

# PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO POR OZONIZAÇÃO DA ÁGUA DE LAVAGEM DA BORRA OLEOSA DO REFINO DO PETRÓLEO

PLANNING AND OPTIMIZING THE TREATMENT OF WASHING WATER OF OILY SLUDGE FROM OIL REFINING BY OZONATION

**Mateus Chaves  
Almeida de Oliveira**

Mestre em Engenharia, Heriot-Watt University – Edimburgo, Escócia, Reino Unido.

**Jessica Moreira**

Mestranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Belo Horizonte (MG), Brasil.

**Fabiano Luiz Naves**

Professor do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ) – Ouro Branco (MG), Brasil.

**Endereço para correspondência:**

Mateus Chaves Almeida de Oliveira – Departamento de Engenharia Química e Estatística – Universidade Federal de São João del-Rei – Rodovia MG 443/Km 7 – Fazenda do Cadete – Campus Alto Paraopeba – Caixa Postal 131 – CEP 36420-000 – Ouro Branco (MG), Brasil – E-mail: mateus.chaves@yahoo.com.br

**Recebido:** 02/10/2016

**Aceito:** 05/04/2018

## RESUMO

O resíduo mais amplo do refino do petróleo é a borra oleosa, que pode ser lavada para se tornar um combustível, enquanto a água ácida é conduzida para tratamento convencional. Porém, muitos componentes tóxicos estão nesse resíduo, destacando a necessidade de tratamentos mais rigorosos. Assim, este estudo utilizou e otimizou a ozonização (maximizando a redução de demanda química de oxigênio e minimizando o custo) para o tratamento. Nesse processo, a água usada para lavar a borra foi submetida ao contato prolongado com ozônio em um reator. Por meio da aplicação de *design of experiments* e metodologia de superfície de resposta, modelos foram gerados para a redução da demanda química de oxigênio e do custo. *Normal boundary intersection* otimizou os modelos. Minitab gerou e desenvolveu os modelos. O estado ideal para a redução da demanda química de oxigênio foi de 51,1% e R\$ 151,5.kW<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para o custo nas condições operacionais de pH, % de potência e tempo iguais a 7; 61,5%; e 45 minutos, respectivamente.

**Palavras-chave:** tratamento de efluentes; oxidação avançada; *design of experiments*.

## ABSTRACT

The amplest residue from oil refining is the oily sludge, which can be washed to become a fuel; while the acid water is driven to conventional wastewater treatment. Nevertheless, many toxic components are present in this water, highlighting the necessity of more strict treatments. So, this study used and optimized ozonation (maximizing the chemical oxygen demand reduction and minimizing the cost) to treat this acidic water. In this process, the acid water was under long contact with ozone in a reactor. By applying design of experiments tools and the response surface methodology, models were generated for the reduction of chemical oxygen demand and cost. Normal boundary intersection optimized the models. The software Minitab generated and developed the models. The optimal state for chemical oxygen demand reduction was 51.1% and R\$ 151.5.kW<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> for the cost at the operational conditions of pH, potency percentage and time equal to 7; 61.5%; and 45 minutes, respectively.

**Keywords:** wastewater treatment; advanced oxidation; design of experiments.

## INTRODUÇÃO

A água possui diversas características que a fazem única, sendo a espécie química mais abundante na Terra. Porém, tão importante quanto a quantidade de água disponível é sua qualidade que, devido ao seu uso indiscriminado, tem sido reduzida. Por meio do ciclo hidrológico e da autodepuração dos cursos naturais, a água é renovável. Porém, ao ser exageradamente contaminada em seus mananciais, ela deve passar por processos de tratamento para se tornar potável, sendo essa a melhor estratégia para o controle da poluição (PAL *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2015).

