

SUBMETIDO 27/03/2021

APROVADO 13/12/2021

PUBLICADO ON-LINE 24/12/2021

PUBLICADO 30/12/2022

EDITORES ASSOCIADOS


Fábio Gomes Ribeiro e Manoel Barbosa Dantas


DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id5664>


ARTIGO ORIGINAL

Estudo da otimização do processo Fenton na degradação de contaminantes oleosos através de um Delineamento Composto Central (DCC)

 Letícia Borburema de Oliveira ^[1]

 Lígia Karoline do Nascimento ^[2]

 Danielly Vieira de Lucena Rocha Souto ^[3]

 Antonio José Ferreira Gadelha ^[4]

 Clarice Oliveira da Rocha ^{[5]*}

[1] leticiaborburema243@gmail.com
[2] ligia.karoline@academico.ifpb.edu.br
[3] daniellymateriais@yahoo.com.br
[5] clariceoliveirarocha@gmail.com
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB), Campus Campina Grande, Brasil

[4] antonio.gadelha@ifpb.edu.br
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB), Campus Sousa, Brasil

RESUMO: O aumento da geração de efluentes petrolíferos tóxicos exige cada vez mais tecnologias de tratamento eficientes, entre as quais se destacam os processos de oxidação, como o processo Fenton, método este que se destaca devido à rápida e eficaz degradação de poluentes derivados do petróleo que proporciona. Além disso, esse tratamento não é tão oneroso para a aplicação em escala industrial, sendo as maiores despesas associadas à energia elétrica e aos reagentes. Nesse sentido, foi utilizado um planejamento experimental com o intuito de investigar a influência das concentrações de íons de Fe^{2+} e de H_2O_2 sobre a remoção de óleos e graxas em água produzida. Para tanto, conduziu-se um planejamento fatorial (2^2) com repetições no ponto central, totalizando sete ensaios. Os resultados obtidos mostraram que houve, em alguns ensaios, reduções significativas na concentração de óleos e graxas presentes no efluente, o que indica que a reação de Fenton pode ser utilizada como tratamento promissor para esses tipos de resíduos. A partir da análise estatística dos dados experimentais, verificou-se que as concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 bem como a interação entre esses dois fatores influenciam significativamente na eficiência de remoção, e que o modelo de 1ª ordem, sem curvatura, descreve bem o processo de tratamento ($R^2 = 0,9977$).

Palavras-chave: água produzida; óleos e graxas; planejamento experimental; processo Fenton.

Study of the Fenton process optimization in the degradation of oily contaminants through a Central Composite Design (CCD)

ABSTRACT: The increase in the generation of toxic petroleum effluents requires more and more efficient treatment technologies, among which oxidation processes such as the Fenton process stand out, a method that stands out

*Autor para correspondência.

due to its rapid and effective degradation of oil-derived pollutants that provides. In addition, this treatment is not so expensive for industrial-scale application, with the greatest expenses being associated with electrical energy and reagents. In this sense, an experimental design was used to investigate the influence of Fe^{2+} and H_2O_2 ion concentrations on the removal of oils and greases in produced water. For this purpose, a factorial design (2^2) was carried out with repetitions at the central point, totaling seven trials. The results obtained showed that, in some tests, there were significant reductions in the concentration of oils and greases present in the effluent, which indicates that the Fenton reaction can be used as a promising treatment for these types of waste. From the statistical analysis of the experimental data, it was found that the concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 as well as the interaction between these two factors significantly influence the removal efficiency and that the 1st order model, without curvature, describes the process well of treatment ($R^2 = 0.9977$).

Keywords: experimental planning; Fenton process; oils and greases; produced water.

1 Introdução

Na indústria de petróleo, grandes volumes de águas residuais são produzidos todos os anos e, segundo Coelho *et al.* (2006), para cada litro de petróleo extraído, é produzido de 0,4 a 1,6 litro de efluente. A água produzida (AP) é constituída por inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos de alto potencial poluidor, como substâncias fenólicas, metais pesados, metil, éter butílico, benzeno, tolueno, xileno e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros. No entanto, muitos métodos utilizados para o seu tratamento transferem os poluentes de uma fase para outra sem mineralizá-los. Em outras palavras, esses métodos são não destrutivos e geram volumes menores de resíduos mais concentrados. Além disso, são menos eficazes na remoção das gotículas de óleo menores e da emulsão (TONY *et al.*, 2009).

