função do tempo no ponto ótimo	59
Figura 27 – Custos de operação para o reator anular	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas de comprimento da luz ultravioleta.....	21
Tabela 2 – Técnicas que foram utilizadas na recuperação de água.....	26
Tabela 3 – Variações na qualidade da água após várias etapas.....	26
Tabela 4 – Lista de reagentes utilizados.....	29
Tabela 5 – Lista de equipamentos utilizados.....	29
Tabela 6 – Planejamento experimental 2 ³ com técnica H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV.....	35
Tabela 7 – Planejamento experimental com técnica Fenton e foto-Fenton.....	35
Tabela 8 – Condições dos testes no sistema UV– H ₂ O ₂	36
Tabela 9 – Condições dos testes nos processos Fenton e foto-Fenton.....	36
Tabela 10 – Desempenho dos processos oxidativos UV-peróxido, Fenton e foto-Fenton em pH 3,0	45
Tabela 11 – Planejamento experimental e respostas dos ensaios com H ₂ O ₂ na ausência de luz ..	46
Tabela 12 – Planejamento experimental e respostas dos ensaios com H ₂ O ₂ na presença de luz ..	49
Tabela 13 – Comparativo entre constantes de velocidade obtidas em outros estudos	60
Tabela 14 – Cálculo geral do capital de custo	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUM	Associação Brasileira da Indústria Química
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COT	carbono orgânico total
DQO	demanda química de oxigênio
Fe ²⁺	íon ferroso
Fe ³⁺	íon férrico
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
PET	Polietileno Tereftalato
POA	Processos Oxidativos Avançados
PTA	Ácido tereftálico purificado
TOC	<i>total organic carbon</i>
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1	A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	15
2.2	O ÁCIDO TEREFTÁLICO (PTA).....	16
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	18
2.3.1	Processo de fotólise	20
2.3.2	Processo UV– peróxido.....	21
2.3.3	Processo Fenton.....	22
2.3.4	Processo foto-Fenton.....	22
2.4	MODELO CINÉTICO.....	23
2.5	ESTIMATIVA ECONÔMICA.....	25
2.6	ESTADO DA ARTE DA DEGRADAÇÃO DE PTA VIA POA.....	27
3	METODOLOGIA.....	29
3.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	29
3.2	PREPARAÇÃO DO EFLUENTE MODELO	30
3.3	REATOR ANULAR FOTOQUÍMICO	30
3.4	ANALISADOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL	32
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.6	PLANEJAMENTO FATORIAL	34
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS DADOS.....	37
4.1	DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO	37
4.1.1	Sistema UV-Peróxido.....	37
4.1.2	Sistema Fenton	39
4.1.3	Sistema foto-Fenton	42
4.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
4.2.1	Sistema UV-Peróxido.....	49
4.2.1	Sistema Fenton	51
4.2.2	Sistema foto-Fenton	54
4.3	CINÉTICA.....	58
4.4	ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PTA NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	60
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
	REFERÊNCIAS.....	67
	APÊNDICE A - VALORES OBSERVADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OS VALORES PREDITOS PELA TÉCNICA FENTON	72

APÊNDICE B - VALORES OBSERVADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OS VALORES PREDITOS PELA TÉCNICA FOTO-FENTON.....	73
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica teve um crescimento significativo nos últimos anos, com destaque para a região Nordeste do Brasil, muito devido ao início das operações da Petroquímica Suape, entre os municípios do Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca, em Pernambuco. Este ramo industrial tem como matérias-primas derivados do petróleo, dentre estes, o gás natural e a nafta, sendo capaz de produzir compostos químicos para diversas aplicações como fertilizantes, higiene pessoal, fibras e resinas, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM.

Uma das consequências dessa evolução industrial é o aumento da geração de efluentes aquosos contaminados com compostos orgânicos aromáticos, que não são tratados facilmente por meios biológicos (CUNHA et al., 2007). Estes compostos, além de sua elevada carga orgânica, dada sua complexidade, são altamente tóxicos, pouco biodegradáveis e prejudiciais ao meio ambiente (WIMMER, 2007). Além disso, possuem altíssima Demanda Química de Oxigênio (DQO), o que é prejudicial para a saúde humana, como também para os seres aquáticos e plantas.

Em 2013, a Petroquímica Suape iniciou a produção de ácido tereftálico (PTA), que é a principal matéria-prima usada na produção do politereftalato de etileno (PET), polímero largamente utilizado para produção de resinas para produção de garrafas e fibras de poliéster (SHAF AEI et al., 2010; PILLAI et al., 2009; THIRUVENKATACHARI et al., 2007). A capacidade de produção de PTA deste pólo é de 700 mil toneladas por ano. Geralmente a fabricação de uma tonelada de PTA gera de 3 a 10 m³ de efluente com alta DQO, que pode chegar a uma concentração de 10 g.L⁻¹. (SHAF AEI et al., 2010). Os principais poluentes presentes nesses efluentes são o ácido tereftálico, o ácido ftálico e o ácido benzóico (YEN et al., 2016). De maneira geral, 25% da DQO dos efluentes petroquímicos é devido à presença de PTA (GARG; PRASAD, 2015).

Uma alternativa que pode ser considerada como tratamento ou pré-tratamento de efluentes petroquímicos tóxicos para reduzir sua toxicidade antes do tratamento biológico está no uso de Processos Oxidativos Avançados (POA) que degradam os contaminantes orgânicos ao invés de transportá-los para outro meio, ou seja, ocorre a transformação de um composto danoso em um não prejudicial ao meio ambiente e aos seres vivos (JARDIM, 2004; PADOVAN, 2010; ZHU et

al., 2001). Estes processos dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, nos quais, radicais são gerados com ou sem radiação UV. Os processos oxidativos se baseiam na produção de radicais altamente reativos com alta velocidade e são de custo relativamente baixo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; POLEZI, 2003; SILVA, 2007). Alguns autores estudaram a fotodegradação do ácido tereftálico isolado, ou seja, livre da presença de outros compostos (SHAF AEI *et al.*, 2010; THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2007). Outros tiveram como foco a eficiência da degradação de efluentes contendo ácido tereftálico comparando e associando processos biológicos aeróbios e anaeróbios (POPHALI *et al.*, 2007). Em estudo realizado por GARG *et al.* (2017), tratamentos biológicos reportaram no máximo a remoção de 96% de ácido tereftálico, enquanto POA obtiveram total remoção de PTA. Pillai *et al.* (2009), estudaram a degradação de um efluente industrial decorrente da produção de ácido tereftálico por processo de ozonização catalisada por Fe^{2+} , H_2O_2 e radiação UV.

Dentre os POAs existentes, a reação Fenton com a presença de peróxido de hidrogênio e catalisador de íon ferroso representa um dos processos mais eficientes e rápidos para degradação parcial do composto tóxico ou para sua completa mineralização. Esta reação é otimizada com pH em torno de 3,0. O processo foto-Fenton usa peróxido de hidrogênio, catalisador de íon ferroso e radiação UV, possuindo a vantagem, em relação ao Fenton, de regenerar o catalisador de íon ferroso (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Como objetivo deste trabalho, foi estudada a degradação de ácido tereftálico via processos fotoquímicos, no intuito de contribuir na busca de técnicas alternativas para o tratamento de efluentes industriais, visando o reúso de água. Os objetivos específicos foram:

- Realizar experimentos de degradação de ácido tereftálico com processo UV-peróxido ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) em meio ácido e alcalino;
- Realizar experimentos de degradação de ácido tereftálico com processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$);
- Buscar a condição otimizada de operação a partir de um planejamento experimental, variando-se a concentração de peróxido e de catalisador;
- Realizar modelagem cinética do processo;
- Avaliar os custos do processo da degradação de PTA nas condições experimentais otimizadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A partir do uso do ácido tereftálico, como mencionado anteriormente, é possível obter o polietileno, um produto proveniente da cadeia petroquímica. Este campo da indústria será melhor descrito a seguir.

2.1 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

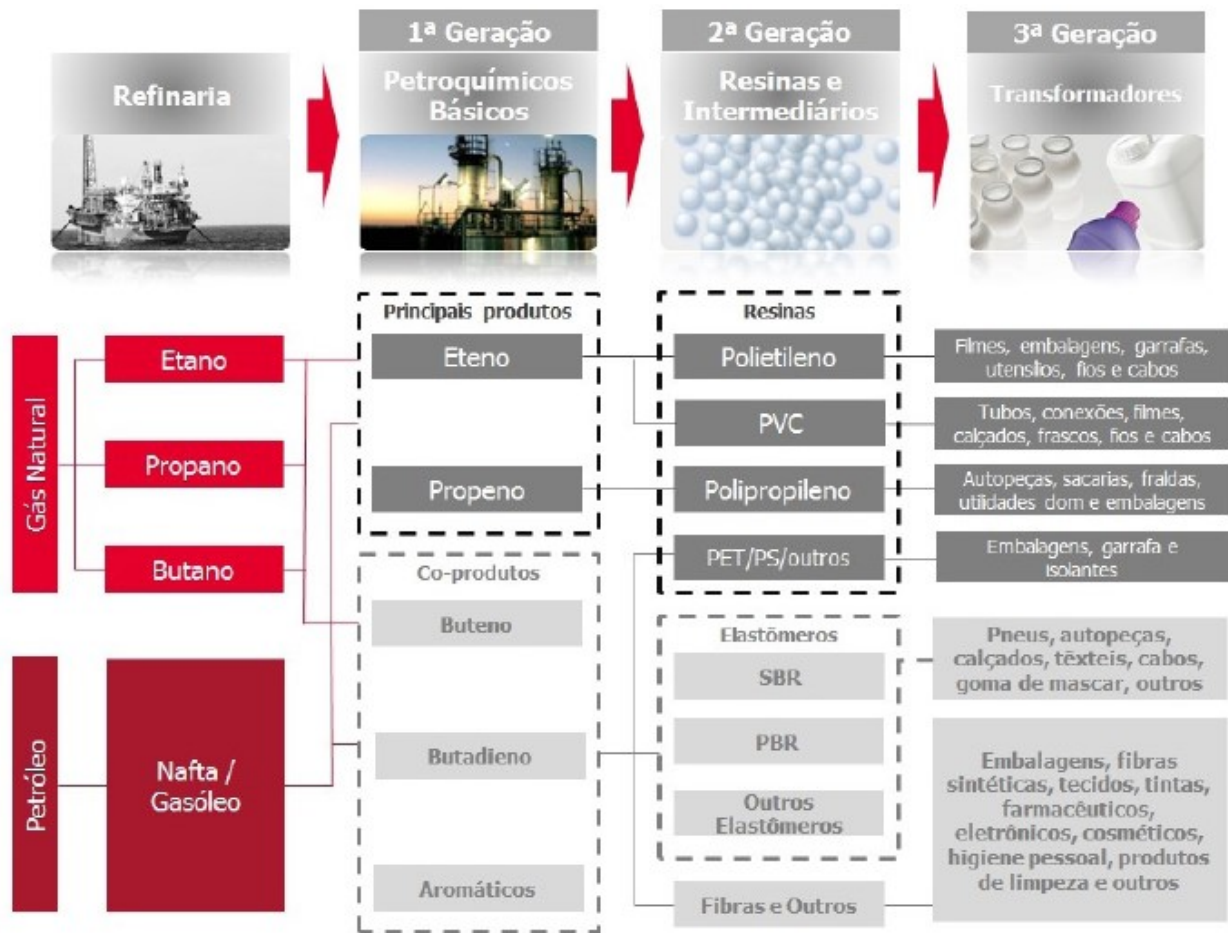
A indústria petroquímica é o ramo da indústria química que usa a nafta proveniente do refino do petróleo e o gás natural como matéria-prima. As primeiras plantas foram instaladas no Brasil no fim da década de 50, através de uma ação pioneira da Petrobras. Os primeiros produtos básicos obtidos foram as olefinas leves (eteno e propeno). O grande crescimento da indústria petroquímica aconteceu após a segunda guerra mundial, com a produção de produtos mais baratos que vieram substituir materiais como vidro, papel, fibras, tecidos e borracha. Atualmente se destacam, entre os principais produtos desta indústria, as fibras sintéticas e os plásticos, dentre estes o PET com grande uso na embalagem da indústria de alimentos (SOUZA, 2009).

Como em qualquer indústria, a petroquímica gera efluentes que não podem ser lançados diretamente no ambiente. Nos efluentes dessas indústrias podem ser encontrados sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Contaminantes biológicos e radioativos, metais pesados e gases dissolvidos aparecem em concentrações menores (SOUZA, 2009). Emissões gasosas e formação de resíduos sólidos também se fazem presentes em parques industriais deste tipo. Entre as emissões gasosas mais comuns, podem-se citar o CO₂ e SO₂ da queima de combustíveis e o benzeno, o etileno e o propileno das emissões no processo.

Existe uma grande variedade de produtos que envolvem a indústria petroquímica que utiliza como matéria-prima a nafta do petróleo ou o gás natural, sendo denominados petroquímicos básicos (1ª geração) e petroquímicos intermediários (2ª geração). Possui ainda a 3ª geração que é a indústria transformadora de produtos plásticos de uso final (VIANA, 2016). A Figura 1 mostra o fluxograma da cadeia petroquímica.

A indústria petroquímica tem como característica o uso de grandes quantidades de água. Dessa forma, com a crescente escassez deste recurso, torna-se importante o devido tratamento de efluentes para reuso da água na indústria.

Figura 1 – Fluxograma da cadeia petroquímica



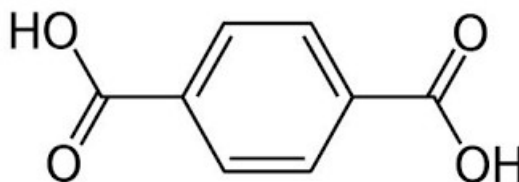
Fonte: Viana (2016).

2.2 O ÁCIDO TEREFTÁLICO (PTA)

O ácido tereftálico ou 1,4 benzoldicarboxílico é formalmente conhecido por benzeno dicarboxílico de acordo com o *Institute Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Comercialmente, é conhecido por seu vocábulo em inglês: PTA (*Purified Terephthalic Acid*). Este composto é muito usado como matéria prima para a fabricação do polímero PET e também na

produção de pneus, filmes fotográficos e fibras de poliéster (THIRUVENKATACHARI et al., 2007). A **Figura 2** mostra a estrutura do ácido tereftálico, com fórmula molecular $C_6H_4(COOH)_2$ e massa molecular de $166,13 \text{ g mol}^{-1}$.

Figura 2 – Estrutura molecular do ácido tereftálico



Fonte: Charbouillot et al. (2011).

Os produtos de fibra de poliéster podem incluir materiais para produtos de consumo no cotidiano e filamentos industriais. Os recipientes de PET representam o segundo principal produto obtido do PTA e são utilizados para empacotamento em uma ampla variedade de alimentos e bebidas (OECS SIDS, 2012).

Com relação à saúde humana, resultados para doses repetidas e estudos de toxicidade aguda por via oral, dérmica e por inalação indicam que o ácido tereftálico é pouco tóxico. Entretanto, estudos revelam que o PTA pode ser um desregulador endócrino que pode causar problemas genéticos e afetar a fertilidade das espécies animais no meio ambiente (THIRUVENKATACHARI et al., 2007; PILLAI, 2009). Desreguladores endócrinos são substâncias exógenas que, como o próprio nome sugere, modificam o sistema endócrino de seres vivos causando várias doenças. Estas substâncias são provenientes de compostos químicos como detergentes, pesticidas, tintas, plásticos e resíduos industriais. São assim chamados por provocarem efeitos indesejáveis no metabolismo hormonal (MORAES, 2008), prejudicando o crescimento e a reprodução, interferindo no desenvolvimento embrionário de animais e humanos, (THIRUVENKATACHARI et al., 2007). Entre os efeitos mais comuns em seres humanos causados por essa classe de compostos, podemos citar o aumento da incidência de câncer de próstata e de mama, e diminuição da quantidade de sêmen (BILA, 2007).

Em relação ao meio ambiente, o ácido tereftálico não é tóxico a organismos aquáticos quando em concentrações mais baixas do que a sua solubilidade na água que é igual a 15 mg.L^{-1} a

10 °C. A solubilidade aumenta muito quando o ácido é neutralizado com uma base e se transforma num grupo químico de sal orgânico. Valores de toxicidade aguda para peixes apontam uma concentração letal para 50% das espécies (LC50) variando entre 798 e 1640 mg.L⁻¹.

A solubilidade dos ácidos benzeno policarboxílicos em água varia significativamente com a temperatura. Geralmente, esta é pequena como o PTA (APELBLAT, 2005). Han et al. (1999) apontaram que a solubilidade do ácido para-tereftálico em água pura, em fração molar, é de $0,5044 \cdot 10^{-5}$ a 28° C, e de $0,5585 \cdot 10^{-5}$ a 35°C, o que resulta em aproximadamente 46,514 e 51,503 mg.kg-1, respectivamente.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Esses processos consistem na geração de radicais livres, em especiais, os radicais hidroxila que são agentes oxidantes fortes, capazes de atuar sobre uma variedade de compostos de difícil remoção e elevada toxicidade.