O tratamento da água pode ser desenvolvido de forma convencional, por meio da remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica e micro-organismos por gradeamento, coagulação, floculação, decantação, filtração, correção de pH e desinfecção. Porém, muitos compostos solúveis em água são resistentes à biodegradação. Assim, o tratamento avançado é uma alternativa para eliminação de tais compostos. Nesse tipo de tratamento ocorre degradação ou remoção de substâncias mais específicas por nanofiltração, adsorção, osmose reversa, luz ultravioleta e/ou ozonização (CESAN, 2011; BERNARDO & DANTAS, 2005). A escolha entre os tipos de tratamento depende do grau de poluição da água e do investimento disponível para potabilizá-la.

Entre todas as técnicas existentes para o tratamento avançado, a ozonização surge como uma das principais alternativas devido à sua capacidade em mineralizar compostos orgânicos complexos, ótima eficiência e viabilidade econômica (SANTOS *et al.*, 2016; NUVOLARI, 2011; DRINAN, 2001). Muñoz e Orta (2012) mostraram que a ozonização alcançou redução de 85% da cor, 63% da turbidez e 71% da demanda química de oxigênio (DQO) do esgoto da Cidade do México. Tal capacidade de degradação se deve ao fato de que o ozônio é o segundo oxidante mais poderoso (potencial de oxidação —  $E_o = 2,08$  V). É um gás incolor e instável em solução aquosa (CREMASCO & MOCHI, 2014), características que favorecem sua geração *in situ* (COELHO, 2015a; COELHO, 2015b; ALENCAR, 2013), por meio da passagem de oxigênio por eletrodos submetidos a elevada diferença de potencial (efeito corona). A otimização econômica do processo de geração é alcançada pela aplicação simultânea de baixa diferença de potencial associada à alta frequência da corrente elétrica — a maioria dos geradores comerciais opera em frequências entre 60 e

1.000 Hz (NUVOLARI, 2011; DRINAN, 2001; HASSEMER, 2000). O ozônio em soluções básicas leva à formação de radicais hidroxila, cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ( $E_o = 3,06$  V), sendo mais efetivos na degradação (MASTEN & DAVIES, 1994). Dessa maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via radical hidroxila (reação indireta, predominante em meio alcalino) ou via ozônio molecular (reação direta, predominante em meio ácido), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Santos (2011) mostrou que o pH e o tempo são os fatores que mais influenciam nesse processo.

A ozonização pode ser aplicada a diversos resíduos, principalmente industriais. Nas indústrias petroquímicas e de oleaginosas, a borra oleosa — resíduo sólido perigoso, classe I, que não pode ser descartado sem tratamento prévio (ABNT, 2004; JIN *et al.*, 2014; OMM-E-HANY, 2015; EGAZAR'YANTS *et al.*, 2015) —, uma emulsão orgânica e inorgânica de alto poder calorífico, com compostos tóxicos, metais (MOREIRA, 2013), óleos e micro-organismos (ANNUAL GENERAL MEETING OF BIOMINET, 1991; SHIE *et al.*, 2000; ZHU *et al.*, 2014) é o resíduo mais abundante e tem desafiado diversos tipos de tratamento, apresentando componentes recalcitrantes a tratamentos convencionais (HU; LI; ZENG, 2013; MINAI-TEHRANI; ROHANIFAR; AZAMI, 2015). Diferentes tipos de tratamentos foram sugeridos: Shahi *et al.* (2016), Rienzo, Urdaneta e Dorta (2014), Silva *et al.* (2014), e Gragouri *et al.* (2014) apresentaram o uso de biosurfactantes; Atagana (2015) apresentou o uso de surfactantes comerciais; da Souza *et al.* (2013), o uso de vinhaça da cana-de-açúcar para o tratamento por despejo no solo; Mansur *et al.* (2014) e Cerqueira *et al.* (2014), o uso de bactérias extraídas de diversos resíduos; e Quadros *et al.* (2016), a borra como estimulante para plantações, porém com ressalvas de contaminação. Outros trabalhos também sugerem potenciais soluções para esse problema (THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2015; PRAKASH *et al.*, 2015; VIANA *et al.*, 2015; RADFARNIA; KHULBE; LITTLE, 2015; GUOLIN; TINGTING; MINGMING, 2016; HU; LI; HOU, 2015; LI; CHAMPAGNE; ANDERSON, 2015). A borra oleosa traz dificuldades até para as aplicações rústicas, como seu uso em fornos rotativos de clínquer na indústria de cimento para reduzir os custos de pro-