Desde o desenvolvimento mundial da indústria petrolífera, a AP contribui consideravelmente para a poluição do meio ambiente. O tratamento desses poluentes orgânicos é uma tarefa importante para reduzir esse efeito negativo durante a produção de petróleo e gás. De uma perspectiva econômica, despesas com gestão de água podem contabilizar de 5% a 15% dos custos de perfuração. Portanto, a seleção de tecnologias e processos de tratamento adequados de AP é promissora nessa produção (JAIN *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021).

Várias técnicas analíticas têm sido propostas para o tratamento de efluentes oleosos, como a separação por decantação por gravidade (NUNES; PEINEMANN, 2006). A quebra de emulsão química também é uma maneira eficaz de separar o óleo da água produzida (KARHU; LEIVISKA; TANSKANEN, 2014). A coagulação e a flotação do ar (KIM; O'SHEA; COOPER, 2012) e os métodos de separação eletrostática e eletrocoagulação (XU; ZHU, 2004) também foram aplicados para separar o óleo e a água da água produzida; entretanto, tais métodos levaram a uma enorme produção de lama com problemas operacionais complicados. A biorremediação é o método mais comumente usado para tratar borra de óleo e solo contaminado por óleo; porém, é necessário um processo de tratamento sequencial para lidar com compostos recalcitrantes que podem levar meses ou anos para atingir o nível de limpeza permitido (SIVAGAMI *et al.*, 2019). O tratamento por micro-ondas (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014) e o tratamento térmico (CHEN; HE, 2003) foram ocasionalmente aplicados para tratar a água oleosa, nos últimos

anos, mas os métodos citados são altamente intensivos em capital, com alta manutenção e custo operacional (COMBA; KAISER, 1990; KIM; O'SHEA; COOPER, 2012; LIMA *et al.*, 2012; RAMASWAMY; KAR; DE, 2007).

Todos os processos citados no parágrafo anterior são onerosos e possuem eficiência limitada. Assim, uma alternativa no tratamento de efluentes é a reação de Fenton, que consiste numa reação redox, na qual o Fe (II) é oxidado a Fe (III) por peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o qual é reduzido ao íon hidroxila (OH⁻), de acordo com a Equação 1 (FRIEDRICH *et al.*, 2017):



O processo Fenton é um exemplo de um processo oxidativo avançado (POA), que se baseia na geração do radical hidroxila como agente oxidante, a qual é particularmente atrativa para os tratamentos de efluentes. Portanto, o tratamento da AP com o processo de Fenton aparece como alternativa promissora, tendo em vista o baixo custo de operação, além de não gerar rejeitos perigosos à fauna e à flora e, também, por operar sob pressão e temperatura ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos (BATTISTI *et al.*, 2016).

Com isso, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de degradação de óleos e graxas de um efluente oleoso, por meio da reação de Fenton, utilizando o planejamento experimental 2², em escala de bancada.

Diante do exposto, será apresentado na sequência um referencial teórico a fim de situar o estado da arte acerca do tema em estudo, seguido pela descrição técnica dos procedimentos experimentais utilizados. Em seguida, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos pelos autores e, por fim, uma síntese conclusiva será apresentada.

2 Referencial teórico

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), a água produzida (AP) é o efluente gerado juntamente com o petróleo e é composta por uma mistura de água de formação (naturalmente presente em reservatórios geológicos) e água injetada (água introduzida no reservatório para aumentar a produção de petróleo). A AP é perigosa devido à sua composição complexa e, às vezes, ao fato de seu volume exceder em cinco vezes o da produção de óleo/gás. Essa água é considerada efluente que reflete as características geológicas do reservatório de origem, podendo incluir substâncias tóxicas, como frações aromáticas do óleo (benzeno, tolueno e xileno – BTX – e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), ácidos orgânicos, fenóis e fenóis alquilados. Além disso, são adicionados produtos químicos, tais como inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, biocidas, oxigênio, sequestrantes, desagregadores de emulsão, inibidores de hidratos, além de produtos de limpeza, que também podem estar presentes. Todos esses compostos influenciam a composição da AP e suas propriedades físico-químicas. Com isso, há interesse em desenvolver métodos analíticos para caracterizar esses resíduos, a fim de permitir o monitoramento de suas características antes de serem descartados (FRANCISCO *et al.*, 2016).

Nessas espécies químicas diferentes, que podem ser adversas ao impacto ambiental ou às operações da plataforma/poço de petróleo, o determinante de maior importância é a concentração de óleo residual, que está amplamente presente na forma suspensa sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvida. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção (JUDD *et al.*, 2014). Destaca-se, novamente, que o descarte inadequado da AP, sem tratamento, pode causar sérias ameaças à saúde humana e ao meio ambiente.