A pesquisa por agentes oxidantes visando tratamento de água data do final do século XIX. Já em 1973, começa-se a estudar o efeito do ozônio juntamente com raios ultravioleta para degradação de contaminantes.

O principal objetivo dos POA é a formação de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes. Radicais como esses podem ser gerados através do uso de peróxido de hidrogênio, ozônio, radiação ultravioleta ou de semicondutores como os óxidos de zinco e de titânio.

A aplicação desses processos é bem empregada quando, ao tratar algum contaminante orgânico, é preferível degradar tal contaminante ao invés de apenas transferi-lo de lugar. Através da degradação, tal composto indesejado é reduzido a gás carbônico, água, entre outros inertes. Dentre as principais vantagens dos POA, podem-se destacar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998): a destruição do contaminante ao invés de simplesmente deslocá-lo de fase; são processos com altas taxas de reação; na maioria dos casos, usam menos energia que os processos convencionais; reduzem a quantidade de microrganismos no efluente; e, comumente, não precisam de pós-tratamento. Segundo Mota (2010), os processos oxidativos avançados podem ser divididos em fotoquímicos e não-fotoquímicos, dentre os quais podem ser citados:

- Fotólise;
- H_2O_2 /UV;
- Fenton;
- Foto-Fenton;
- Fotocatálise heterogênea;
- Ozonização;
- Oxidação úmida;
- Oxidação com água supercrítica

Os processos oxidativos avançados podem ou não necessitar de catalisadores e por isso, se dividem em: sistemas homogêneos (utilizando, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou ozônio, juntamente com luz ultravioleta) e sistemas heterogêneos (JARDIM, 2004).

Com relação ao nosso efluente objeto, a ausência de tratamento de rejeitos com ácido tereftálico já permitiu a detecção da presença desses poluentes em águas naturais, solos e em organismos aquáticos (SHAFAEI et al., 2010), o que tem motivado pesquisadores a buscar alternativas para evitar esse prejuízo ambiental, além de proporcionar, na própria planta industrial ou em outras atividades o reuso da água, recurso escasso na Região Nordeste do Brasil, ainda mais em Pernambuco, Estado com menor índice de disponibilidade hídrica do País. Dentre as tecnologias de tratamento estudadas, podemos citar (GARG; PRASAD, 2017):

- Tratamento aeróbio: Zhang et al. (2013) alcançou 93% de remoção do ácido tereftálico de um efluente industrial usando um filtro biológico aerado;
- Tratamento anaeróbio: Wang et al. (2013) verificou 95% de degradação do ácido tereftálico de um efluente sintético por meio de *Pseudomonas sp*;
- Adsorção: Crepaldi et al. (2002) comparou as eficiências de tratamento de um efluente sintético de ácido tereftálico aplicando um catalisador de Mg-Al-CO₂ calcinado e não calcinado;
 - Coagulação e floculação: Wu et al. (2011) empregou a técnica da precipitação seguida de cristalização, alcançando 99% de remoção de ácido tereftálico;
 - Eletrocoagulação: Garg et al. (2016) chegou à eficiência de remoção superior a 89% de ácido tereftálico utilizando eletrodos de ferro e alumínio.

2.3.1 Processo de fotólise

Consiste na dissociação de moléculas em meio aquoso devido à ação da luz UV. Juntamente com a eminente carência de fontes de energia não renováveis, a busca por outros recursos tem despontado na era atual. No Brasil, algumas das fontes de energia limpa mais conhecidas são: a eólica, a biomassa e a solar. O uso do Sol como fonte de energia renovável abrange vários setores, como a iluminação, o aquecimento de água e até mesmo a geração de energia elétrica (ANEEL, 2000). Dentre essas diversas aplicações, a engenharia química também aparece com o intuito de empregar esse recurso nas reações químicas.

A fotólise direta pela irradiação UV pode ser usada para tratar águas e efluentes, sem adição de reagentes químicos, produzindo uma transição em moléculas para um estado excitado singlete e possível cruzamento intersetorial para um estado tripleto. Assim, dando origem a radicais que iniciam reações em cadeia e geram produtos com menor peso molecular (PACHECO, 2012).

Einstein, em 1905, propôs que a luz poderia ser quantizada, cuja quantidade elementar seria o fóton ou *quantum* de luz. Segundo este, a energia de um único fóton de frequência f é dada pela Equação:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck ($= 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), c é a velocidade da luz ($= 2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda.

Pode-se dizer então que para uma molécula passar por um processo de fotólise ao absorver um fóton, basta que a energia deste fóton seja superior à energia da ligação química, e que geralmente isto requer que a luz esteja na região ultravioleta. Esta faixa é dividida conforme a

Tabela 1. Os tipos de radiação mais comumente utilizados para tratamento de efluentes são do tipo UV-A e UV-C e o emprego destas faixas tem aumentado a performance de Processos Oxidativos Avançados (SOBOTKA, 1993; BAYDUM, 2012).

A energia Solar através de radiação ultravioleta tem a função de excitar os elétrons para liberação de radicais hidroxilas. Além disso, sabe-se que a radiação UV auxilia também na

remoção de microrganismos, atingindo o sistema reprodutor dos mesmos e melhorando a qualidade no tratamento do efluente (CASTRO, 2004).

Tabela 1 – Faixas de comprimento da luz ultravioleta

Radiação	Faixa de comprimento de onda (nm)
UV-C	100 nm – 280 nm
UV-B	280 nm – 315 nm
UV-A	315 nm – 400 nm

Fonte: Sobotka (1993).

2.3.2 Processo UV– peróxido

Este tipo de processo foi um dos primeiros do gênero POA a ser estudado. É baseado na ação conjunta do peróxido de hidrogênio e da luz ultravioleta. A ação individual desses elementos não permite altas taxas de degradação de contaminantes orgânicos. Todavia, quando combinados, resultados razoáveis podem ser alcançados. Acredita-se que o processo consiste em duas etapas: liberação dos radicais hidroxila através da incidência de luz sobre H_2O_2 (Equação 2) e a ação de tais radicais nas moléculas a serem degradadas. Esta técnica é comumente aplicada quando se deseja a remoção de baixos níveis de contaminantes presentes em efluentes. Por vezes, a própria energia da luz é capaz de romper as ligações químicas das moléculas, contribuindo assim com a descontaminação do efluente.



As Equações 3 e 4 não são desejáveis, pois os radicais hidroxila são sequestrados, diminuindo a degradação do composto objeto e reduzindo a performance do processo. Normalmente, estas acontecem quando o peróxido de hidrogênio está em excesso no meio. Além de sua relativa simplicidade, o processo UV-peróxido é o que não se utiliza de catalisadores

químicos, outra vantagem deste sistema é a geração de produtos ambientalmente limpos, como o gás oxigênio e a água (FERREIRA, 2015).

2.3.3 Processo Fenton

No fim do século XIX, um químico britânico Henry Fenton foi o primeiro a observar que alguns ácidos orgânicos em solução alteravam visivelmente sua cor por meio de uma solução de um sal de ferro e com uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio. Observou também que outros agentes oxidantes poderiam ser usados, mas os resultados eram inferiores, e que o excesso do sal ou de H_2O_2 também comprometiam o rendimento da reação (FENTON, 1894). Com esta poderosa ferramenta estudada com reagentes quimicamente simples frente a outros tantos, chegou-se à conhecida “Reação de Fenton”, descrita na Equação 5:



Em suma, o processo Fenton utiliza uma solução de peróxido de hidrogênio contendo íons ferrosos em meio ácido, promovendo a decomposição do H_2O_2 formando o radical hidroxila e a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} , porém a degradação dos compostos orgânicos acontece até que todo Fe^{+2} seja oxidado a Fe^{+3} . Este método possui uma filosofia semelhante ao processo UV-peróxido. Neste caso, a formação dos radicais hidroxila não ocorre por ação da luz, mas através da reação entre o agente oxidante e o ferro. Dentre as principais vantagens deste processo frente aos outros POA, podemos citar que esta reação é um processo homogêneo, se utiliza de reagentes que não são tóxicos, não necessita de luz e sobretudo, tem um custo relativamente baixo. Entretanto, este processo também possui desvantagens, entre as quais: é um sistema dependente do pH e, para total adequação do efluente tratado, é necessária remoção posterior do ferro.

2.3.4 Processo foto-Fenton

Surgiu a partir de uma melhoria no processo de Fenton sendo diferente apenas pela aplicação de luz UV, sendo aplicado também na degradação de compostos orgânicos tóxicos. A degradação de efluentes através deste método segue a mesma filosofia dos POA, e consistia

apenas no uso de íons Fe^{2+} e H_2O_2 , ou seja, este associa uma fonte de raios ultravioleta com a reação de Fenton. Este sistema tem sido estudado desde o século XIX, mas por volta dos anos 50, pesquisas concluíram que o incremento da radiação UV melhorava a eficiência deste processo, fato que começou a dar destaque ao processo foto-Fenton. Simplificando, o processo foto-Fenton é o uso do íon $\text{Fe}^{2+/3+}$, junto com o H_2O_2 , sob irradiação. Os íons Fe^{3+} produzidos na reação de Fenton têm seu número de oxidação reduzido através da ação dos raios ultravioleta, reagindo mais uma vez com o peróxido de hidrogênio e gerando mais radicais $\cdot\text{OH}$:



Logo, temos uma maior disponibilidade de radicais $\cdot\text{OH}$, o que aumenta a eficiência da degradação do composto orgânico (NOGUEIRA et. al., 2007). Pesquisas recentes vêm sendo estudadas em vários países por suas características econômicas e ambientais e demonstram melhorias significativas na degradação dos contaminantes por meio desta técnica (FERREIRA, 2015). Vale destacar que, assim como no processo UV-peróxido, a combinação entre o H_2O_2 e irradiação podem promover reações que consomem os radicais hidroxila. Além disso, o ferro pode agir na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, ativando reações paralelas que não produzem os radicais $\cdot\text{OH}$, desfavorecendo o tratamento do efluente, como ilustrado em NOGUEIRA (2007):



2.4 MODELO CINÉTICO

Nos estudos de tratamento de contaminantes orgânicos em meios homogêneos, a cinética de pseudoprimeira ordem é a que, na maioria das vezes, representa melhor a degradação dos compostos com o tempo. Este modelo considera, para simplificação dos cálculos, que os demais reagentes estão em excesso em relação ao composto a ser estudado. Para os processos oxidativos avançados em estudo aqui, admitiu-se que ferro e peróxido de hidrogênio estão em excesso, de

maneira que a cinética da reação seja função apenas da concentração do ácido tereftálico. (PILLAI, 2009; JEONG et al., 2010). As equações deste modelo podem ser visualizadas em Levenspiel, 1999:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = k.C_A \quad (9)$$

Sendo r_A = a taxa de formação/consumo do reagente/produto A; C_A = concentração do reagente/produto A; t = tempo; k = constante de velocidade da reação. Focando apenas na segunda igualdade, se dividir-se os membros pela concentração inicial C_{A0} , que é constante, obteremos uma relação das concentrações normalizadas, conforme a Equação 10:

$$r_A = \frac{d}{dt} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = k \cdot \frac{C_A}{C_{A0}} \Rightarrow r_A = \frac{dX_A}{dt} = k.X_A \quad (10)$$

Onde X_A = concentração normalizada do reagente/produto A. Incluindo, por convenção, o sinal negativo na Equação 10 para indicar consumo do reagente A, por integração simples tem-se a (11):

$$-\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = k \cdot t \quad \text{ou} \quad \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = k \cdot t \quad (11)$$

A partir desta equação, com uso de dados de concentração C_A ao longo do tempo é possível obter a constante da velocidade da reação para um modelo cinético de pseudoprimeira ordem (SOUZA et al., 2008). Ainda, é possível definir o tempo para converter 90% do composto em estudo que é uma informação essencial para o projeto do reator em escala industrial (ATKINS, 2012). Este parâmetro comum é o tempo necessário para a degradação de 90% do poluente em questão ($t_{90\%}$), ou seja, o período necessário para que C_A seja igual a 10% de C_{A0} , ou, $C_A = 0,1.C_{A0}$. De posse disso, chegamos às seguintes condições:

$$t = \begin{cases} 0, & C_A = C_{A0} \\ t_{90\%}, & C_A = 0,1 \cdot C_{A0} \end{cases} \quad (12)$$

Integrando a (9 para as condições da Equação 12, e convencionando o sinal negativo na equação para indicar consumo do reagente A, tem-se as Equações 13 a 15:

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{t=0}^{t=t_{90\%}} = k \cdot (t)_{t=0}^{t=t_{90\%}} \quad (13)$$

$$-\left\{\left[\ln\left(\frac{0,1 \cdot C_{A0}}{C_{A0}}\right)\right]_{t=t_{90\%}} - \left[\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{A0}}\right)\right]_{t=0}\right\} = k \cdot t_{90\%} \quad (14)$$

$$-\ln(0,1) = k \cdot t_{90\%} \Rightarrow t_{90\%} = \frac{2,3025851}{k} \quad (15)$$

Onde pode-se verificar que, para reações de pseudoprimeira ordem, o tempo para 90% de conversão do poluente não depende de sua concentração inicial, mas apenas da sua constante de velocidade da reação.

2.5 ESTIMATIVA ECONÔMICA

O custo em qualquer processo é importante, pois este é um dos principais indicadores norteadores da aplicabilidade da técnica. Como exemplo de estratégia de recuperação de água de efluente industrial, Wenzel et al. (1996) relataram a importância na recuperação e reutilização de água, tendo a participação de várias empresas têxteis. A estratégia geral da investigação foi identificar as melhorias ambientais através de um processo:

- Otimização de processos e economia de água;
- Modernização potencial do equipamento de tingimento;
- Economia ou substituições de produtos químicos;
- Recuperação e reuso de água e de produtos químicos.

Respeitando essa ordem prioritariamente para que não ocorra erro de investimento, a estratégia da pesquisa para a recuperação de água foi aplicada, de acordo com Wenzel et al. (1996), no processo de tingimento. A comparação de quatro técnicas de recuperação de água no tingimento de malha de algodão está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Técnicas que foram utilizadas na recuperação de água

Característica do efluente	Membrana de filtração	Precipitação química	Carvão ativado	Evaporação de contracorrente
Alta concentração inicial de corante	0	0	+	0
Alta concentração de sal	-	-	+	-
Detergentes e outras DQOs	- ^a	-	0	0
Alta temperatura	+	-	0	+
pH	(2)–7–9–(10)	(2)–9–(10)	2–10	(2)–7–(10)
Custos	±1 US\$/m ³	±1–2 US\$/m ³	±10–15 US\$/m ³	±10–15 US\$/m ³

Observação: 0, não influencia significativamente; +, influência positiva; -, influência negativa

^a composto específico, ex.: cátions podem influenciar negativamente

Fonte: Wenzel et al. (1996).

Tabela 3 – Variações na qualidade da água após várias etapas

	Efluente	Tratamento Fenton	Coagulação química	Processo eletroquímico	Troca iônica	Padrão de reuso
DQO (mg L ⁻¹)	133 ^a ; 111 ^b	43,8 ^a	42,8 ^a ; 30,2 ^b	31,2 ^b	9,3 ^a ; 5 ^b	10 ^a ; 10 ^b
Remoção de DQO (%)	- ^a ; - ^b	67,1 ^a	67,8 ^a ; 72,8 ^b	71,9 ^b	93 ^a ; 95,5 ^b	- ^a ; - ^b
NTU	9,4 ^a ; 9,3 ^b	- ^a	0,7 ^a ; 0,9 ^b	- ^b	0,5 ^a ; 0,6 ^b	1 ^a ; 1 ^b
Condutividade (μohm. cm ⁻¹)	4500 ^a ; 4850 ^b	4960 ^a	5450 ^a ; 6020 ^b	5200 ^b	1 ^a ; 10 ^b	10 ^a ; 100 ^b
Remoção de cor (%)	- ^a ; - ^b	- ^a	97,7 ^a ; 97,3 ^b	- ^b	100 ^a ; 100 ^b	- ^a ; - ^b
Dureza (mg L ⁻¹)	42,1 ^a ; - ^b	- ^a	97,7 ^a ; 61,7 ^b	- ^b	100 ^a ; 4,2 ^b	- ^a ; 10 ^b
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	310 ^a ; 360 ^b	- ^a	72 ^a ; 176 ^b	- ^b	4 ^a ; 4 ^b	50 ^a ; 50 ^b
Concentração de Fe (mg L ⁻¹)	0,15 ^a ; 0,28 ^b	0,98 ^a	0,11 ^a ; 0,25 ^b	- ^b	0,03 ^a ; 0,05 ^b	0,1 ^a ; 0,1 ^b
STD (mg L ⁻¹)	2810 ^a ; 3860 ^b	- ^a	3490 ^a ; 4390 ^b	- ^b	30 ^a ; 10 ^b	50 ^a ; 50 ^b
SS (mg L ⁻¹)	26,4 ^a ; 26,4 ^b	- ^a	0 ^a ; 0 ^b	0 ^b	0 ^a ; 0 ^b	0 ^a ; 0 ^b

2 ^aLin & Chen (1997a)

3 ^bLin & Chen (1997b)

Fonte: Lin e Chen (1997a; 1997b).