dução relacionados ao gasto energético. Nesse caso, ela levou à corrosão do forno (ARAÚJO, 1992). Como solução, Pécora (2004) propôs lavar a borra ácida com água, neutralizá-la e desidratá-la, separando um combustível de alto poder calorífico e destinando a água gerada ao tratamento convencional (PÉCORA, 2004). Entretanto, muitos compostos perigosos, cancerígenos e tóxicos se solubilizam na água, mostrando a necessidade de um tratamento mais rigoroso do que aquele

normalmente realizado nas estações de tratamento de esgoto convencionais (SILVA, 2005).

Dessa forma, seguindo as indicações de Hu, Li e Zeng (2013) e Pécora (2004), este trabalho estudou o tratamento por oxonização da água ácida derivada da lavagem da borra oleosa proveniente do processo de refino do petróleo (HUANG *et al.*, 2015) por meio do *design of experiments*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparo da água ácida e planejamento experimental

Uma amostra de 300 mL de borra ácida, obtida de uma empresa localizada em Minas Gerais, foi solubilizada com água destilada para um volume total de 20 L, filtrada com papel-filtro (Quanty, 25  $\mu\text{m}$ ) e novamente foi feito esse processo para um volume final de 50 L (água ácida). Então, a metodologia de superfície de resposta (MSR) com o planejamento composto central (PCC) foi utilizada para fazer o planejamento experimental ajustando três parâmetros a dois níveis, seis pontos axiais e seis pontos centrais, em um total de 20 experimentos. Os fundamentos e aplicações dessa metodologia

são amplamente discutidos por Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009). As variáveis avaliadas para a água ácida, conforme indicações de estudos prévios (PÉCORA, 2004; HU; LI; ZENG, 2013), foram: pH do efluente ( $x_1$ ), potência do ozonizador ( $x_2$ ) e tempo de reação ( $x_3$ ), variando de 0,95 a 11; 66 a 220 W e de 20 a 70 minutos, respectivamente. A ordem e as condições dos experimentos foram determinadas por meio do software de estatística Minitab, conforme as metodologias citadas. A Tabela 1, na seção Resultados e Discussão, apresenta a condição para os experimentos.

### Tratamento por ozonização

Durante os experimentos, 800 mL da água ácida foram introduzidos em um reator cilíndrico de vidro (diâmetro interno = 8,0 cm, altura = 32,0 cm), após a lavagem do mesmo com água destilada. Então, soluções de hidróxido de sódio (99%) (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) e ácido sulfúrico (98%) (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) foram usadas para ajustar o pH da solução de trabalho para o valor estabelecido pelo planejamento experimental. O pHmetro (Hanna, pH 21) foi usado para o controle dessa variável.

O reator descrito anteriormente foi conectado ao ozonizador projetado e construído no Laboratório de Engenharia Química do Campus Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João del-Rei. Este permite a regulação da porcentagem de potência, que é dire-

tamente proporcional à energia fornecida ao sistema (em que o máximo corresponde a 220,0 W), e vazão volumétrica de ar, que foi mantida em 6 L.min<sup>-1</sup> durante o experimento, por meio da conexão do reator com um compressor de ar trabalhando à pressão de 1,5 kg.cm<sup>-2</sup>. Seu princípio de geração de ozônio baseia-se no método de descarga elétrica por efeito corona.

Então, duas amostras de 10 mL foram coletadas e o processo de ozonização foi iniciado, tomando-se uso das soluções ácido e base citadas anteriormente para manter o pH constante. Após o tempo de ozonização determinado pelo planejamento experimental, o processo foi interrompido e duas amostras de 10 mL foram coletadas.