Os processos de oxidação avançados (POAs) provaram ser altamente eficazes para a destruição de uma ampla gama de compostos recalcitrantes. Os métodos de tratamento POA geram uma grande quantidade de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e, subsequentemente, oxidam os poluentes orgânicos. Diferentes POAs como Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton e fotocatalise foram empregados para tratar uma ampla gama de poluentes (DRIJVERS; LANGENHOVE; BECKERS, 1999; SIVAGAMI *et al.*, 2019).

O processo de Fenton é uma das tecnologias POA que usa como catalisador o cátion ferroso e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (ALJUBOURY *et al.*, 2014), conforme ilustrado nas Equações 2-4:



O processo de Fenton é favorecido por ser fácil de operar, ter curto tempo de reação e trabalhar em temperatura e pressão ambientes, o que o torna mais barato. Estudos baseados em Fenton foram realizados para a remoção de hidrocarbonetos de águas residuais de refinaria, de solo contaminado com diesel e de borra de óleo de refinaria. Os principais fatores que influenciam a eficácia do processo Fenton são a produção de radicais livres e a extensão do contato entre os radicais gerados e os contaminantes (SIVAGAMI *et al.*, 2019).

Battisti *et al.* (2016) analisaram os efluentes gerados por indústrias têxteis, principalmente aqueles oriundos do processo de tingimento de tecidos, os quais possuem elevadas concentrações de corantes que, por sua natureza orgânica, são de difícil degradação. As águas residuais produzidas por essa indústria são alvo de vários métodos para a eliminação do corante desses resíduos, como o uso da reação de Fenton. Para tanto, um desenho experimental 2^3 foi elaborado, no qual as variáveis estudadas – concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e pH inicial – foram analisadas em dois níveis de 25 mg/L e 75 mg/L, respectivamente: 500 mg/L e 1.500 mg/L; e 3 e 11 – o desenho experimental incluiu 3 repetições, e um total de 11 tentativas foram realizadas. A tendência cinética de descoloração também foi avaliada e o tempo total de reação foi de 120 minutos. Os

resultados mostraram que, após 120 minutos de reação, o pH igual a 3 pode obter os melhores resultados, sendo que a taxa de remoção de cor foi de cerca de 90%. Em valores de pH superiores a 5, a taxa de remoção de cor não chegou a 50%. Também foi constatado que a concentração de íons ferrosos afeta a eficiência do processo, e a concentração de peróxido não mostrou efeito significativo. Com isso, Battisti *et al.* (2016) concluíram que a reação de Fenton é eficaz na redução da cor, mas destacam a necessidade de planejamento sequencial para otimizar o processo e de avaliação de outros parâmetros de qualidade da água residual tratada para ser possível um parecer geral do processo.

Sivagami *et al.* (2019) estudaram um processo de oxidação avançada (POA) combinando ultrassom (US) e o processo de Fenton, que foi proposto para o tratamento de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) presentes na lama de derramamento de óleo. O efeito de vários parâmetros como pH, potência ultrassônica, razão $[H_2O_2/Fe^{2+}]$, dosagem do reagente de Fenton, adição de sais e tempo de contato foram analisados para a redução de TPH em termos de frações (nC_7-C_{10} , $nC_{11}-C_{20}$). Os resultados mostraram que a taxa máxima de solubilização e remoção de hidrocarbonetos foi de até 84,25%, a qual foi alcançada a um pH de 3, em uma relação lama/água de 1:100, com potência ultrassônica de 100 W em amplitude ultrassônica de 40%-50%, na relação $[H_2O_2/Fe^{2+}]$ de 10:1, e num tempo de tratamento ultrassônico de 10 minutos. O estudo concluiu que o processo combinado ultrassom-Fenton aumentou significativamente a degradação do lodo do derramamento de óleo, em comparação com o tratamento por ultrassom e a oxidação de Fenton sozinha.