As estimativas econômicas são expressas como US\$/m³ de efluente tratado, incluindo tanto os custos de operação e custos de investimento amortizado em 5 anos. Como premissas, supõe-se que somente o equipamento de recuperação de água está incluído, não foram adicionados reservatórios, tubulações, etc., sendo igual para todas as soluções.

Lin e Chen (1997a; 1997b) estudaram a purificação de efluentes de águas residuais industrial por Fenton combinado e de troca iônica. Na Tabela 3 estão as alterações da qualidade da água, após várias etapas de tratamento.

Pode ser observado que há grandes variações de custos no tratamento de efluente industrial. Isso ocorre devido a grandes variedades de contaminantes, sua biodegradabilidade, toxicidade, peso molecular, entre outros. Por isso, há necessidade de avaliação de custos como parte do estudo de tratamento de efluentes industriais.

2.6 ESTADO DA ARTE DA DEGRADAÇÃO DE PTA VIA POA

Alguns trabalhos visam o aproveitamento do efluente que contém o ácido tereftálico (PTA) para geração de produtos com valor agregado. Zhu (2010) testou efluentes contendo ácido tereftálico como substrato para microrganismos, produzindo *biohidrogênio* e tratando o contaminante simultaneamente, através de fermentação. Salientando os processos oxidativos avançados, pesquisas recentes têm buscado sua combinação juntamente com um tratamento biológico (biorremediação) para aumento da eficiência na descontaminação de uma ampla variedade de poluentes industriais, como por exemplo, citado no trabalho de Oller (2010).

Variações dos POA também têm tido aplicações interessantes nos últimos anos. O tratamento de efluente de coque (presente na indústria petrolífera) utilizando ferro pulverizado e peróxido de hidrogênio foi estudado por Chu et al. (2011), que também avaliou a influência da degradação por meio biológico em conjunto, chegando a um efluente de melhor qualidade.

Outra técnica de oxidação avançada relativamente nova é o processo sono-eletro Fenton, sendo um estudo feito por Oturan et al. (2008), que se baseia na ação simultânea das ondas ultrassônicas e o processo eletro Fenton, para degradar contaminantes orgânicos, como por exemplo o composto 2,4-diclorofenoxiacético e o 4,6-dinitro-o-cresol.

Aplicações de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes com ácido tereftálico foram explorados por Pillai et al. (2009), onde chegaram à total degradação do composto orgânico por foto-Fenton ($O_3/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) em 150 minutos e Thiruvengkatachari et. al (2006), que alcançaram 100% de remoção de 50 mg.L⁻¹ de PTA em menos de 10 minutos num sistema de UV/H₂O₂/Fe/O₃.

A ausência de tratamento de rejeitos com ácido tereftálico já permitiu a detecção da presença desses poluentes em águas naturais, solos e em organismos aquáticos (SHAFAEI et al., 2010). Estes impactos ambientais podem ser eliminados por meio de alternativas de tratamento de efluentes, visando o reuso da água na própria planta industrial ou em outras atividades o reuso da água. O reuso de água na Região Nordeste do Brasil, em particular em Pernambuco, tem se tornado importante por causa do baixo índice de disponibilidade hídrica desta região. Dentre as tecnologias de tratamento estudadas, podemos citar (GARG; PRASAD, 2017):

- Tratamento aeróbio: Zhang et al. (2013) alcançaram 93% de remoção do ácido tereftálico de um efluente industrial usando um filtro biológico aerado;
- Tratamento anaeróbio: Wang et al. (2013) verificaram 95% de degradação do ácido tereftálico de um efluente sintético por meio de *Pseudomonas sp*;
- Adsorção: Crepaldi et al. (2002) compararam as eficiências de tratamento de um efluente sintético de ácido tereftálico aplicando um catalisador de Mg-Al-CO₂ calcinado e não calcinado;
- Coagulação e floculação: Wu et al. (2011) empregaram a técnica da precipitação seguida de cristalização, alcançando 99% de remoção de ácido tereftálico;
- Eletrocoagulação: Garg et al. (2016) chegaram à eficiência de remoção superior a 89% de ácido tereftálico utilizando eletrodos de ferro e alumínio.

3 METODOLOGIA

Com a finalidade de avaliar a degradação do ácido tereftálico, preparou-se uma solução deste composto, chamada neste trabalho de efluente modelo.

3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes e equipamentos utilizados na preparação do efluente modelo e durante os testes estão listados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 – Lista de reagentes utilizados

Reagentes	Fabricante
Ácido Sulfúrico	F. Maia (95 – 98%)
Ácido Tereftálico	(Terephthalic acid, +99%, ACROS Organics™)
Hidróxido de Sódio	Merck ($\geq 99\%$)
Peróxido de Hidrogênio	(P.A., F. MAIA)
Sulfato de ferro II heptahidratado	P.A. – ACS Dinâmica
Sulfito de Sódio	P.A. – ACS Dinâmica ($\geq 98\%$)

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Tabela 5 – Lista de equipamentos utilizados

Equipamentos	Descrição
Agitador magnético com aquecimento	Modelo RH Basic 2 – IKA
Analizador de carbono orgânico total	Modelo TOC-VCPN Shimadzu
Balança analítica	MARTE, Fabricante SHIMADZU, Modelo AY-220
Bomba a vácuo	Marconi MA 059, Série nº 07449028
Lâmpada de média pressão de mercúrio	Phillips, com potência igual a 80 W
Membrana de filtro	Sartorius 11106--47N CA, 0.45 μm , 47 mm
PHmetro portátil digital	TECNOPON, Modelo: mPA-210P
Suporte para filtração à vácuo	Sartorius D-3400, 250 mL
Termômetro digital portátil	MT-401 ^a

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

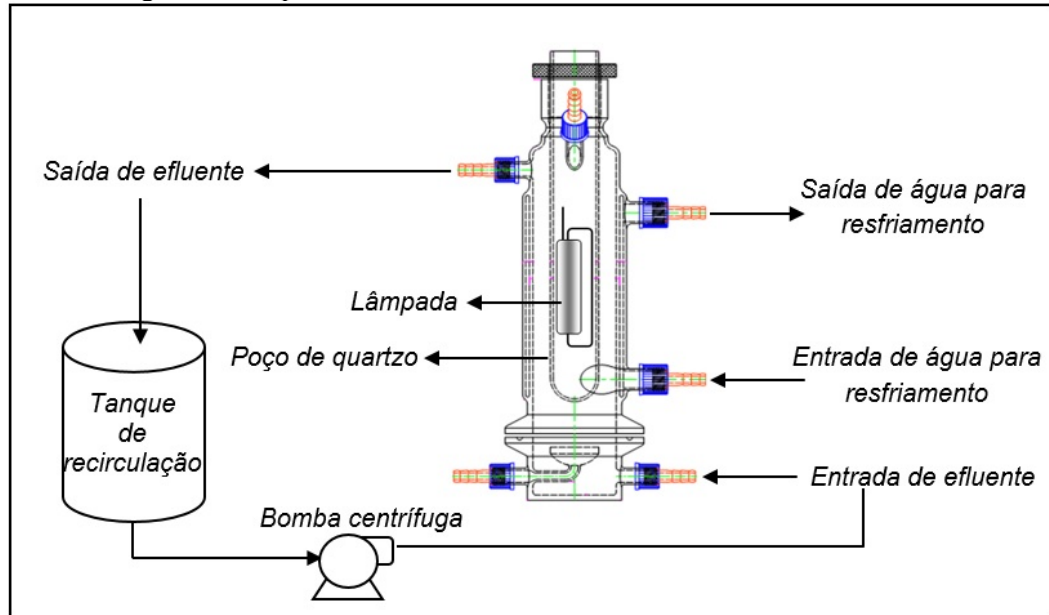
3.2 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE MODELO

Uma solução de ácido tereftálico com concentração igual a 20 mg L^{-1} foi preparada com a pesagem de 40 mg do ácido orgânico. Em seguida, essa massa foi transferida para um balão volumétrico, o qual foi preenchido com água deionizada ($0,05 \text{ } \mu\text{S}$) até completar dois litros de solução. Para favorecer a solubilidade, a solução foi agitada (500 rpm) e aquecida a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura mantida por 30 minutos. Em seguida, foi esfriada naturalmente a temperatura ambiente. O pH foi medido e ajustado, conforme os testes realizados, com as soluções preparadas em laboratório de ácido sulfúrico $0,5 \text{ M}$ e hidróxido de sódio $0,5 \text{ M}$.

3.3 REATOR ANULAR FOTOQUÍMICO

O reator fotoquímico anular foi projetado em vidro de borossilicato com tubo externo de 26 cm de comprimento, tubo interno com diâmetro interno igual a 13 mm e externo de 15,8 mm. Esses tubos são ligados com conexão de teflon, e o reator é interligado com outros equipamentos através de uma mangueira de silicone. O efluente contaminado e tratado entra e sai pelas laterais do reator. A Figura 3 e 4 ilustram o tratamento do ácido tereftálico utilizando reator anular com volume útil de 530 mL. O reator anular possui um poço de quartzo onde foi alocada a lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 80 W, que emite luz UVB artificial. O sistema foi mantido a temperatura ambiente constante com resfriamento através de circulação água gelada na camisa do reator. O sistema possui ainda um tanque de recirculação o qual permitiu utilizar 1,5 litros de efluente contaminado com PTA para tratamento.

Figura 3 – Esquema do sistema de tratamento do PTA em reator anular



Fonte: Dias (2013).

Figura 4 – Sistema de tratamento do PTA em reator anular utilizado em laboratório



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

3.4 ANALISADOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Para a realização dos experimentos foi necessário um equipamento que quantifique a presença de carbono nas amostras. O equipamento responsável por esta função foi Analisador de Carbono Orgânico Total (COT) modelo TOC-VCPN da SHIMADZU, um instrumento utilizado para medir carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico total presentes em amostra de água. Este aparelho emprega a oxidação catalítica por combustão/método NDIR e pode ser controlado por computador. Entre as principais características, o TOC-VCPN tem uma ampla faixa de concentração, de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a 25000 mg.L^{-1} , para aplicações de água ultrapura à água altamente contaminada. Além disso, soluções mais concentradas que a sua faixa também podem ser analisadas através da própria função de diluição do equipamento. Esta diluição automática reduz a salinidade, acidez, alcalinidade, o que estende consideravelmente o período de manutenção para o catalisador e tubo de combustão. O equipamento também possui um ajuste automático de condições ótimas de medição e da melhor curva de calibração, emprega ar comprimido, faz uma análise simultânea de carbono orgânico total e nitrogênio total, e também análise de amostras sólidas e gasosas. Outra vantagem deste instrumento é a possibilidade de lavagem com amostra ou com água de diluição, o que dá mais confiabilidade nos resultados.

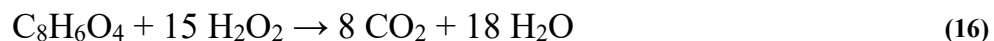
Figura 5 – Analisador de COT modelo TOC-VCPN da SHIMADZU



Fonte: Shimadzu (2012).

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a determinação do volume de peróxido de hidrogênio a ser utilizado, foi considerada a estequiometria da oxidação completa do PTA a gás carbônico e água, pela seguinte reação balanceada, conforme a Equação 16:



Sendo assim, a relação estequiométrica aponta que 1 mol de PTA reagem com 15 moles de peróxido de hidrogênio, ou seja, 166,13 gramas de PTA para 510,22 gramas de H_2O_2 . Considerando a concentração da solução de PTA de 20 mg L^{-1} e o volume do reator de 1,5 L, calculou-se a massa necessária do peróxido para a relação estequiométrica como sendo 2,71 mmol ou 92,17 mg. Ainda, considerando que a densidade da solução de H_2O_2 (30% P/V) é $1,11 \text{ g.mL}^{-1}$, o volume estequiométrico necessário dessa solução, por reação, é de 0,2768 mL. Um

aumento de 50 e 100% desta concentração compuseram o planejamento experimental. As concentrações de $[\text{Fe}^{2+}]$ foram determinadas conforme o estudo de Thiruvengkatachari (2007), quando atingiu a completa degradação de 50 mg.L^{-1} de PTA dentro de 45 minutos num processo foto-Fenton com 90 mg.L^{-1} de concentração de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Para início dos testes, dois litros do efluente modelo foram adicionados diretamente no reator fotoquímico, assim como, a massa do catalisador de ferro. Uma bomba peristáltica controlava a vazão de peróxido de hidrogênio, de maneira a distribuir uniformemente sua adição ao longo do tempo de reação. Após garantir que o reator estava recirculando a solução de PTA, a lâmpada de luz UV foi acesa juntamente com o tanque de resfriamento, para controle da temperatura devido ao aquecimento da lâmpada. Imediatamente após a coleta das amostras de 10 mL nos tempos pré-determinados, foi adicionado 1 mL de uma solução inibidora composta de hidróxido de sódio 0,1 M e sulfito de sódio 0,2 M, preparada em laboratório, de modo a interromper a ação dos reagentes. Em seguida, a amostra foi filtrada com membrana millipore $0,45\mu\text{m}$ e reservada. A aferição do carbono orgânico total de todas as amostras de um teste foi registrada em conjunto após o fim de cada experimento.

3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os testes de degradação seguiram um planejamento fatorial, em que, numa primeira etapa, em um sistema UV- H_2O_2 , as variáveis foram o pH, a quantidade de peróxido de hidrogênio e a ausência/presença de luz. Os ensaios desse planejamento foram realizados na ausência de luz e depois repetidos com a presença de luz ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Ao realizar os estudos de degradação por meio de processos Fenton e foto-Fenton, as variáveis foram as concentrações molares de peróxido de hidrogênio, de Fe^{2+} e a ausência/presença de luz, como mostram as Tabelas 6 e 7.

Como variável dependente (a resposta) foi utilizada a conversão percentual de COT dada por $(1-C/C_o)*100$ onde C_o é a concentração inicial de COT e C , a concentração instantânea de COT.

A seleção das faixas das variáveis independentes foi realizada conforme descrito na seção anterior. A faixa de concentrações de peróxido de hidrogênio foi escolhida de acordo com a estequiometria da reação, aumentando esta concentração em até três vezes o valor

estequiométrico. A faixa de concentrações de Fe^{2+} foi selecionada com base nos valores reportados na literatura (THIRUVENKATACHARI, 2007).

Tabela 6 – Planejamento experimental 2^3 com técnica H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Variáveis	Valores reais dos níveis codificados	
	-1	1
H_2O_2 (mM)	1,8	5,4
pH	3,0	9,0
Tempo (min)	10	90

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Tabela 7 – Planejamento experimental com técnica Fenton e foto-Fenton

Variáveis	Valores reais dos níveis codificados		
	-1	0	1
H_2O_2 (mM)	1,8	3,6	5,4
Fe^{2+} (mM)	0,063	0,126	1,89
Tempo (min)	10	50	90

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

O planejamento experimental para as técnicas aplicadas neste estudo está demonstrado nas Tabelas 6 e 7. Na primeira, foram considerados três fatores independentes, concentração de H_2O_2 , o pH e o tempo, em dois níveis principais (-1 e +1), gerando as condições experimentais da Tabela 8. Já na tabela 7, foram considerados três fatores independentes: concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} o tempo, em três níveis (-1, 0 e +1), gerando as condições experimentais da Tabela 9. Neste caso, o pH foi mantido fixo e igual a 3,0, que corresponde ao melhor valor para as reações de Fenton e foto-Fenton.