### Caracterização dos parâmetros e otimização

A caracterização da água tratada foi realizada pelo método de DQO, em que 0,04 g de sulfato de mercúrio (98%), 2,5 mL de sulfato ácido de prata (98%), 0,5 mL de dicromato de potássio (100%) (1 mol.L<sup>-1</sup>), 0,3 mL de

água destilada e 2,0 mL de amostra de água ácida foram adicionados a um tubo hermeticamente fechado. A solução formada foi agitada e levada à digestão em um termorreator de DQO (Solar, SL 25/16) a 150°C durante

2 horas. Então, os tubos foram deixados à temperatura ambiente para serem resfriados. Por fim, a absorvância das amostras foi medida no espectrofotômetro (Micronal, AJAX-1600), em comprimento de onda igual a 620 nm. Para quantificar a DQO, uma curva padrão de bifitalato de potássio ( $1.440 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a 620 nm foi desenvolvida pelo método do refluxo fechado para o espectrofotômetro em uso. A Equação 1 mostra essa correlação.

$$DQO = \left( \frac{ABS + 0,0155}{0,0003} \right) \quad (1)$$

Em que:

DQO = demanda química de oxigênio;

ABS = absorvância no respectivo comprimento de onda.

O custo para o tratamento foi calculado com base na estimativa do valor energético da produção de ozônio pelo efeito corona. Os custos de filtração e neutralização foram desconsiderados por serem muito menores do que os energéticos. A base para o cálculo foi: vazão de  $3.000 \text{ L.h}^{-1}$  de efluente e custo de energia elétrica de  $\text{R\$ } 0,51.\text{kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . A Equação 2 apresenta essa relação.

$$C = \frac{48000x_2}{6,022 \times 10^{23} V} \quad (2)$$

Em que:

C = custo;

$x_2$  = potência;

V = vazão do equipamento.

**Tabela 1 – Planejamento experimental feito pelo Minitab usando a metodologia de superfície de resposta, com valores codificados apresentados em parênteses e resultados experimentais para redução de demanda química de oxigênio e custo.**

Experimento	pH	Potência (W)	Tempo (minutos)	Redução de demanda química de oxigênio (%)	Custo ( $\text{R\$}.\text{kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )
1	3,0 (-1)	88 (-1)	30 (-1)	27,39	67,32
2	9,0 (+1)	88 (-1)	30 (-1)	52,04	67,32
3	3,0 (-1)	176 (+1)	30 (-1)	23,60	134,64
4	9,0 (+1)	176 (+1)	30 (-1)	24,55	134,64
5	3,0 (-1)	88 (-1)	60 (+1)	22,65	134,64
6	9,0 (+1)	88 (-1)	60 (+1)	36,87	134,64
7	3,0 (-1)	176 (+1)	60 (+1)	33,08	269,28
8	9,0 (+1)	176 (+1)	60 (+1)	34,98	269,28
9	1,0 (-1,68)	132 (0)	45 (0)	35,92	151,47
10	11,0 (+1,68)	132 (0)	45 (0)	38,77	151,47
11	6,0 (0)	66 (-1)	45 (0)	33,08	75,735
12	6,0 (0)	220 (+1,68)	45 (0)	35,92	252,45
13	6,0 (0)	132 (0)	20 (-1,68)	28,34	67,32
14	6,0 (0)	132 (0)	70 (+1,68)	28,34	235,62
15	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	57,73	151,47
16	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	55,83	151,47
17	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	50,14	151,47
18	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	45,40	151,47
19	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	43,51	151,47
20	6,0 (0)	132 (0)	45 (0)	50,14	151,47

Coef: coeficiente na equação; SE Coef: coeficiente do parâmetro; T, P, S: parâmetros estatísticos; R-Sq: coeficiente de determinação; r-Sq(pred): coeficiente de determinação para predição; R-Sq(adj): coeficiente de determinação ajustado.