Testolin *et al.* (2020) relatam que o petróleo contém compostos de baixa biodegradabilidade, exigindo oxidantes poderosos para se tornarem mineralizados ou mais biodegradáveis. Os autores compararam a eficiência do reagente de Fenton com o processo de ozônio na mineralização ou mudança no potencial de biodegradabilidade da água contaminada por petróleo bruto. As análises dos valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e do Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas no estudo. Em relação ao tratamento Fenton, a eficiência de remoção de COT variou de 33% a 75% e resultou em uma relação DBO/DQO de 0,23. Em relação ao processo de ozônio, o maior consumo de ozônio ocorreu em pH alto, em que a remoção de COT atingiu 24% após 60 minutos de tratamento, mas resultou em uma relação DBO/ DQO de apenas 0,23, o que é uma pequena melhoria na biodegradabilidade em relação à amostra não oxidada (DBO/DQO = 0,17). Geralmente, uma razão DBO/DQO maior que 0,4 representa uma amostra biodegradável, enquanto valores mais baixos indicam uma amostra que é difícil de biodegradar (RODIER *et al.*, 2009). Com base na remoção de Carbono Orgânico Total ou nos valores da razão Demanda Bioquímica de Oxigênio/Carbono Orgânico Total, as conclusões de Testolin *et al.* (2020) foram que o tratamento Fenton é mais eficiente que o ozônio para mineralizar ou aumentar o potencial de biodegradabilidade da água contaminada com petróleo bruto.

3 Método da pesquisa

Este estudo foi realizado utilizando-se uma amostra de água produzida coletada de poços *onshore* no município de Mossoró, estado do Rio Grande do Norte. A empresa Phoenix O&G disponibilizou as águas produzidas. Os experimentos e ensaios foram executados no LABFLUIDOS, do Curso Técnico em Petróleo e Gás do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB) – Campus Campina Grande.

Para a execução dos ensaios, foram utilizados os reagentes sulfato de ferro heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), da marca Alphatec, e peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2), da marca Neon, ambos de grau analítico. Em cada ensaio, foram empregados 150 mL de amostra de água produzida, submetida à reação de Fenton por 30 minutos, sob agitação constante, utilizando-se agitadores magnéticos.

3.1 Planejamento experimental

Com intuito de investigar os efeitos da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 da amostra na remoção de óleos e graxas na AP, foi ajustado um planejamento fatorial de dois níveis (2^2), com triplicata no ponto central, totalizando sete ensaios. A metodologia de superfície de resposta foi empregada para analisar os dados obtidos nos ensaios. Os gráficos gerados foram alcançados com auxílio do software Statística®, versão 10 (STATSOFT, 2007). Os testes foram realizados com três diferentes valores de concentração para o Fe^{2+} e para o peróxido de hidrogênio, em pH 3, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 ▼

Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.

Fonte: dados da pesquisa

Fatores	Níveis do fator		
	Mínimo (-)	Ponto central	Máximo (+)
Concentração H_2O_2 (mg.L^{-1})	100	300	500
Concentração Fe^{2+} (mg.L^{-1})	5	10	15

Assim, foram realizados quatro ensaios do planejamento 2^2 , com três repetições no ponto central. A adição de pontos centrais a um planejamento fatorial tem como objetivo avaliar a presença de curvatura no modelo, ou seja, verificar se o processo é mais bem descrito por um modelo linear ou por um modelo quadrático. De acordo com Rodrigues e Iemma (2014), nesse tipo de planejamento, é executada apenas uma repetição em cada ponto fatorial, enquanto no ponto central são feitas réplicas genuínas para se avaliar o erro aleatório inerente ao processo.

A matriz de planejamento é apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 ►

Matriz de planejamento experimental.

Fonte: dados da pesquisa

Ensaio	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg.L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg.L^{-1})
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

PC: ponto central.

Para se avaliar a eficiência do tratamento, a variável resposta analisada foi a percentagem de remoção (%Rem) do Teor de Óleos e Graxas (TOG), dada pela Equação 5:

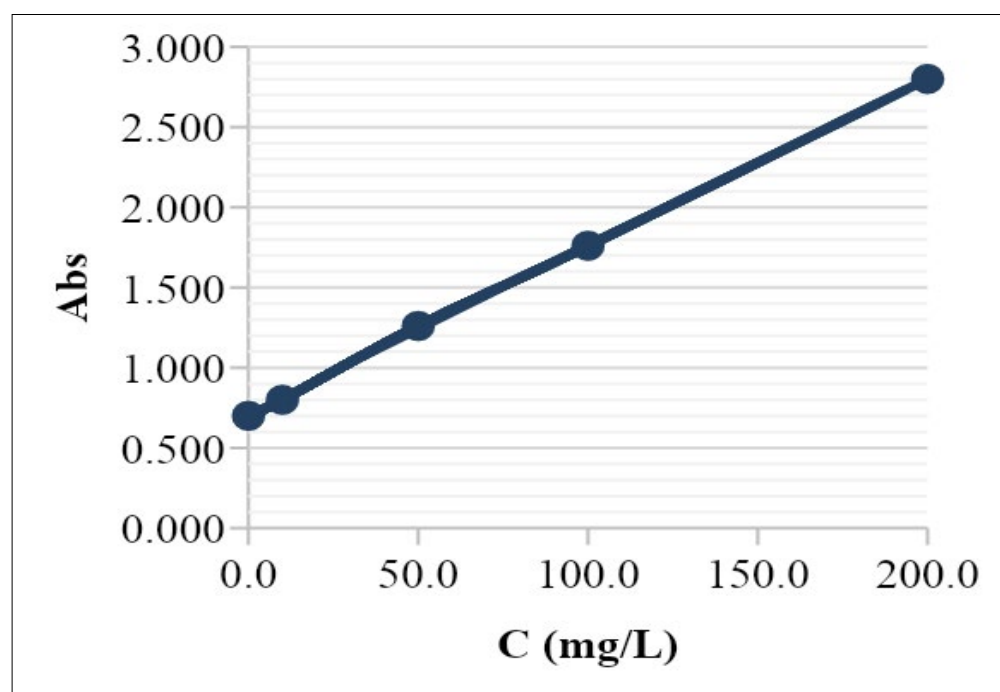
$$\%Rem = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