Tabela 8 – Condições dos testes no sistema UV– H₂O₂

Ensaio	Luz	pH	[H ₂ O ₂] mM
01	Ausência	3,0	1,8
02			3,6
03			5,4
04		9,0	1,8
05			3,6
06			5,4
07	Presença	3,0	NÃO
08			1,8
09			3,6
10		9,0	5,4
11			NÃO
12			1,8
13		9,0	3,6
14			5,4

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Tabela 9 – Condições dos testes nos processos Fenton e foto-Fenton

Ensaio	Luz	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM
01	Ausência	1,8	0,063
02			0,126
03			0,189
04		3,6	0,063
05			0,126
06			0,189
07		5,4	0,063
08			0,126
09			0,189
10	Presença	1,8	0,063
11			0,126
12			0,189
13		3,6	0,063
14			0,126
15			0,189
16		5,4	0,063
17			0,126
18			0,189

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS DADOS

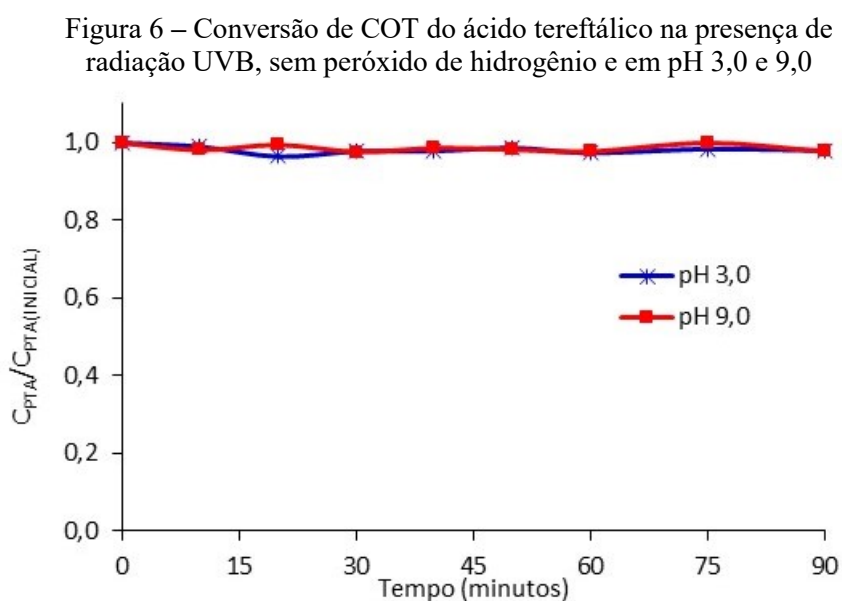
Os tópicos a seguir apresentam o efeito da degradação do efluente modelo deste estudo de acordo com as condições experimentais.

4.1 DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

Os efeitos dos diferentes sistemas estudados sobre a quebra das moléculas do efluente modelo avaliado estão descritos abaixo.

4.1.1 Sistema UV-Peróxido

A Figura 6 mostra que o processo de fotólise não apresentou degradação do PTA, o que nos leva a concluir que apenas a presença da radiação UVB não é suficiente para sua degradação.

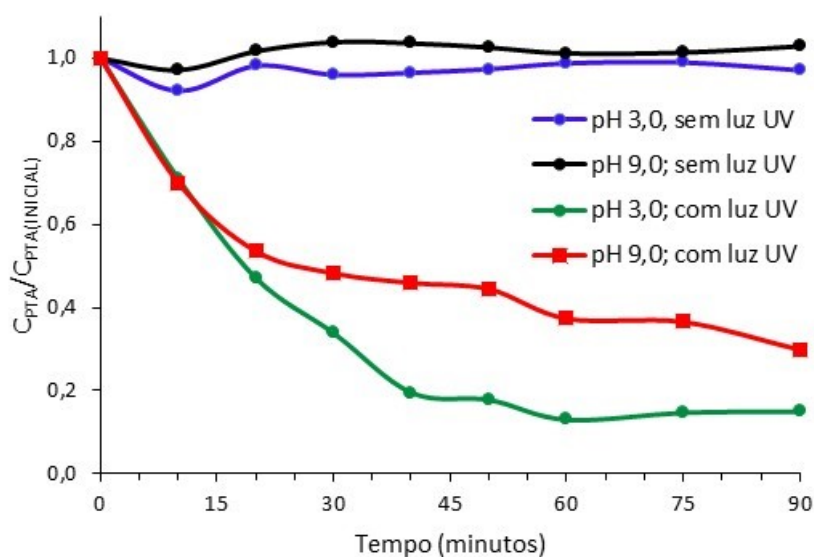


Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

A Figura 7 mostra a degradação do PTA na presença de 1,8 mM peróxido de hidrogênio com ou sem a radiação UVB em diferentes valores de pH. Na ausência de radiação UVB praticamente não houve variação na concentração de matéria orgânica. Entretanto, na presença de radiação UVB, com a mesma concentração de H_2O_2 , notou-se uma degradação de

aproximadamente 70% para o pH 9,0, e 82% para o pH 3,0. Aumentando a concentração de peróxido de 1,8 para 5,4 mM (Figura 8), na ausência de radiação UVB não houve degradação em pH 9,0, enquanto que em pH 3,0 a degradação foi de apenas 20%. Na presença de radiação UVB, a degradação de PTA foi de 80% em pH 9,0 e 92% em pH 3,0. O aumento da degradação com o aumento da concentração de peróxido pode ser explicado pela maior disponibilidade de radicais hidroxilas gerados na presença da radiação UV (LUCAS; PERES, 2006; TAMIMI et al., 2008).

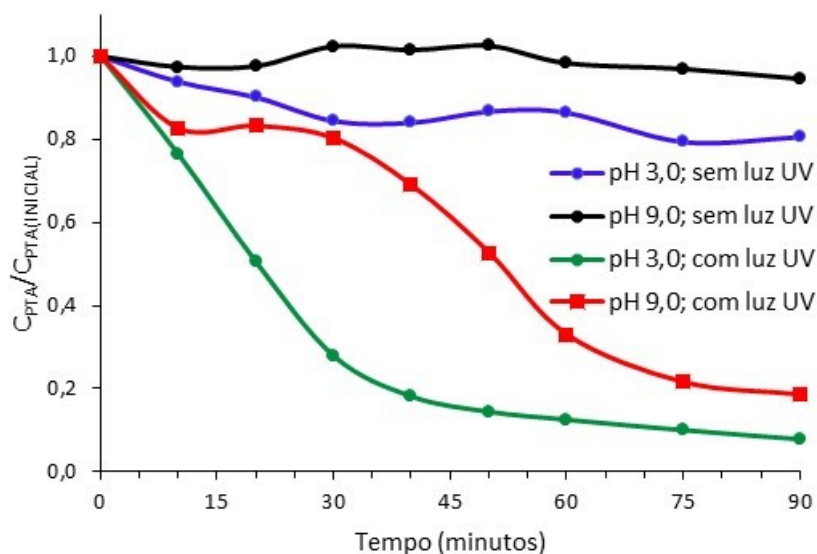
Figura 7 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H_2O_2 (1,8 mM), em pH 3,0 e 9,0, na ausência e presença de radiação UVB



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Shafaei et al. (2010) estudou a degradação do ácido tereftálico aplicando uma similar concentração similar de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz UV em valores de pH de 6,0 e 9,0, obtendo degradação máxima de 83% de PTA. Na Figura 8 foram obtidos 81,4% e 92,1% para os valores de pH 9,0 e 3,0, respectivamente, divergindo do valor encontrado no estudo, uma vez que nesse estudo a degradação foi medida em conversão de Carbono Orgânico Total (COT) e no estudo da literatura (SHAFAEI et al., 2010), a degradação foi medida via espectrofotômetro UV-VIS que geralmente apresenta valores mais altos do que o COT. Contudo, a menor eficiência observada na literatura pode ser explicada pela potência total das lâmpadas UV que foi de 64 W, e nesse estudo, a potência foi de 80 W.

Figura 8 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H_2O_2 (5,4 mM), em pH 3,0 e 9,0, na ausência e presença de radiação UVB



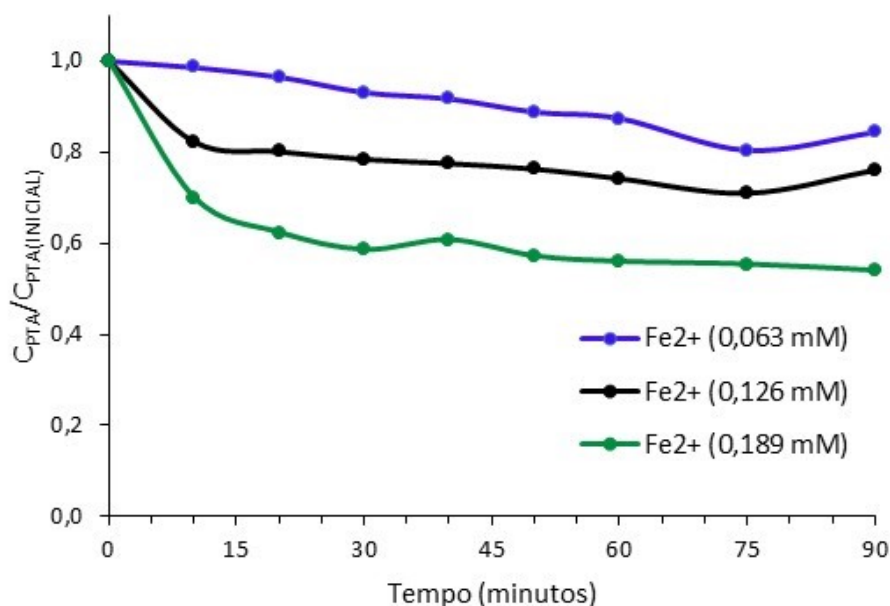
Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Observa-se que o efeito isolado da luz UV ou do H_2O_2 para a degradação do ácido tereftálico não atinge valores viáveis de tratamento do efluente sintético. Isso também foi registrado por Shafaei et al. (2010), onde foi demonstrado que as reações de fotólise não foram suficientes para degradar sequer 10% da matéria orgânica, e que o aumento da concentração de H_2O_2 (de 3,4 para 5,4 Mm) trouxe efeitos positivos na remoção do PTA.

4.1.2 Sistema Fenton

A Figura 9 mostra a reação de Fenton a pH 3,0 com peróxido de hidrogênio na concentração 1,8 mM, na ausência de radiação UVB, com diferentes concentrações de íon Fe^{2+} . Observa-se uma leve degradação do PTA, a saber, 15,6%, 23,8% e 46,1%, respectivamente, nas concentrações mínima, média e máxima de ferro. Este resultado mostra que o aumento da concentração de catalisador leva ao aumento da degradação, o que pode ser explicado porque na reação Fenton o catalisador é consumido e não é regenerado. Então, quanto mais catalisador, maior será a formação de radicais hidroxilas, levando ao aumento da degradação do PTA.

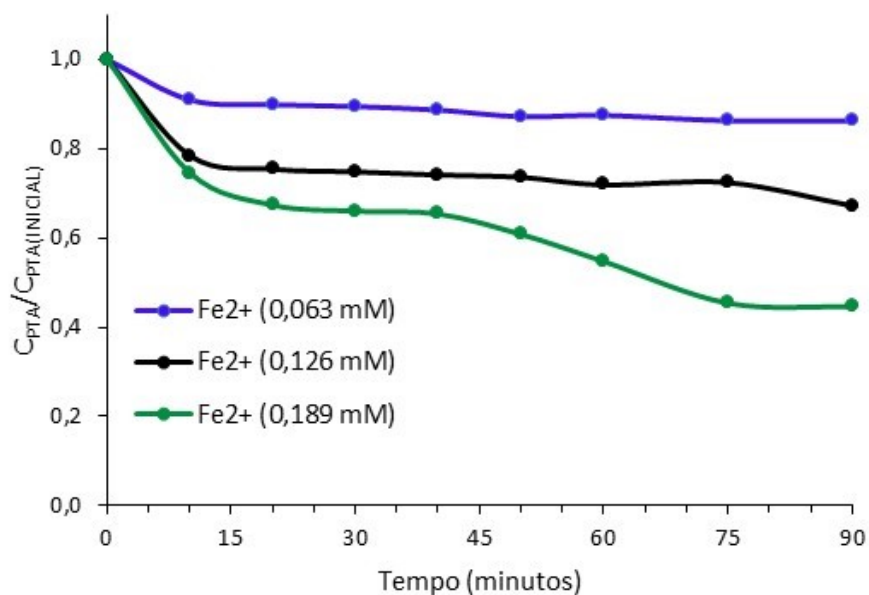
Figura 9 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H_2O_2 (1,8 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

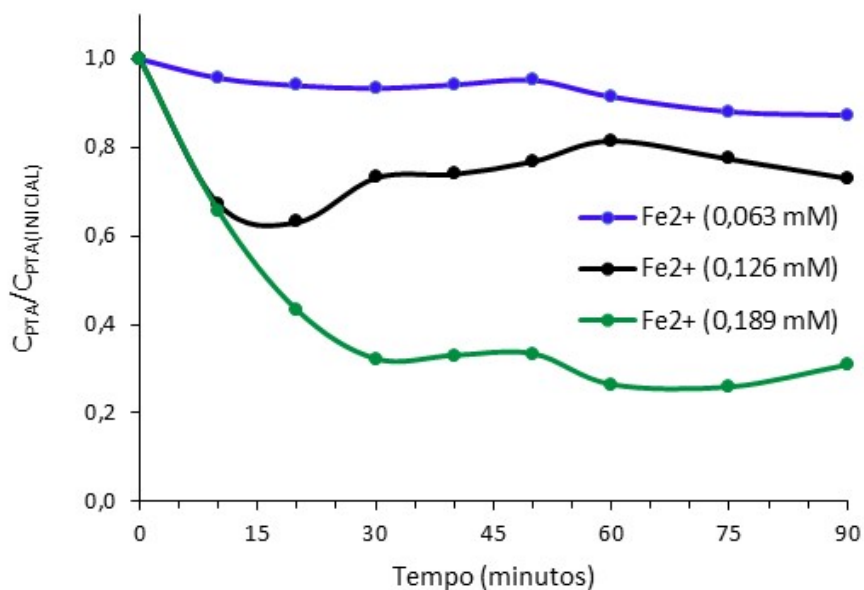
A Figura 11 mostra os resultados do processo Fenton com concentração de peróxido de hidrogênio igual a 5,4 mM. De forma similar ao observado na Figura 10, em baixa concentração de íon ferroso a degradação de PTA foi muito pequena. Aumentando a concentração de catalisador Fe^{2+} , a degradação aumentou para 26,9% na concentração intermediária e 69,1% na concentração máxima de Fe^{2+} . Os resultados observados nas Figuras 9 a 11 mostram que no processo Fenton, quanto maior a concentração de peróxido e de catalisador, maior será a geração de radicais hidroxilas e consequentemente, maior a degradação de PTA.

Figura 10 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H_2O_2 (3,6 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Figura 11 – Degradação de COT do ácido tereftálico utilizando H_2O_2 (5,4 mM), na ausência de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}



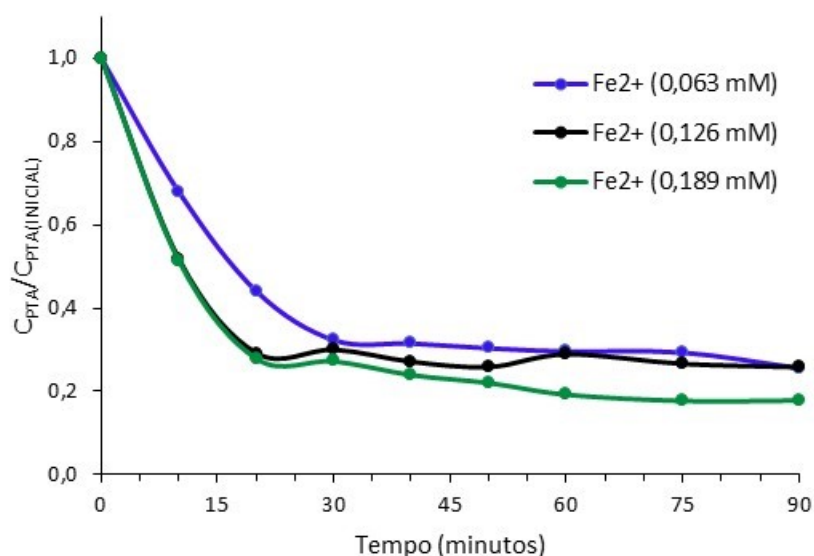
Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Pillai et al. (2009) estudaram processo similar em presença de ozônio, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{O}_3$, obtendo degradação de efluente contendo PTA de 50%, em 90 minutos, medida em Demanda Química de Oxigênio (DQO) que representa uma medida similar ao COT.

4.1.3 Sistema foto-Fenton

A Figura 12 mostra os resultados do processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UVB}$) para degradação do PTA com concentração de peróxido de hidrogênio de 1,8 mM. Observa-se uma degradação de 74,2%, 74,2% e 82,0%, respectivamente para as concentrações mínima, média e máxima de catalisador íon ferroso. Estes resultados foram muito mais efetivos do que no processo Fenton quando o catalisador é consumido. Agora, no processo foto-Fenton, o catalisador Fe^{2+} é consumido formando o Fe^{3+} que depois é regenerado a Fe^{2+} devido à ação da luz UVB. Com a disponibilidade de catalisador, a geração de radicais hidroxila é mais efetiva, levando à maior degradação do PTA.