Os resultados obtidos foram então tratados de acordo com a MSR e com o PCC por meio do software de estatística Minitab. O método de otimização *normal boundary inter-*

*section* (NBI — interseção normal da fronteira), proposto por Das e Dennis (1998), foi utilizado com o *software* Excel para determinar os pontos ótimos dos modelos gerados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados em termos de redução de DQO e custo para cada experimento estão detalhados na Tabela 1.

### Construção dos modelos

Por meio do *software* Minitab e dos fundamentos explanados por Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009), os coeficientes relativos às variáveis analisadas para redução de DQO e custo do tratamento foram determinados pela MSR e análise de variância (ANOVA) e são mostrados na Figura 1 (os valores significativos foram destacados).

Os valores de p para os modelos estão abaixo do valor crítico (0,05) e para a falta de ajuste, acima desse índice, mostrando a validade dos dados conforme parâmetros estatísticos apresentados para a ANOVA e usados por diferentes pesquisadores (LI; SARMA; ZHANG, 2011; OMAR & AMIN, 2011; RASTEGAR *et al.*, 2011).

Na redução de DQO, o pH apresentou significância linear (coeficiente 3,4040). O valor desse coeficiente, por ser maior que zero, indica que à medida que o pH se desloca para valores codificados positivos (maior pH, solução básica), maior a redução de DQO segundo o modelo. Conforme mostrado por Masten e Davis (1994), o radical hidroxila é gerado pelo ozônio em meios básicos e responsável pela oxidação. Como pos-

sui maior potencial de oxidação, espera-se que a redução de DQO aumente, conforme apontado pelo modelo. Em compostos com ligações pi entre carbonos e átomos eletrofílicos, o ataque pelo ozônio molecular é favoravelmente atribuído por ser mais simples. Porém, o ataque eletrofílico pelos íons hidroxila não é seletivo, sendo cem vezes mais rápido e potente do que agentes oxidantes tradicionais (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003; MASTEN & DAVIES, 1994).

Tempo e potência não foram linearmente significativos no modelo de redução de DQO, pois as faixas de trabalho dessas variáveis não foram amplas o suficiente para estabelecer tal relação. Lopes (2015) também encontrou tal resultado ao trabalhar com o mesmo ozonizador. Concomitantemente, as relações quadráticas de tempo e potência foram significativas. Portanto, conforme Montgomery (2006), todas as relações foram mantidas para o modelo, que está representado na Equação 3, com  $R^2 = 0,765$ . Erros aceitáveis são esperados entre os resultados do modelo e dos experimentos.

Coeficientes de regressão para o custo					Coeficientes de regressão estimados para a redução de DQO				
Term	Coef	SE Coef	T	P	Term	Coef	SE Coef	T	P
Constante	151,614	1,1404	132,948	0,000	Constant	50,4732	2,162	23,349	0,000
pH	0,000	0,7566	0,000	1,000	pH	3,4040	1,434	2,373	0,039
Potência	51,338	0,7566	67,851	0,000	Potência	-1,3156	1,434	-0,917	0,381
Tempo	50,302	0,7566	66,482	0,000	Tempo	-0,0000	1,434	-0,000	1,000
pH*pH	-0,942	0,7366	-1,279	0,230	pH*pH	-4,7342	1,396	-3,391	0,007
Potência*potência	3,521	0,7366	4,780	0,001	Potência*potência	-5,7395	1,396	-4,111	0,002
Tempo*tempo	-0,942	0,7366	-1,279	0,230	Tempo*tempo	-7,9178	1,396	-5,671	0,000
pH*potência	0,000	0,9886	0,000	1,000	pH*potência	-4,5024	1,874	-2,403	0,037
pH*tempo	-0,000	0,9886	-0,000	1,000	pH*tempo	-1,1848	1,874	-0,632	0,541
Potência*tempo	16,830	0,9886	17,024	0,000	Potência*tempo	4,9763	1,874	2,656	0,024
S = 2,79614	PRESS = 590,763				S = 5,30011	PRESS = 1200,46			
R-Sq = 99,89%	R-Sq(pred) = 99,19%	R-Sq(adj) = 99,80%			R-Sq = 87,65%	R-Sq(pred) = 47,23%	R-Sq(adj) = 76,54%		