em que C_0 e C_t , dados em mg/L, são as concentrações de TOG inicial ($t = 0$) e no tempo t , respectivamente.

3.2 Curva de calibração

O Teor de Óleos e Graxas (TOG) das amostras foi determinado por espectrofotometria na região do ultravioleta. Para construir a curva de calibração, preparou-se uma solução estoque com concentração de 1.000 mg.L^{-1} utilizando-se óleo lubrificante da marca ACDelco, obtido no comércio local, como fonte de óleos e graxas, e clorofórmio (CHCl_3) padrão PA/ACS, da marca Neon, como solvente. Em seguida, foram realizadas diluições da solução estoque para se obter os padrões nas concentrações adequadas. Para medir a absorbância dos padrões, utilizou-se o espectrofotômetro digital UV-Vis, da marca Kasuaki, modelo IL-593, no comprimento de onda de $257,0 \text{ nm}$, conforme metodologia descrita por Bezerril *et al.* (2008) e, com isso, foi possível construir a curva de calibração e obter a equação da reta, conforme o gráfico da Figura 1:

Figura 1 ►
Curva de calibração do TOG
por espectrofotometria.
Fonte: dados da pesquisa



4 Resultados da pesquisa

Após o procedimento descrito para o planejamento experimental, os TOGs das diversas amostras foram medidos, depois do tratamento utilizando o processo Fenton, e comparados com a concentração inicial. A Tabela 2 indica os valores TOG da AP, antes e após o tratamento, juntamente com o percentual de remoção.

Tabela 2 ►

Resultados obtidos no tratamento da água produzida pelo processo Fenton.

Fonte: dados da pesquisa

Ensaio	TOG inicial (mg.L ⁻¹)	TOG final (mg.L ⁻¹)	Redução (%)
1	209,33	119,33	42,99
2	209,33	166,00	20,70
3	209,33	172,67	17,52
4	209,33	199,33	4,78
PC	209,33	162,67	22,29
PC	209,33	159,33	23,89
PC	209,33	162,67	22,29

De acordo Rodrigues e Iemma (2014), nesse tipo de planejamento, é executada apenas uma repetição em cada ponto fatorial, enquanto no ponto central são realizadas réplicas genuínas para se avaliar o erro aleatório inerente ao processo.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se observar que houve, em alguns ensaios, uma redução significativa na concentração de óleos e graxas presentes no efluente, o que indica que a reação de Fenton pode ser utilizada como tratamento promissor para esse tipo de resíduo.

As condições operacionais que promoveram a maior taxa de remoção foram as do ensaio 1, em que se utilizou uma concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg.L⁻¹ e de 5 mg.L⁻¹ de íon Fe²⁺ (razão [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 32,8), sendo observado um decréscimo de 209,33 mg.L⁻¹ para 119,33 mg.L⁻¹, o que corresponde a uma redução de 42,99%.

Esse resultado está de acordo com os dados obtidos por Martins *et al.* (2011), que relatam que a razão molar ótima de [H₂O₂]/[Fe²⁺] é em torno de 20 para a degradação de corantes. Segundo López (2014), quando a concentração de H₂O₂ é muito superior à dosagem ótima, há uma redução na eficiência do processo oxidativo, em que o excesso de peróxido de hidrogênio atua como sequestrante do radical hidroxilo.