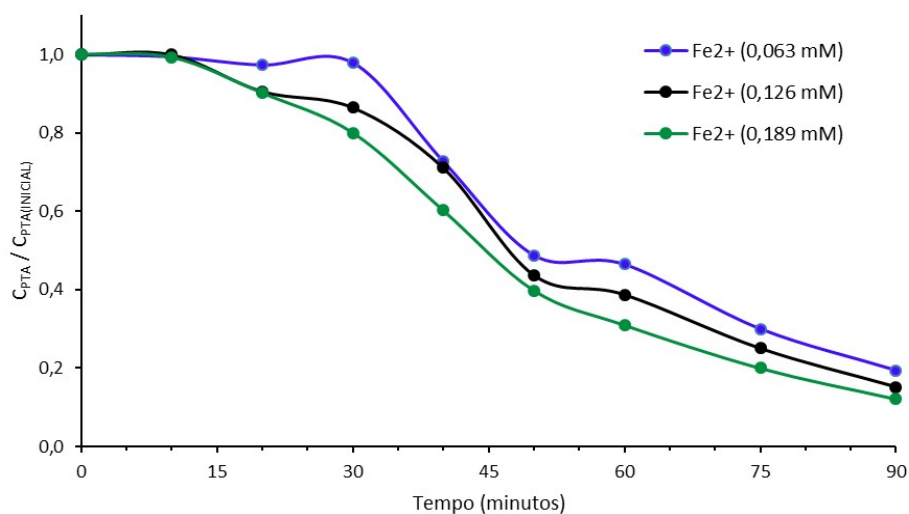
Figura 12 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H_2O_2 (1,8 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

A Figura 13 mostra os resultados do processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UVB}$) para degradação do PTA com concentração de peróxido de hidrogênio de 3,6 mM. Observa-se uma degradação de 80,6%, 84,8% e 87,9%, respectivamente para as concentrações mínima, média e máxima de catalisador íon ferroso. Comparando com o caso anterior na concentração de 1,8 mM de H_2O_2 , o aumento da concentração de peróxido para 3,6 mM levou à formação de mais radicais hidroxilas e consequentemente maior degradação do PTA.

Figura 13 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H_2O_2 (3,6 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}

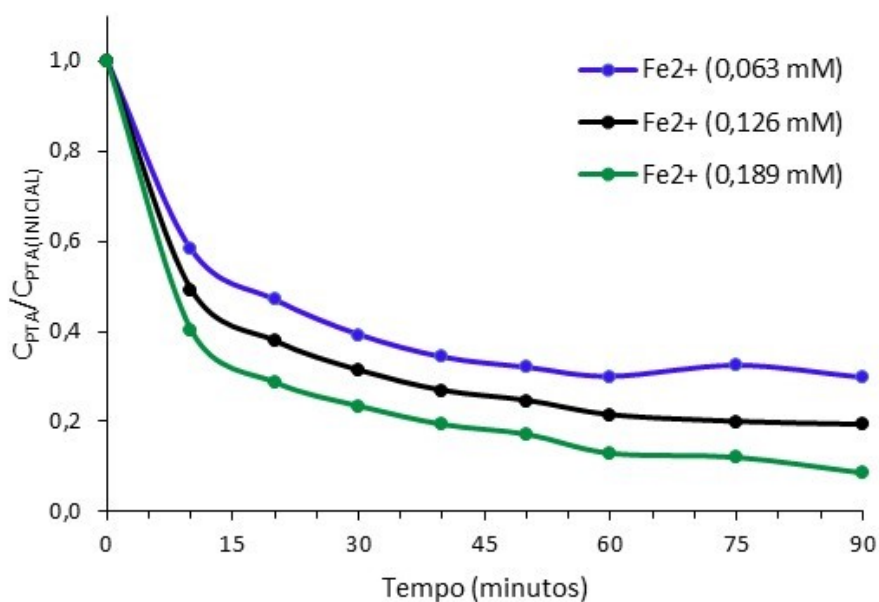


Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

A Figura 14 mostra os resultados do processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UVB}$) com concentração de peróxido de hidrogênio de 5,4 mM. Observa-se uma degradação de 70,3%, 80,8% e 91,4%, respectivamente para as concentrações mínima, média e máxima de catalisador íon ferroso. Neste caso, observa-se que o aumento da concentração de peróxido de 3,6 para 5,4 mM reduziu a degradação de PTA nas concentrações mínimas e médias de catalisador íon ferroso. Este fato pode ser explicado porque, neste caso, a baixa e média concentração de catalisador não foi suficiente para decompor o peróxido em alta concentração para gerar radicais hidroxilas. Portanto, houve excesso de peróxido de hidrogênio não convertido, que então reagiu com os radicais hidroxilas presentes, formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$) (3) que possui um potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) menor do que o radical hidroxila, reduzindo a eficiência na

degradação do PTA (NOGUEIRA et al., 2007). Por outro lado, ainda na Figura 14, aumentando a concentração de ferro para o seu valor máximo, o peróxido de hidrogênio presente na máxima concentração foi decomposto formando radicais hidroxilas que aceleraram a degradação do PTA até 91,4%.

Figura 14 – Degradação de COT do ácido tereftálico via processo foto-Fenton utilizando H_2O_2 (5,4 mM), na presença de radiação UVB a diferentes concentrações do íon Fe^{2+}



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

De maneira geral, em todos os sistemas empregados, a degradação de PTA praticamente se estabilizou após 60 minutos. Assim como em Thiruvengkatachari et al. (2007), pode-se notar também a sinergia entre a irradiação, o catalisador de ferro e a presença de peróxido de hidrogênio em comparação com os processos UV-peróxido e Fenton anteriormente descritos nos itens 4.2.1 e 4.2.2, como a maior facilidade em atingir altos níveis de degradação e um aumento na velocidade de degradação. Entretanto, verificou-se que mesmo aumentando as concentrações de Fe^{2+} em duas ou três vezes, resultados relativamente próximos foram obtidos após os 90 minutos. Isto acontece porque quando o ferro está em excesso, este pode consumir o radical

hidroxila, desfavorecendo a sua disponibilidade no meio reacional e reduzindo o nível de degradação, conforme a (17 (PILLAI, 2009):



A **Tabela 10** compara o desempenho dos processos estudados na melhor condição experimental, em termos de conversão de Carbono Orgânico Total para a degradação de PTA. Observa-se que, em 30 min, o maior percentual de degradação ocorreu no processo foto-Fenton (91,4%), contra 72% do processo UV-peróxido e 69% do processo Fenton. Após 90 min de reação, o processo foto-Fenton manteve o percentual de degradação em 91%, o processo Fenton se manteve em 69% e o sistema UV-peróxido aumentou para 90%. O menor rendimento do processo Fenton, comparado com o processo UV-peróxido, pode ser explicado pela baixa disponibilidade de catalisador que uma vez consumido não consegue mais catalisar a degradação do peróxido para produzir radicais hidroxilas. Por outro lado, o processo UV-peróxido apresentou uma degradação similar ao foto-Fenton após 90 min de reação, contudo após 30 min o processo foto-Fenton foi superior, indicando que é o processo mais rápido e mais eficiente para a degradação do PTA.

Tabela 10 – Desempenho dos processos oxidativos UV-peróxido, Fenton e foto-Fenton em pH 3,0

Processo	Condições de Tratamento	Conversão de COT (30 min)	Conversão de COT (90 min)
UV / H ₂ O ₂	UV; [H ₂ O ₂] = 5,4 mM; (Fig. 9)	72 %	90 %
Fenton	[H ₂ O ₂] = 5,4mM; [Fe ²⁺] = 0,189 mM; (Fig. 12)	69 %	69 %
Foto-Fenton	UV; [H ₂ O ₂] = 5,4mM; [Fe ²⁺] = 0,189 mM; (Fig. 15)	70 %	91,4 %

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na Tabela 11 pode ser observada a resposta em conversão de COT com planejamento experimental para os ensaios utilizando peróxido de hidrogênio na ausência de luz.

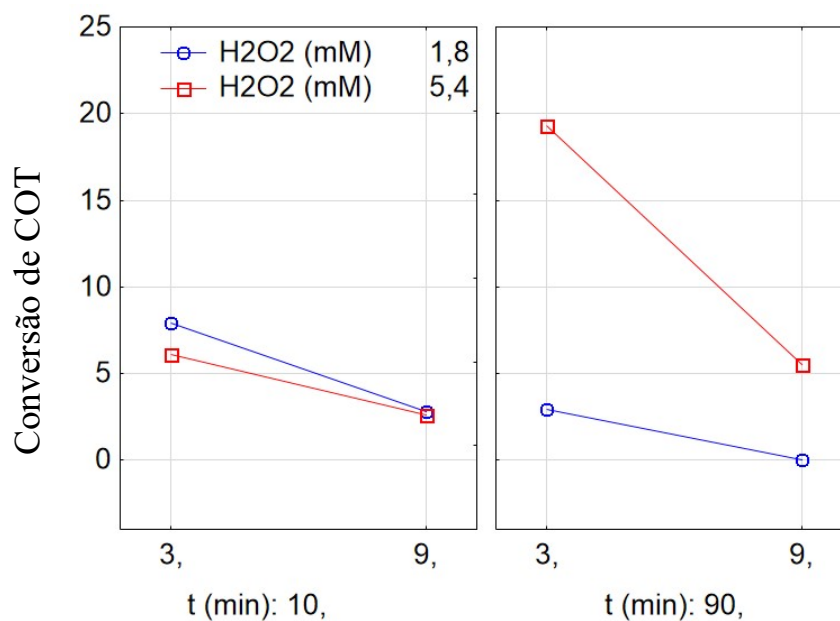
Tabela 11 – Planejamento experimental e respostas dos ensaios com H_2O_2 na ausência de luz

H_2O_2 (mM)	pH	t (min)	COT (%)
1,8	3	10	7,9
5,4	3	10	6,1
1,8	9	10	2,8
5,4	9	10	2,6
1,8	3	90	2,9
5,4	3	90	19,3
1,8	9	90	0
5,4	9	90	5,5

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Na Figura 15 podem ser observados os efeitos principais dos ensaios realizados com H_2O_2 na ausência de luz. Pode ser visto que ocorre baixa degradação do contaminante (PTA) após apenas dez minutos de reação, ainda mais com um pH alcalino (=9,0). Nessas condições, a máxima degradação foi atingida na condição de menor pH (=3,0), maior concentração de H_2O_2 (5,4 mM) e tempo igual a 90 minutos. Isso ocorre devido à baixa decomposição do H_2O_2 na ausência de luz e, conseqüentemente, ocorrendo baixa formação de radicais hidroxilas.

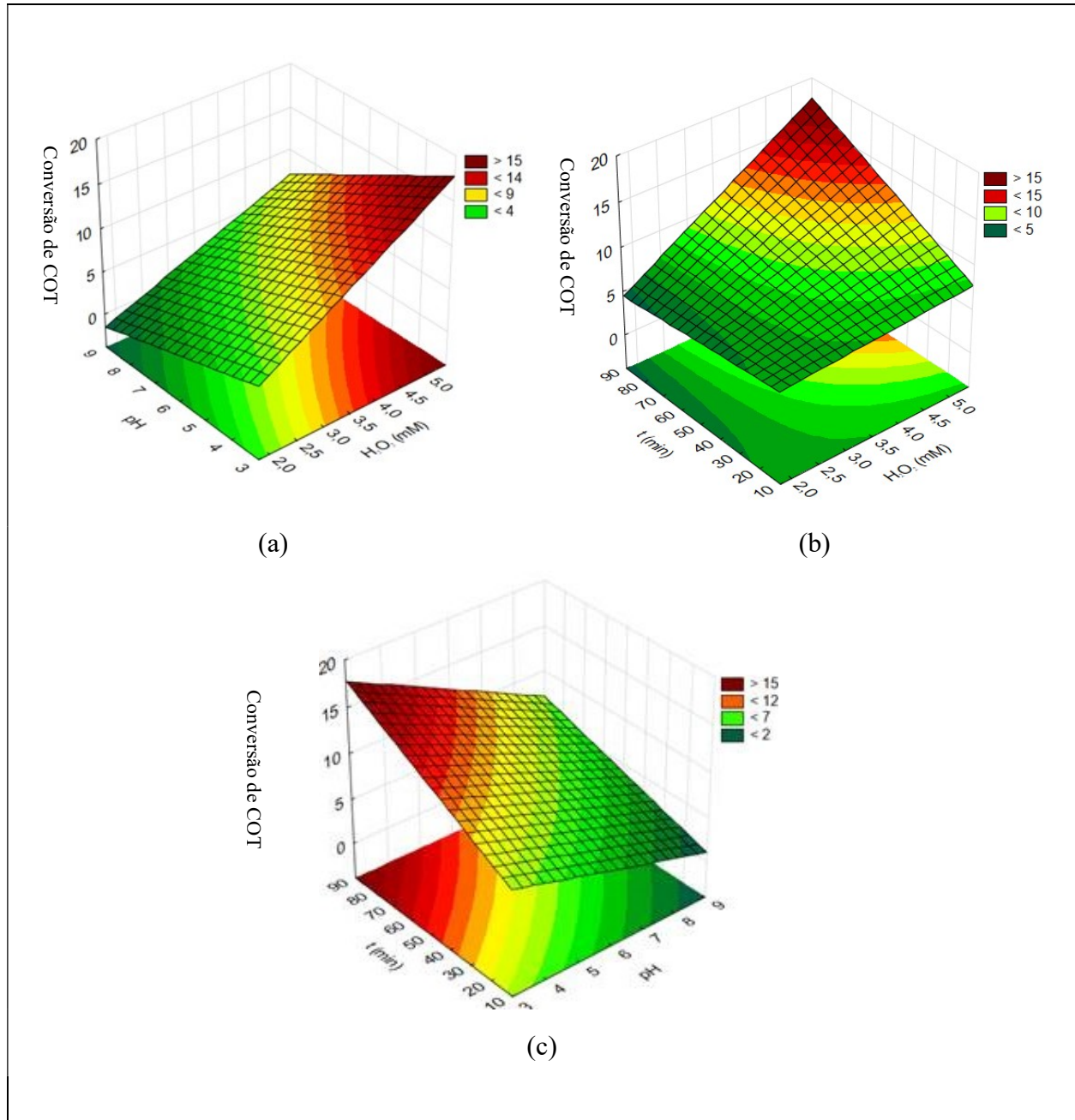
Figura 15 – Efeitos principais dos ensaios realizados com H_2O_2 na ausência de luz



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Na Figura 16 pode ser observada a superfícies de resposta com a tendência de degradação do material orgânico utilizando H_2O_2 na ausência de luz. Na superfície de resposta da Figura 16(a) pode ser visto que ocorre maior degradação proporcionalmente ao aumento da concentração de H_2O_2 e à medida que pH vai se aproximando de valores mais baixos. Pode ser observado também que o processo de degradação ocorre lentamente, pois, com 90 minutos de reação, foi observado que ocorre menos de 20% de conversão de COT (ver Tabela 10). Esses resultados indicam a necessidade de utilização de radiação para que ocorra geração de radicais hidroxilas de maneira mais eficiente, condicionando o sistema em um ambiente favorável a maior degradação do contaminante presente no efluente.

Figura 16 – Superfície de resposta para os ensaios com H_2O_2 na ausência de luz. A resposta é dada em conversão de COT



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

4.2.1 Sistema UV-Peróxido

Na Tabela 12 pode ser observado o planejamento experimental e respostas em conversão percentual de COT dos ensaios com H_2O_2 na presença de luz (H_2O_2 /UV). Com a adição de radiação (luz) ocorre formação do radical hidroxila, que é gerado de acordo com a Equação 02 (LUCAS; PERES, 2006; TAMIMI et al., 2008).

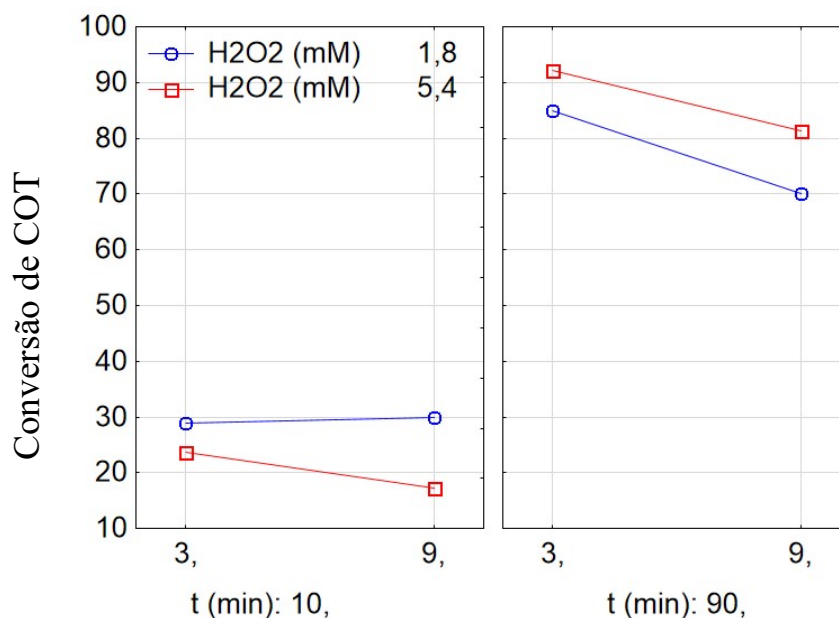
Tabela 12 – Planejamento experimental e respostas dos ensaios com H_2O_2 na presença de luz

H_2O_2 (mM)	pH	t (min)	Conversão COT (%)
1,8	3	10	29
5,4	3	10	23,6
1,8	9	10	30
5,4	9	10	17,3
1,8	3	90	84,9
5,4	3	90	92,1
1,8	9	90	70,1
5,4	9	90	81,4

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Na Figura 17 pode ser visto os efeitos principais da conversão de COT. É observado que a degradação do PTA ocorre com maior eficiência na presença de luz (Figura 17) do que na ausência de luz (Figura 15). Esse fenômeno ocorre devido a geração mais eficiente de radical hidroxila ($\bullet OH$).