Figura 1 – Relatório obtido pelo *software* Minitab com os coeficientes de regressão e seus respectivos valores de p para a redução de demanda química de oxigênio e para o custo conforme a metodologia de superfície de resposta.

$$Y_1 = 50,4732 + 3,4040x_1 - 1,3156x_2 - 4,7342x_1^2 - 5,7395x_2^2 - 7,9178x_3^2 - 4,5024x_1x_2 - 1,1848x_1x_3 + 4,9763x_2x_3 \quad (3)$$

Em que:

$Y_1$  = redução da demanda química de oxigênio;

$x_1$  = pH;

$x_2$  = % de potência;

$x_3$  = tempo.

No custo, todas as relações do pH não foram significativas, ao contrário de potência e tempo, conforme esperado, uma vez que o custo foi estimado pela Equação 2, que não leva em conta os gastos com o controle de pH. Os coeficientes gerados são positivos para todos os parâmetros significativos, indicando que qualquer aumento de potência ou tempo eleva o custo total do processo. O modelo é mostrado na Equação 4, com  $R^2 = 0,998$ . Erros insignificantes são esperados entre modelo e experimento.

## Otimização

O método de otimização NBI, proposto por Das e Dennis (1998), foi utilizado com o *software* Excel para determinar os pontos ótimos dos modelos gerados. Esse método criou uma curva que relaciona pontos ótimos dos dois modelos

$$Y_2 = 151,614 + 51,338x_2 + 50,302x_3 + 3,521x_2^2 + 16,830x_2x_3 \quad (4)$$

Em que:

$Y_2$  = custo;

$x_2$  = % de potência;

$x_3$  = tempo.

As superfícies de resposta foram geradas pelo Minitab e são mostradas na Figura 2.

Pela análise da Figura 2, é possível notar a estreita relação da redução de DQO com o pH e do custo com o tempo e a potência. Essas relações são fundamentadas conforme a discussão apresentada anteriormente e vão de encontro aos resultados já obtidos por outros pesquisadores sob as mesmas condições (LOPES, 2015; MONTGOMERY, 2006; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003; MASTEN & DAVIES, 1994).

analisados, também chamada de fronteira de Pareto. A partir dessa curva, um ponto ótimo foi selecionado para teste. A Figura 3 apresenta a seção da fronteira de Pareto para os dois modelos que contêm o ponto ótimo selecionado.