A partir do planejamento experimental, realizou-se uma análise estatística dos resultados, na qual foi utilizado o software Statistica 10.0, a partir do qual foi realizada a Análise de Variância – uma técnica estatística que permite verificar se os fatores exercem influência sobre alguma variável do processo. Em seguida, foram obtidos o Diagrama de Pareto (Figura 2), que mostra os efeitos padronizados de cada variável, e a superfície de resposta (Figura 3).

Figura 2 ▶

Gráfico de Pareto para o tratamento da AP por meio do processo Fenton.
 Fonte: dados da pesquisa

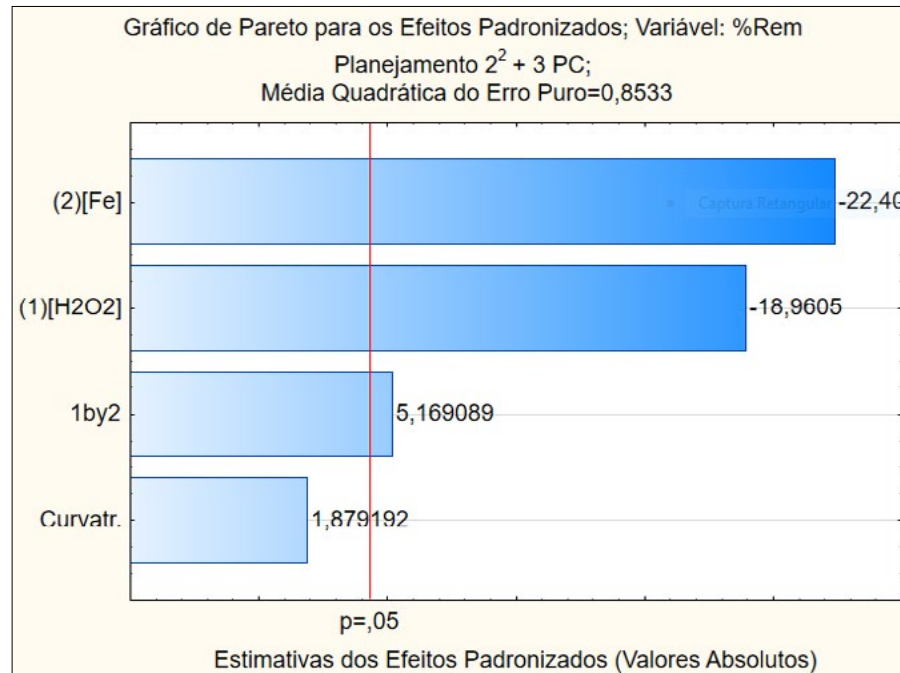
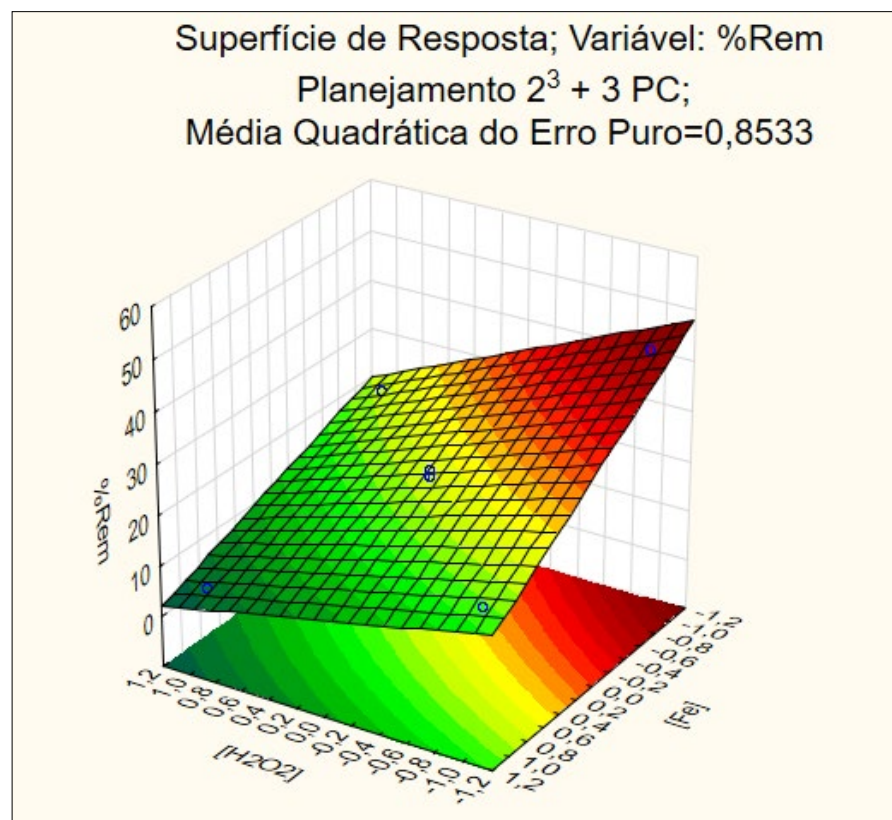