Figura 17 – Efeitos principais dos ensaios realizados com H_2O_2 na presença de luz

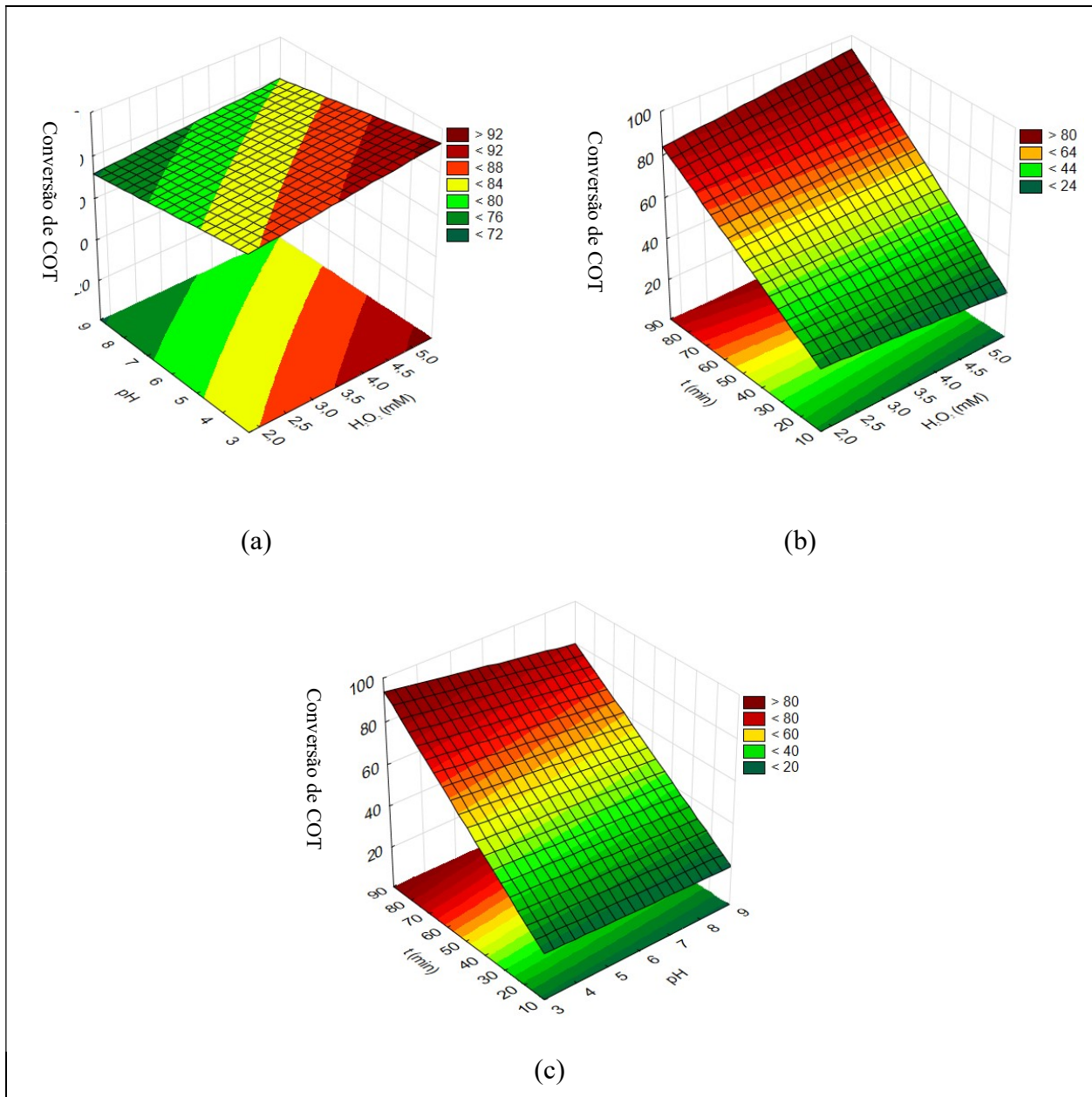


Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Pode ser visto na Figura 17 que em 90 minutos de reação a concentração inicial de H_2O_2 é significativa, pois em pH 3 com concentração inicial de H_2O_2 igual a 1,8 mM ocorre conversão percentual de COT de 84,9% e para concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM ocorre conversão percentual de COT de 92,1%.

Na Figura 18 mostra as superfícies de respostas para a conversão de COT utilizando técnica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Pode ser visto na Figura 19a que quanto maior a concentração de H_2O_2 ($\approx 5,0$) e menor o valor do pH ($=3,0$), maior é a resposta de conversão de COT ($>92\%$), favorecendo assim o processo de degradação do contaminante PTA.

Figura 18 – Superfície de resposta para os ensaios com H_2O_2 na presença de luz



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

4.2.2 Sistema Fenton

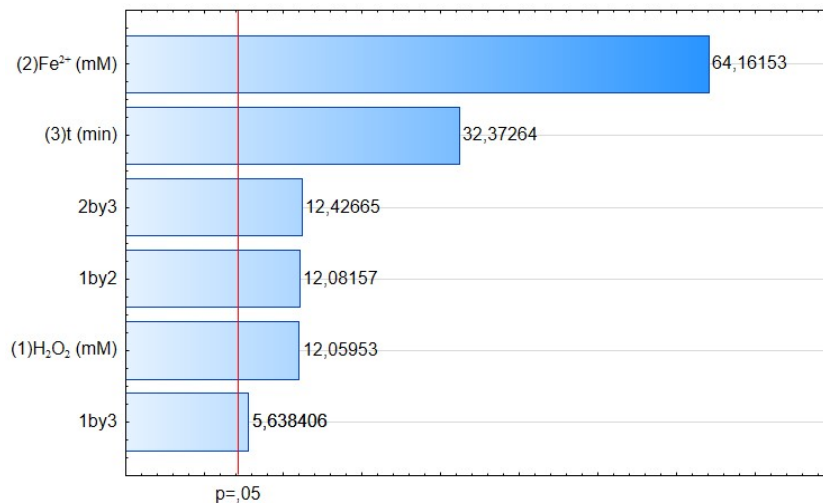
Com o planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 3 fatores foi possível construir o modelo matemático apresentado na Equação 18 possui coeficiente de correlação (R^2) igual a

97,94%. Sendo X_1 , X_2 e X_3 a concentração inicial de H_2O_2 em mM, de Fe^{2+} em mM e o tempo em minutos, respectivamente. A resposta dada em conversão percentual de COT.

$$\begin{aligned} Resposta = & -1,593 - 3,0172.X_1 + 110,1233.X_2 - 0,0266.X_3 \\ & + 30,2133.X_1.X_2 + 0,0222.X_1.X_3 + 1,3984.X_2.X_3 \end{aligned} \quad (18)$$

Na Figura 19 pode ser visto o diagrama de Pareto que indica a significância de cada parâmetro da Equação 18, sendo mais significativo, dentro do intervalo de estudo do planejamento experimental, a concentração inicial de íons ferrosos e o tempo. E praticamente com a mesma influência sobre o sistema a concentração inicial de H_2O_2 as interações X_1 e X_2 , X_1 e X_3 e X_2 e X_3 .

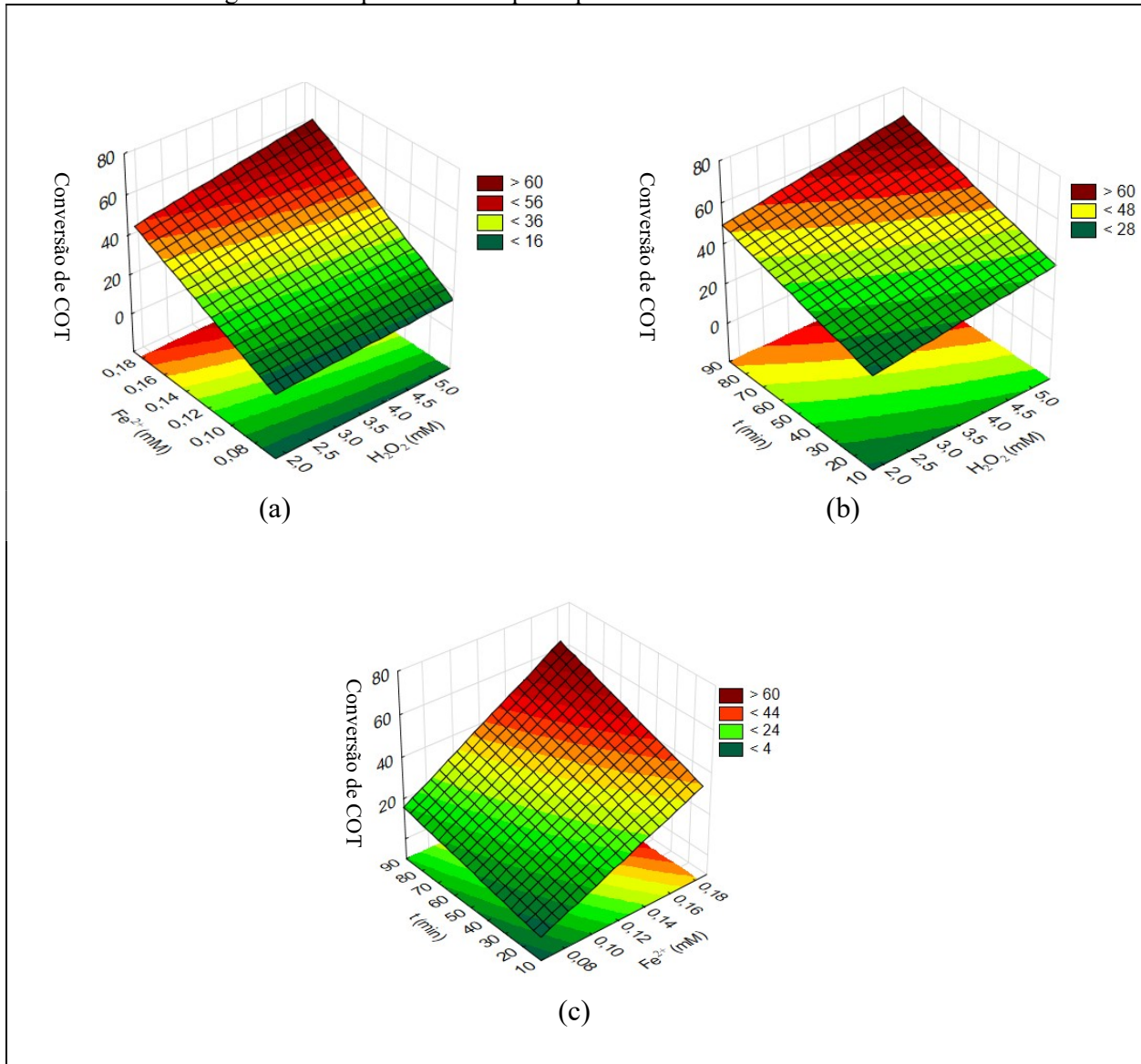
Figura 19 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas utilizando técnica Fenton



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

A superfície de resposta da Figura 20 foi realizada utilizando o modelo matemático da Equação 18. Pode ser visto que a tendência das superfícies de respostas para uma maior resposta de conversão percentual de COT é para uma concentração inicial maior de peróxido de hidrogênio e de íons ferros.

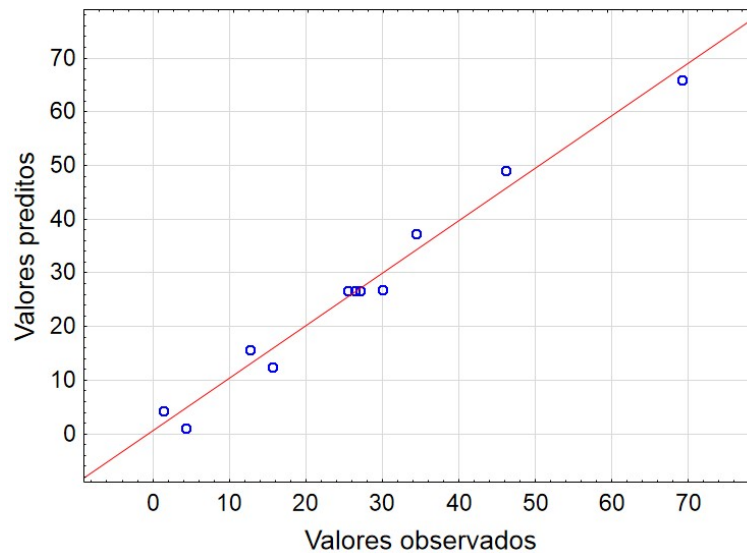
Figura 20 – Superfície de resposta para os ensaios com técnica Fenton



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Na Figura 21 pode ser visto o gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático da Equação 18. Pode ser observado o bom ajuste do modelo, pois os resultados plotados ficam muito próximos à curva de ajuste linear, semelhante a uma reta onde $x = y$.

Figura 21 – Gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático para a técnica Fenton



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

No Apêndice A pode ser visto os valores observados nos ensaios do planejamento experimental e os valores predito pelo modelo da (18). Pode ser visto também o resíduo gerado pelo modelo com valores satisfatórios.

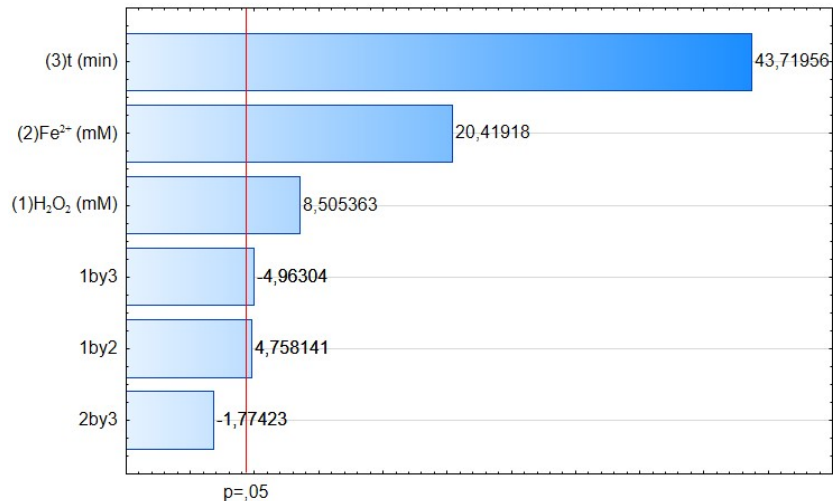
4.2.3 Sistema foto-Fenton

Através do planejamento experimental foi construído o modelo matemático apresentado na Equação 19 com coeficiente de correlação (R^2) igual a 96,52%. Sendo X_1 , X_2 e X_3 a concentração inicial de H_2O_2 em mM, de Fe^{2+} em mM e o tempo em minutos, respectivamente. A resposta dada em conversão percentual de COT.

$$\begin{aligned}
 \text{Resposta} = & 18,042 + 1,119 X_1 + 80,773 X_2 + 0,555 X_3 \\
 & + 16,273 X_1 X_2 - 0,027 X_1 X_3 - 0,273 X_2 X_3
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Os efeitos de cada parâmetro da Equação 19 pode ser visto no diagrama de Pareto na Figura 22. Foi visto que o tempo tem maior influência sobre o sistema seguido da concentração inicial de íons ferroso e de peróxido de hidrogênio.