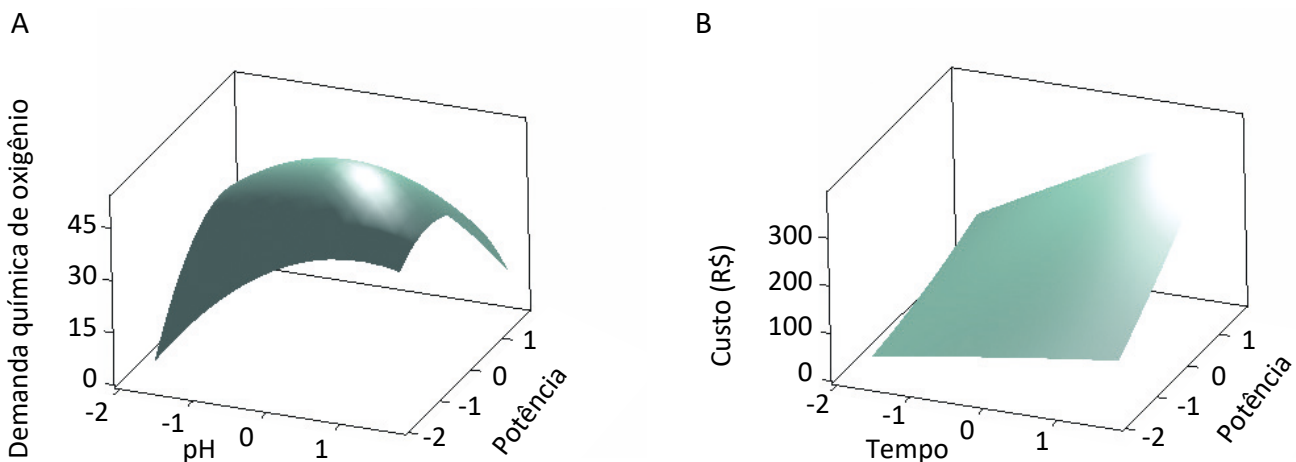


Figura 2 – Superfícies de resposta obtidas pelo Minitab mostrando o efeito (A) da potência do ozonizador e do pH do efluente sobre a redução de demanda química de oxigênio; (B) da potência do ozonizador e do tempo de reação sobre o custo.

Entre as condições ótimas, aquela com redução de DQO de 51,1% e custo de R\$ 151,5.kW<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> foi selecionada para teste. Esse ponto corresponde às condições

experimentais de pH, potência e tempo iguais a 7,0 (0,35); 61,5% (-0,001) e 45 minutos (0,001), respectivamente, com valores codificados entre parênteses.