Figura 3 ▶

Superfície de resposta para o tratamento da AP por meio do processo Fenton.
 Fonte: dados da pesquisa



É possível observar que, a partir do Gráfico de Pareto, a variável mais importante na utilização do processo Fenton para a degradação de óleos e graxas foi a concentração de íons Fe^{2+} , seguida pela concentração de H_2O_2 e pela interação dos dois fatores. A curvatura do modelo não se mostrou significativa, o que indica que o modelo linear é o que melhor representa o processo.

Por meio do gráfico da superfície de resposta apresentado na Figura 3, pode-se notar que as condições operacionais que proporcionam a maior redução no teor de óleos e graxas, na faixa de concentrações estudadas, são: menor concentração de H_2O_2 e menor concentração de Fe^{2+} . Esse gráfico corrobora o Gráfico de Pareto ao demonstrar a ausência de curvatura no modelo matemático proposto.

Na Tabela 3 são indicados os valores obtidos por intermédio da Análise de Variância para os resultados do processo estudado.

Tabela 3 ►
Análise de variância
(ANOVA) para o tratamento
da AP por meio do
processo Fenton.
Fonte: dados da pesquisa

Fator	ANOVA; Variável: %Rem; $R^2 = 0,9977$; R ajustado: 0,9933 Planejamento $2^2 + 3PC$; Média quadrática do erro puro = 0,8533				
	SQ	GL	MQ	F	p
Curv.	3,01	1	3,01	3,53	0,2009
(1) H_2O_2	306,78	1	306,78	359,50	0,0027
(2) Fe^{2+}	428,28	1	428,28	501,89	0,0019
(1) X (2)	22,80	1	22,80	26,72	0,0354
Erro puro	1,71	2	0,85		
Total	762,58	6			

Ao analisar a Tabela 3, chama a atenção o fato de os efeitos dos fatores principais ($[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$) bem como da interação entre eles (1 X 2) serem estatisticamente significativos, apresentando valores de $F > F_{crítico}$ ($F_{crítico} = 18,51$), além de valores de $p < 0,05$, de acordo com o estabelecido por Montgomery e Runger (2016) e por Rodrigues e Iemma (2014). Já a curvatura do modelo, ou seja, o ajuste a um modelo quadrático, não se mostrou significativa, considerando-se os valores de F e p .

Além disso, o elevado valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9977$) dá uma indicação de que os dados obtidos estão muito bem descritos pelo modelo linear proposto, o qual apresenta os coeficientes descritos na Equação 6:

$$\%Rem = 21,50 - 8,76 \times H_2O_2 - 10,35 \times Fe + 2,39 \times H_2O_2 \times Fe \quad (6)$$

5 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o processo Fenton apresenta-se como uma alternativa viável e eficaz na atenuação do TOG para a indústria de petróleo, tendo obtido percentuais de remoção de até 42,99% nas condições operacionais estudadas.

Para as variáveis utilizadas, as concentrações de íon Fe^{2+} e H_2O_2 bem como a interação entre esses fatores afetam significativamente a variável resposta: o percentual de remoção.

A superfície de resposta mostra que as condições de operação que geram os melhores resultados de remoção são em níveis mínimos para os fatores $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$.

A análise estatística dos resultados mostrou também que o processo é mais bem descrito por um modelo linear (1ª ordem), com um coeficiente de determinação de 0,9977, ou seja, não há curvatura no modelo nas condições estudadas.

Referências

ALJUBOURY, D. A. A.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H. A.; FERROZ, S. A review on the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Innovative Engineering**, v. 2, n. 3, p. 4, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/282148450_A_Review_on_the_Fenton_Process_for_Wastewater_Treatment. Acesso em: 25 out. 2022.

BATTISTI, A. C.; GRÜNFELD FILHO, E.; RAUPP, L. K.; SKORKA, M. **Estudo da remoção de cor de um efluente têxtil real por reação de Fenton**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio) – Instituto Federal Catarinense, Araquari, 2016. Disponível em: <http://quimica.arauari.ifc.edu.br/wp-content/uploads/sites/20/2018/12/TRABALHO-FINAL-ESTUDO-DA-REMOÇÃO-DE-COR-DE-UM-EFLUENTE-TÊXTIL-REAL-POR-REAÇÃO-DE-FENTON.pdf>. Acesso em: 25 out. 2022.