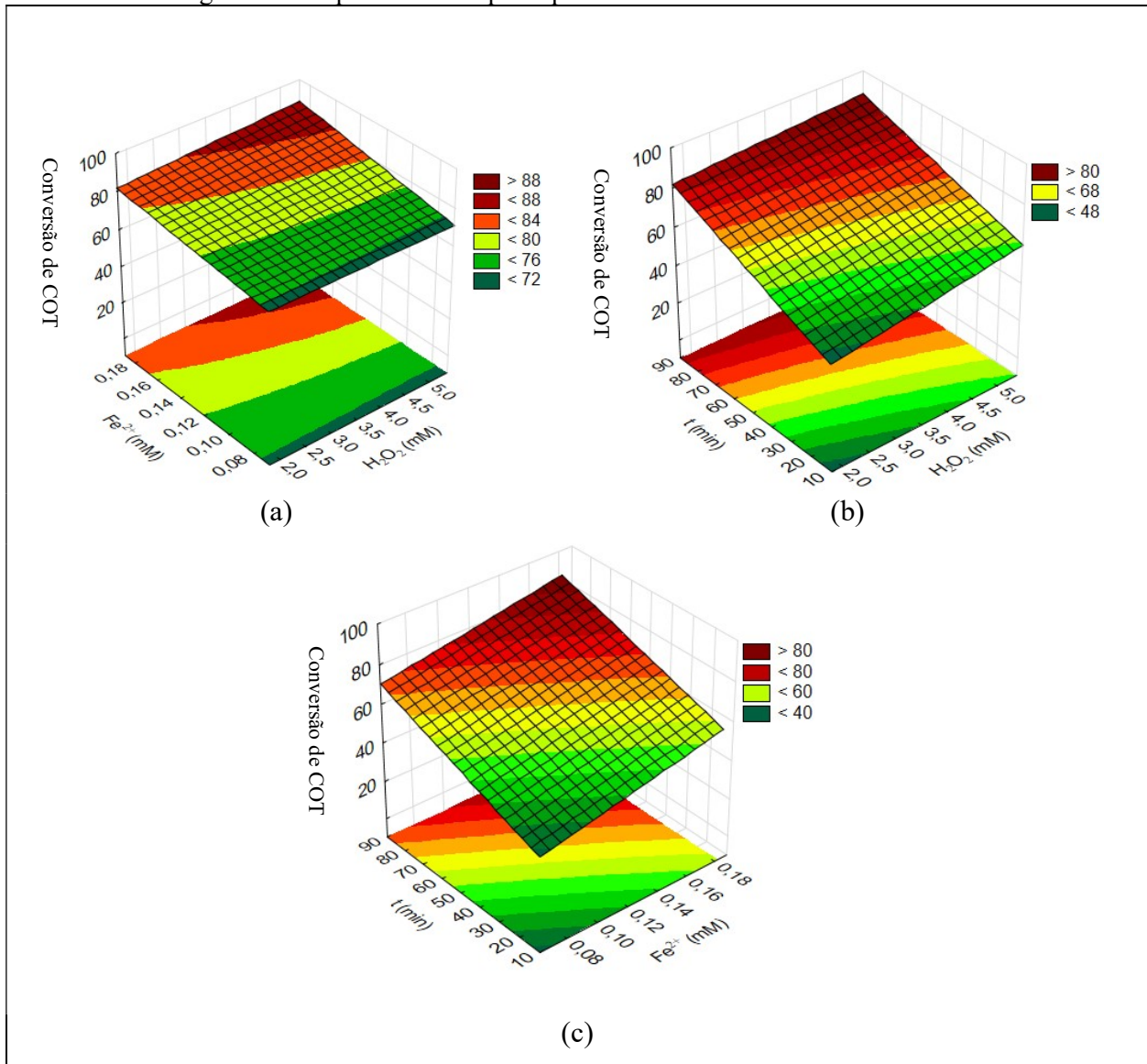
Figura 22 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas utilizando técnica foto-Fenton



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

A superfície de resposta da Figura 23 foi realizada utilizando o modelo matemático da Equação 19. Nesta pode ser visto o comportamento da resposta de conversão percentual de COT com a mudanças nos valores das variáveis independentes. Dentro da faixa de estudo do planejamento experimental, pode ser observado que quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos maior foi a conversão percentual de COT.

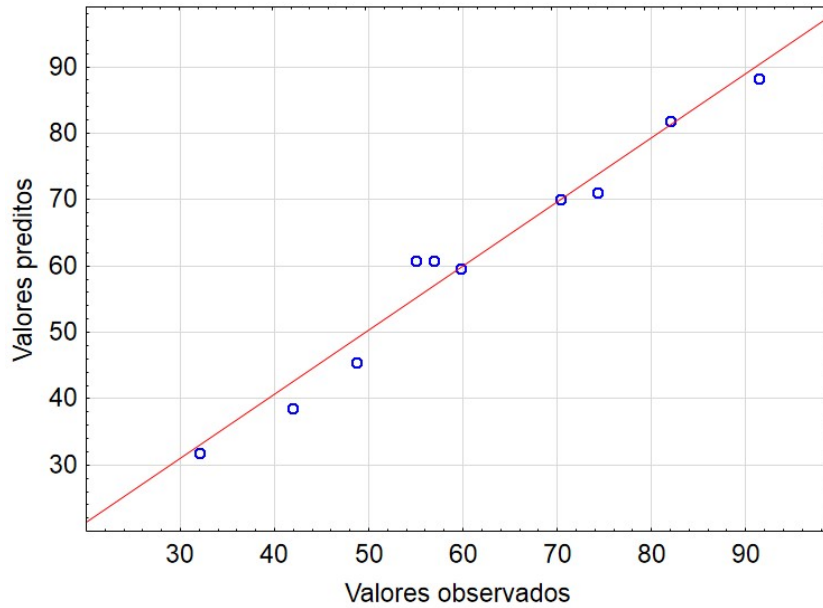
Figura 23 – Superfície de resposta para os ensaios com técnica foto-Fenton



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Na Figura 24 pode ser visto o gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático da Equação 19. Esses mostram-se bem consistentes, pois os valores plotados são muito próximos da curva de ajuste linear. Pode ser observado também que o ajuste linear da Figura 24 é quase uma diagonal perfeita, reforçando a qualidade do modelo desenvolvido.

Figura 24 – Gráfico de paridade com valores observados nos ensaios e os valores preditos pelo modelo matemático para a técnica foto-Fenton

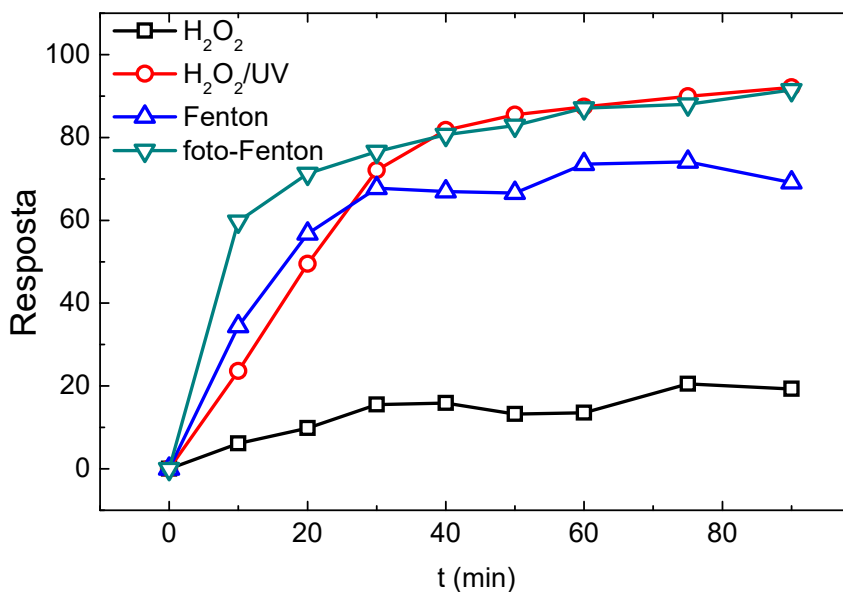


Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

No Apêndice B pode ser visto os valores observados nos ensaios do planejamento experimental e os valores predito pelo modelo da Equação 19. Pode ser visto também o resíduo gerado pelo modelo, observando aqui baixo desvio entre os valores observado e preditos.

Na Figura 25 podem ser vistas as melhores respostas de conversão percentual de COT para os ensaios utilizando H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e pH 3, e para os processos Fenton e foto-Fenton com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e Fe^{2+} de 0,189 mM. Pode ser observado que as melhores respostas foram para as técnicas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton. Também foi analisado que utilizando a técnica foto-Fenton ocorreu maior conversão percentual inicial de COT, superior em relação às outras técnicas utilizadas nesse trabalho. Isso pode ser justificado pela rápida reação espontânea do H_2O_2 com o Fe^{2+} .

Figura 25 – Melhores respostas de conversão percentual de COT para os ensaios. H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e pH 3. Fenton e foto-Fenton com concentração inicial de H_2O_2 igual a 5,4 mM e Fe^{2+} de 0,189 mM



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

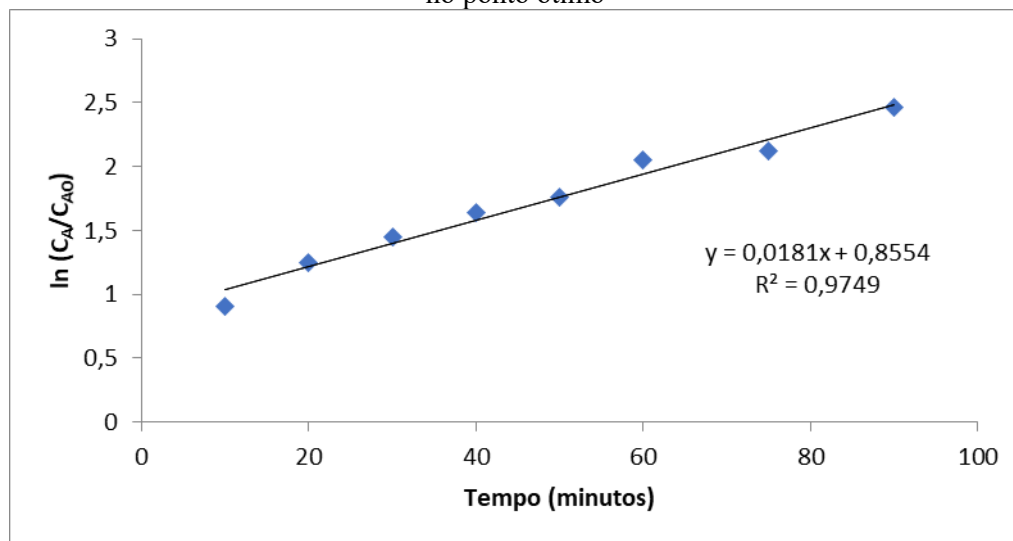
A utilização das técnicas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton demonstraram ser promissoras para o tratamento de efluente contendo ácido tereftálico como contaminante.

4.3 CINÉTICA

Para aplicação da técnica estudada aqui em uma planta industrial é necessário prever o comportamento da mineralização do efluente, ou seja, conhecer a velocidade com que o rejeito será tratado. Esta análise é interessante para avaliar-se a taxa de degradação do ácido tereftálico. Os reagentes utilizados nas reações de estudo foram o PTA e o peróxido de hidrogênio. Entretanto, avaliando o perfil de degradação do composto orgânico e considerando que, na condição de melhor performance encontrada, o agente oxidante (H_2O_2) se encontra em excesso, podendo-se adotar o modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

Aplicando assim a Equação 11 no teste em que as condições foram mais favoráveis à degradação do PTA, pode-se plotar um gráfico $\ln (C_A/C_{AO})$ *versus* tempo, que está ilustrado na Figura 26, de maneira a determinar a constante da reação:

Figura 26 – Gráfico logarítmico das concentrações normalizadas em função do tempo no ponto ótimo



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Semelhantemente ao trabalho de Pillai (2009), foi observado que os primeiros pontos do gráfico fugiram à tendência regular logarítmica reproduzida pela Equação 11. Na Figura 26, é possível observar que o R^2 é calculado e igual a 0,974, o que é considerado um bom valor, de acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), para a qualidade da linha de tendência dos pontos. Ainda, comparando a equação da reta fornecida na Figura 26 com a equação da cinética de pseudoprimeira ordem, pode-se concluir que a constante de velocidade da reação k é obtida através da tangente do ângulo que a linha de tendência faz com o eixo x do gráfico. Assim, tem-se que $k = 0,0181 \text{ min}^{-1}$. Este método de determinação da constante de velocidade da reação também foi aplicado nos estudos de Thiruvengkatachari (2007) e Pillai (2009). Através de uma simples comparação de valores na Tabela 13, verifica-se que o valor da constante de velocidade obtido na degradação do PTA está dentro da mesma ordem de grandeza de outros POA.

Tabela 13 – Comparativo entre constantes de velocidade obtidas em outros estudos

Autor	Ano do Estudo	Constante de Velocidade (min⁻¹)	Sistema
THIRUVENKATACHARI	2007	0,0334	UV/H ₂ O ₂
		0,0548	UV/H ₂ O ₂ /Fe
PILLAI	2009	0,0081	UV/H ₂ O ₂ / O ₃
		0,0096	UV/H ₂ O ₂ / O ₃ /Fe

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

4.4 ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PTA NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Para estudo da estimativa de custos utilizando técnica foto-Fenton foi levada em consideração a cinética, ordem de reação e constante cinética, usando como base de cálculo o tempo requerido para degradar 90% do poluente a partir de sua concentração inicial. Sendo esse tempo considerado como o tempo de residência para o reator tratar o efluente. A relação para reação de primeira ordem é mostrada pela Equação 11. Esse tipo de estimativa de custos realizado nesse trabalho foi baseado no estudo de Mahamuni & Adewuyi (2010). Para 90% de degradação ou mineralização chega-se à Equação 15, sendo k a constante de velocidade em min⁻¹. Foi assumida uma vazão do efluentes a ser tratado de 1000 L min⁻¹ para estimativa de custo, sendo a capacidade do reator igual ao produto do tempo de residência com a vazão. A energia consumida foi coletada como energia dissipada por unidade de volume (Watt/L). A capacidade total de tratamento em litros (V) é dada pela Equação 20. Sendo Q a vazão de efluente, tomando como base 1000 L min⁻¹.

$$V = Q \times t_{90} \quad (20)$$

A energia total em Watt (E) requerida pelo reator (por exemplo, que foi estudado em laboratório) é dada pela Equação 21, sendo $\mathcal{E}$ a densidade de energia dada em Watt L⁻¹.

$$E = V \times \mathcal{E} \quad (21)$$

O número de unidades (equipamentos) comerciais requeridas (N) é dado pela Equação 22, sendo E_u a energia necessária para uma única unidade.

$$N = \frac{E}{E_u} \quad (22)$$

O custo total de fabricação do reator (P) é dado pela Equação 23, onde C é o custo por unidade fabricada em dólar americano (US \$ ou \$).

$$P = N \times C \quad (23)$$

O cálculo geral do capital de custo é apresentado na Tabela 14. Como essa tabela indica os custos de capital fornecidos pelos fornecedores (P) foram usadas como bases para estimar os custos completos de sistema instalados. Tubulações, válvulas, e trabalho elétrico foram estimados em 30% dos custos de equipamentos do sistema. O local de trabalho foi estimado em 10% dos custos dos materiais, engenharia foi estimada em 15% dos custos de equipamentos e o contrato O&P foi estimado em 15% dos custos de equipamento. Uma contingência de 20% dos custos totais foi então adicionada.

Tabela 14 – Cálculo geral do capital de custo

Item	Custo (US \$)
Reator	P
Tubulações, válvulas, eletricidade (30%)	0,3P
Local de trabalho (10%)	0,1P
Subtotal	1,4P=Q
Contrato O&P (15%)	0,15Q
Subtotal	1,15Q=R
Engenharia (15%)	0,15R
Subtotal	1,15R=S
Contingência (20%)	0,2S
Capital total	1,2S

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Valores de O&P referem-se à empreitada para encargos de 'overhead' e 'profit' (sobrecarga e lucro). 'Overhead' é considerado o custo relacionado com a capacidade do contratante para executar trabalhos de construção, tais como seguros, escritórios, trabalho e transportes, etc. 'Profit' é o dinheiro que o contratante recebe de execução do trabalho. A amortização do capital de custo (A) é dada pela Equação 24, sendo r a taxa de amortização ao ano (7%) e n , o tempo de amortização (30 anos).

$$A = \frac{1,2 \cdot S \cdot r}{1 - \left(\frac{1}{1+r}\right)^n} \quad (24)$$

Para os cálculos de operação e manutenção (O&M) foram levados em consideração os custos de reposição de peças, de trabalho, analíticos, químicos e elétricos. No cálculo do custo para o tratamento de corante PTA com o reator anular foi utilizado a constante de velocidade no ponto otimizado com k igual a $0,0181 \text{ min}^{-1}$. O tempo de residência calculado com a Equação 15 é igual a 127,2 minutos. A densidade de energia utilizado no anular foi de 60 Watt L^{-1} e a capacidade total de tratamento conforme a Equação 20 é igual a 127215 L, sendo a energia total consumida pelas lâmpadas calculada de acordo com a Equação 21, igual a 6361 kW.