BEZERRIL, R. H.; RAMALHO, A. M. Z.; XAVIER, D. K. S.; DUARTE, J. P. S.; HILÁRIO, L. S.; NASCIMENTO, W. L. F.; SILVA, D. R. Análise de teor de óleos e graxas em água de produção por UV-visível. *In*: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 2., 2008, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa: Associação Norte-Nordeste de Química, 2008. Disponível em: <http://www.annq.org/congresso2008/resumos/Resumos/T20.pdf>. Acesso em: 20 set. 2021.

CHEN, G.; HE, G. Separation of water and oil from the water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 83-89, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00156-9).

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 178-184, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.051>.

COMBA, M. E.; KAISER, K. L. E. Suspended particulate concentrations in the St. Lawrence River (1985–1987) determined by centrifugation and filtration. **Science of The Total Environment**, v. 97-98, p. 191-206, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90240-U](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90240-U).

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 22 dez. 2021.

DRIJVERS, D.; LANGENHOVE, H.; BECKERS, M. Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H₂O₂/CuO process. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1187-1194, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00308-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00308-X).

EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P. Microwave treatment of crude oil emulsion: effects of water content. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 115, p. 24-30, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.02.006>.

FRANCISCO, B. B. A.; ROCHA, A. A.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E.; CASSELLA, R. J. Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 3, p. 751-758, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5JA00444F>.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK JUNIOR, A.; QUINA, F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 769-773, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170065>.

JAIN, M.; MAJUMDER, A.; GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater: a special emphasis on constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 57-78, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111057>.

JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A.; BACH, S. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241-246, Sept. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.037>.

KARHU, M.; LEIVISKA, T.; TANSKANEN, J. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 231-241, Feb. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.007>.

KIM, D. K.; O'SHEA, K. E.; COOPER, W. J. Oxidative degradation of alternative gasoline oxygenates in aqueous solution by ultrasonic irradiation: mechanistic study. **Science of The Total Environment**, v. 430, p. 246-259, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.016>.

LIMA, A. T.; OTTOSEN, L. M.; HEISTER, K.; LOCH, J. P. G. Assessing PAH removal from clayey soil by means of electro-osmosis and electro dialysis. **Science of The Total Environment**, v. 435-436, p. 1-6, Oct. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.010>.

LIU, Y.; LU, H.; LI, Y.; XU, H.; PAN, Z.; DAI, P.; WANG, H.; YANG, Q. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 1-16, June 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Scitotenv.2021.145485>.

LÓPEZ, A. P. **Modelagem matemática da degradação de azocorante por processo foto-fenton em reator solar de filme líquido descendente**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade

Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: https://minerva.ufrj.br/F/?func=direct&doc_number=000814054&local_base=UFR01. Acesso em: 22 dez. 2021.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522011000300009>.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K.-V. (ed.). **Membrane technology in the chemical industry**. 2. ed. Weinheim: Wiley VCH. 2006.

RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 1, p. 150-154, Oct. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>.

RODIER, J.; LEGUBE, B. ; MERLET, N.; BRUNET, R. **L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer**. 9. ed. Paris: Dunod, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**. 3. ed. [S.l.]: Casa do Pão Editora, 2014.

SIVAGAMI, K.; ANAND, D.; DIVYAPRIVA, G.; NAMBI, I. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 340-349, Mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.007>.

STATSOFT. **Statistica (data analysis software system)**, version 10.0. Tulsa: StatSoft, 2011. Disponível em: www.statsoft.com. Acesso em: 22 dez. 2021.

TESTOLIN, R. C.; MATER, L.; SANCHES-SIMÕES, E.; CONTI-LAMPERT, A.; CORRÊA, A. X. R.; GROTH, M. L.; OLIVEIRA-CARNEIRO, M.; RADETSKI, C. M. Comparison of the mineralization and biodegradation efficiency of the Fenton reaction and ozone in the treatment of crude petroleum-contaminated water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 265-273, Oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104265>.

TONY, M. A.; PURCELL, P. J.; ZHAO, Y. Q.; TAYEB, A. M.; EL-SHERBINY, M. F. Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-Fenton treatment process: effects and statistical optimization. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 44, n. 2, p. 179-187, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934520802539830>.

XU, X.; ZHU, X. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. **Chemosphere**, v. 56, n. 10, p. 889-894, Sept. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.003>.