A O&M consiste na fiscalização do sistema e manutenção, como medidores de pressão, controle de painel, vazamentos entre outros. Para o custo de trabalho para sistema UV foi assumida uma frequência de 3 horas/semana. Sendo o tempo requerido para O&M de 18 horas/ano e considerando que a O&M é devido à troca de lâmpadas a cada 3000 horas de funcionamento. Admitindo-se a taxa de trabalho US \$80/hora. Considerando que o ano tem 52 semanas a frequência de trabalho horas/ano para UV é igual a 156. A frequência geral para a O&M da planta de tratamento de efluente é de 312 hora/ano. Assim, o total de horas trabalhadas no ano é $156 + 18 + 312 = 486$ horas/ano. Então, o custo do trabalho anual é $\$80/\text{hora} \times 486 \text{ horas/ano} = \$38.880/\text{ano}$.

O custo analítico é baseado na frequência de trabalho para UV, referindo-se a análise das amostras e o custo dos produtos químicos para análise. Para esse custo foi considerado uma taxa de \$200/hora. Assim, o custo analítico é igual $156 \text{ horas/ano} \times \$200/\text{hora} = \$31.200$.

O custo elétrico foi baseado na energia consumida pelo sistema, o qual foi calculada com a Equação 21. O custo da eletricidade foi calculado a uma taxa de \$0,08/kWh, tendo um custo elétrico igual a \$4.457.601,21 por ano.

O custo de reposição de peças foi assumido como 45% do valor do custo elétrico anual, assim custo de reposição é $\$4.457.601,21 / \text{ano} \times 0,45 = \$2.005.920,54$.

Para o custo químico foi levado em consideração o consumo de peróxido de hidrogênio custando a 100% \$1,2/kg e o sulfato ferroso heptahidratado custando \$0,38/kg. Os reagentes

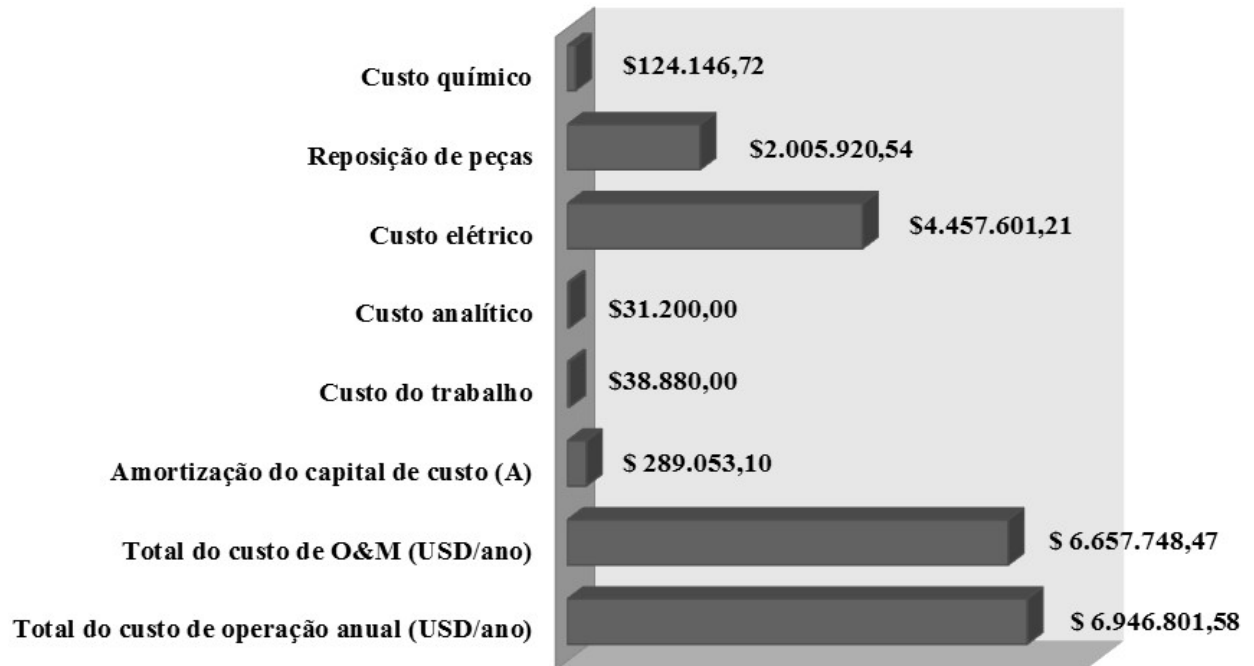
foram utilizados nas concentrações otimizadas para o reator anular de 184 mg L^{-1} para peróxido de hidrogênio e 11 mg L^{-1} para íons ferrosos (20% da massa do sulfato ferroso heptahidratado). Multiplicado as concentrações dos reagentes pelo volume tratado anualmente foi obtido consumo de peróxido de hidrogênio igual a 96500 kg/ano e um consumo de 27738 kg/ano para sulfato ferroso heptahidratado. Assim foi obtido um custo químico anual de $\$124.146,72/\text{ano}$. Assim o custo total para O&M (trabalho + analítico + elétrico + reposição de peças + químico) é igual a $\$6.657.748,47/\text{ano}$.

Para o cálculo geral de capital de custo foi utilizado a Tabela 14, sendo P o custo total de fabricação do reator ($\$1.614.399,07$), dando um capital total igual a $\$3.586.871,85$.

O cálculo de amortização do capital de custo foi feito com a Equação 24, sendo igual a $\$289.053,10/\text{ano}$. Assim o custo total de operação anual é custo total para O&M mais a amortização igual a $\$6.946.801,58$. Dessa maneira o custo do tratamento de efluente é dado pela razão do custo total de operação anual e o volume de efluente tratado por ano, sendo igual a $\text{US\$ } 13,22 / \text{m}^3$.

Na Figura 27 pode ser observado o custo para o reator anular, sendo visto que o maior custo é o de eletricidade, isso ocorre devido à grande quantidade de lâmpadas necessárias para o processo, o qual influencia também para o aumento de reposição de peças.

Figura 27 – Custos de operação para o reator anular



Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, explorou-se um pouco sobre uma nova tecnologia que vem cada vez mais ganhando espaço na área de tratamento de efluentes: os Processos Oxidativos Avançados – POA. Uma das reações neste campo de estudo é a reação de Fenton em qual dedicamos boa parte do projeto, além da sua variação, o processo foto-Fenton. Tais métodos tem se mostrado excelentes alternativas para degradação de compostos orgânicos, sejam fármacos, polímeros ou ácidos efluentes da indústria petroquímica. As técnicas POA testadas neste projeto foram: fotólise (UV), UV/peróxido, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) e foto-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) em um reator fotoquímico anular com capacidade para 1,5L e o efluente sintético a ser tratado foi o ácido tereftálico, a 20 mg.L^{-1} , onde obteve-se 91,4% de degradação do ácido tereftálico com 30 minutos na condição foto-Fenton, sob incidência de luz UV e com concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ de 5,4mM e 0,189 mM, respectivamente.

A partir dos testes realizados em laboratório, pode-se reproduzir o tratamento do ácido tereftálico, o qual é uma matéria-prima do PET, um ácido orgânico com certo grau de periculosidade ao meio ambiente por ser um desregulador endócrino, capaz de afetar a vida de plantas, animais, e até mesmo seres humanos. A partir das análises dos dados no software Statistica, constatou-se que a quantidade de íons ferro influi diretamente em uma boa percentagem de degradação do contaminante, sendo mais importante até mesmo do que a fonte de radicais hidroxila utilizada nos experimentos, o peróxido de hidrogênio, e que as amostras que passaram por mais tempo de reação foram, de uma forma geral, as que apresentaram os melhores resultados em cada condição.

Utilizou-se do modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adequar os dados obtidos no experimento otimizado e foi possível, ajustar o modelo da conversão de Carbono Orgânico Total pelo tempo com correlação $R^2 = 0,9749$, obtendo-se uma constante cinética ($k = 0,0181 \text{ min}^{-1}$). Este valor ficou próximo aos resultados reportados na literatura para o mesmo composto.

Realizou-se uma breve análise da estimativa de custos do processo ótimo para avaliar o investimento necessário para aplicação industrial, onde chegou-se a \$13,22 por cada metro cúbico de efluente tratado, onde percebeu-se que cerca de 64% deste valor foi referente ao custo de energia elétrica.

Considerando o exposto aqui, são sugestões para trabalhos futuros: avaliação da toxicidade do efluente tratado nas condições experimentais otimizadas na germinação de sementes; comparação das técnicas aplicadas aqui com outros processos oxidativos avançados, com o processo foto-Fenton heterogêneo e a fotocatalise heterogênea; reprodução dos testes em um efluente real de uma indústria de PTA; e reprodução dos testes em um efluente contendo PET.

REFERÊNCIAS

- AIR LIQUIDE. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**. Disponível em: <http://www.br.airliquide.com/file/otherelement/pj/23055%20mistura%20c3h6_propileno_%20em%20ar190334.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2012.
- ANEEL. **Energia Solar**. Disponível em: <[www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2012.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; BALAL, N.A. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 5, p. 565-571, 2006.
- ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Reimpressão. Porto Alegre: Bookman, XXII, 104, p. 922, ISBN 9788540700383 (enc.), 2012.
- BAYDUM, V. P. A. **Degradação de Propranolol em efluente modelo através de Processos Oxidativos**. 2012. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M.; Desreguladores Endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, p. 651, 2007.
- BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n.3, p.36-47, 2012.
- CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913 - 921, 2003.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H.; Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, p. 9, 2009.
- CETESB. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ETILENO>. Acesso em: 06 jan. 2012.
- CHU, L.B.; WANG, J.L.; DONG, J.; LIU, H.Y.; SUN, X.L. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 86, p. 409-414, 2012

CUNHA, G.M.A.; NETO, E., ALMEIDA, A.; MEDEIROS, G.G.D; SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; CHIAVONE, O.F. Uso do Processo Foto-Fenton no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2007, Campinas. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2007.

D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

DIAS, F.F.S. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Diferentes Reatores no Tratamento de Efluente Contaminado com Corante Remazol Preto B com Otimização e Análise de Custos**. 2013. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

DICKNEIDER, T.A. **Petretec – A Tecnologia da Dupont para Regeração de Poliésteres**. Um Módulo de Química Verde. Disponível em: <<http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/industrialchemistry/industrialchemistrymoduleport.html>>. Acesso em: 02 mar. 2012.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **Journal of the Chemical Society**, Transactions, v. 65, p. 899-910, 1894.

GARG, K.K.; PRASAD, B. Removal of para-toulic acid (p-TA) from purified terephthalic acid (PTA) wastewater by electrocoagulation process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1731–1739, 2015.

GARG, K.K.; PRASAD, B. Treatment of toxic pollutants of purified terephthalic acid wastewater: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 191-217, 2017.

HAN, N.; ZHU, L.; WANG, L.; FU, R. Aqueous solubility of m-phthalic acid, o-phthalic acid and p-phthalic acid from 298 to 483 K. **Separation and purification technology**, v.16, n. 2, p. 175-80, 1999.

HOPPER, D.P. **Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

JARDIM, W. F., TEIXEIRA, C.P.A.B. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 3, 2004.

JEONG, J.; SONG, W. H.; COOPER, W. J.; JUNG, J.; GREAVES, J. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. **Chemosphere**, v. 78, p. 5, 533-540, 2010.

JURAS, I.A.G.M. **Impacto à saúde e ao meio ambiente do aumento irregular de solventes na gasolina**. Câmara dos Deputados, Consultoria Legislativa. 2005.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd. ed. - New York: John Wiley & Sons, p. 41, 1999.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, p. 235–246, 2002.

MANSILLA, H. D.; MORA, A.; PINCHEIRA, C.; MONDACA, M. A. New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 56-62, 2007.

MORAES, N.V.; GRANDO, M.D; VALERIO, D.A.R.; OLIVEIRA, D.P. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos, **Brazilian Journal of Toxicology**, v. 21, p. 1-8, 2008.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando a aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010

NOGUEIRA, J.M.F. Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização para sistemas aquáticos. **Química Nova**, v. 88, p. 65, 2003.

NOGUEIRA, K. R. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 671-682, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OECD SIDS. **Terephthalic acid (TPA)**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/100-21-0.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2012.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2010.

OTURAN, M.A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N.; PÉROCHEAU, S.; LABORDE, J-L.; TRÉVIN, S. Sono-electro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 624, n. 1-2, p. 329–332, 2008.

PADOVAN, R. N. **Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial**. 2010. Dissertação

(Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PALOMINOS, R.; FREER, J.; MONDACA, M.A.; MANSILLA, H.D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 193, p. 139–145, 2008.

PERRONE, O.V. **A indústria petroquímica no Brasil**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, IBP, 2010. xiv, p 154. ISBN 9788571932319, 2010.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe_2^+ , H_2O_2 and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 319-328, 2009.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

POPHALI, G. R.; KHAN, R.; DHODAPKAR, R. S.; NANDY, T.; DEVOTTA, S. Anaerobic–aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent; a techno- economic alternative to two-stage aerobic process. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 1024-1033, 2007.

SHAFAEI, A.; NIKAZAR, M.; ARAMI, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. **Desalination**, v. 252, p. 8-16, 2010.

SHIMADZU. **TOC Analyzers**. Disponível em:
<<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tocvcs>>. Acesso em: 10 fev. 2012.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO_2 visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via fotocatalise heterogênea**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª ed., Guanabara koogan SA, 1994.

SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S., DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J., et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 156-181, 2007.

SOUZA, F.B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. 2009. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. 2002. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

THIRUVENKATACHARI, R.; KWON, T. O.; JUN, J. C.; BALAJI, S.; MATHESWARAN, I.; MOON, S. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). **Journal of Hazardous Materials**, v.142, p. 308–314, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. **Espectroscopia UV visível**. Disponível em: <http://www3.ufsm.br/piquini/biomol09/espectroscopia_UV_Visivel.do>. Acesso em: 22 ago. 2017.

UOL EDUCACAO. **Radiação Ultravioleta**. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/biologia/radiacao-ultravioleta.jhtm>>. Acesso em: 07 jan. 2012.

VIANA, F.L.E. Indústria petroquímica. **Caderno Setorial ETENE**, ano 1, n. 2, outubro, 2016.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. Métodos espectroscópicos de análise quantitativa. **Editora UFSM**, 2005.

WEN, Y. Z.; TONG, S. P.; ZHENG, K. F.; WANG, L. L.; LV, J. Z.; LIN, J. Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 169-172, 2006.

WIMMER, A.C.S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica - PUC – RIO. Disponível em: http://www.maxwell.lambda.ele.pucRio.br/Busca_etds.php>. Acesso em: 07 jan. 2012.

YASSUMOTO, L. **Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processo de oxidação avançados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

YEN, F. C.; CHANG, T. C.; HU, C. C.; LAOHAPRAPANON, S.; NATARAJAN, T. S.; YOU, S. J. Feasibility of combined upflow anaerobic sludge blanket-aerobic membrane bioreactor system in treating purified terephthalic acid wastewater and polyimide membrane for biogas purification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4113-4119, 2016.

ZHU, X.; TIAN, J.; LIU, R.; CHEN, L. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 81, p. 444–450, 2011.

**APÊNDICE A - VALORES OBSERVADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL E OS VALORES PREDITOS PELA TÉCNICA FENTON**

Ensaio	H₂O₂ (mM)	Fe²⁺ (mM)	t (min)	Observado	Predito	Resíduo
1	1,8	0,063	10	1,40	4,35	-2,95
2	5,4	0,063	10	4,30	1,14	3,16
3	1,8	0,189	10	30,00	26,84	3,16
4	5,4	0,189	10	34,38	37,34	-2,95
5	1,8	0,063	90	15,63	12,47	3,16
6	5,4	0,063	90	12,70	15,65	-2,95
7	1,8	0,189	90	46,10	49,05	-2,95
8	5,4	0,189	90	69,10	65,94	3,16
9	3,6	0,126	50	26,40	26,60	-0,20
10	3,6	0,126	50	27,10	26,60	0,50
11	3,6	0,126	50	25,50	26,60	-1,10

**APÊNDICE B - VALORES OBSERVADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL E OS VALORES PREDITOS PELA TÉCNICA FOTO-FENTON**

Ensaio	H₂O₂ (mM)	Fe²⁺ (mM)	t (min)	Observado	Predito	Resíduo
1	1,8	0,063	10	32,08	31,88	0,20
2	5,4	0,063	10	41,86	38,64	3,22
3	1,8	0,189	10	48,62	45,41	3,22
4	5,4	0,189	10	59,74	59,54	0,20
5	1,8	0,063	90	74,24	71,02	3,22
6	5,4	0,063	90	70,28	70,08	0,20
7	1,8	0,189	90	81,99	81,79	0,20
8	5,4	0,189	90	91,45	88,23	3,22
9	3,6	0,126	50	56,90	60,82	-3,92