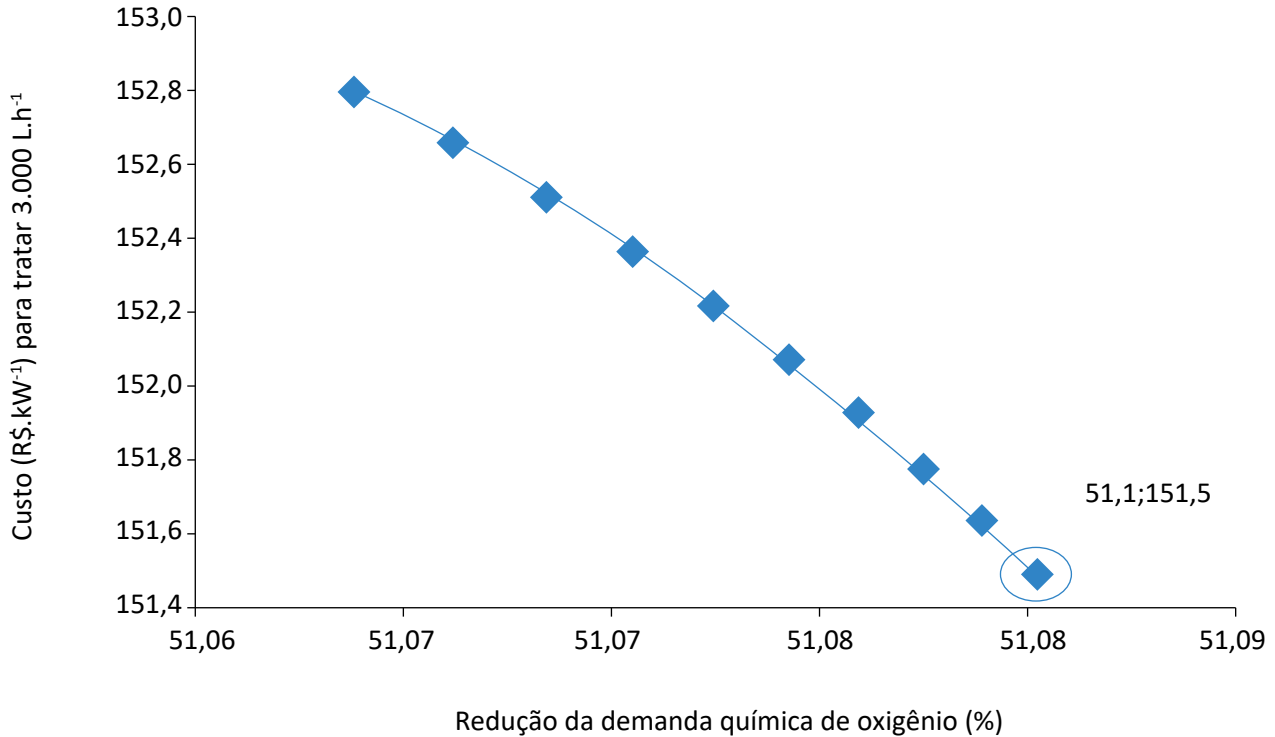
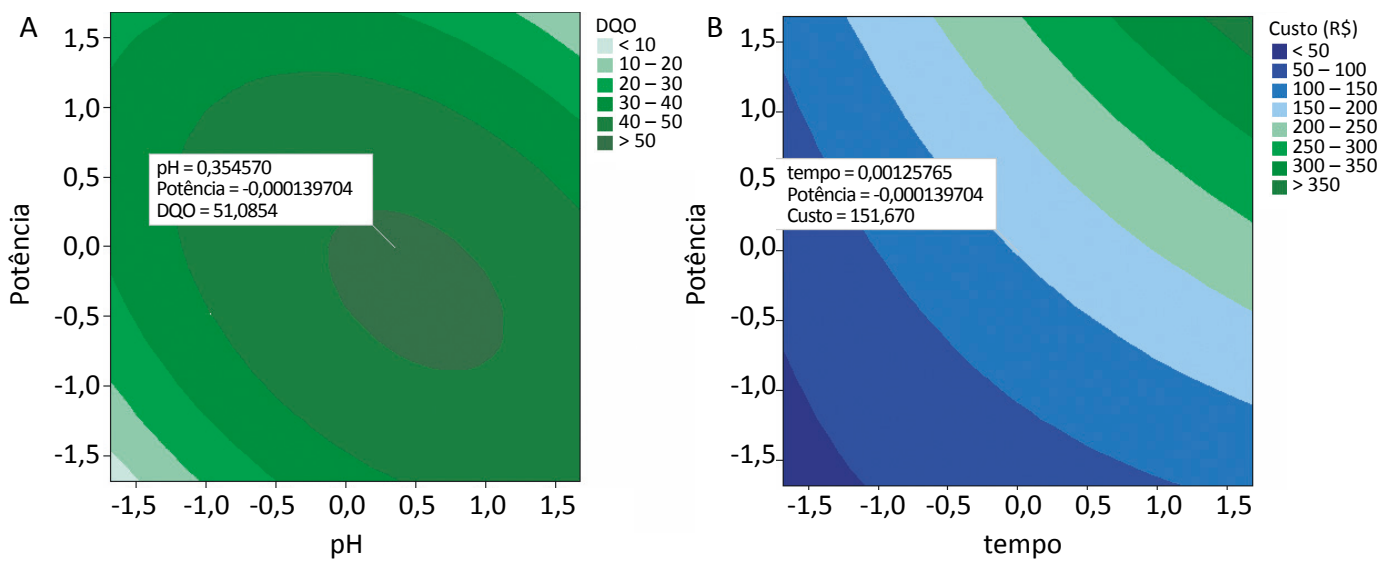


Figura 3 – Seção da fronteira de Pareto e melhor condição para menor custo e maior redução de demanda química de oxigênio.



DQO: demanda química de oxigênio.

Figura 4 – Gráfico da curva de contorno gerado pelo software Minitab com o ponto ótimo dentro das regiões de análise para (A) redução de demanda química de oxigênio e (B) custo.

O ponto com as condições ótimas pode ser melhor verificado quando plotado sobre curvas de contorno. A Figura 4 mostra essa representação.

Na Figura 4, observa-se que apesar da redução de DQO estar dentro de sua curva de ótimo, o preço não está. Mostrando que, além da dependência com as três variáveis selecionadas para modelar o problema (pH,

tempo e potência), as duas variáveis dependentes (redução de DQO e custo) são subordinadas entre si.

Finalmente, a condição ótima selecionada foi testada experimentalmente e o resultado obtido foi a redução de 51,0% de DQO (0,17% de erro ante o modelo) e custo de R\$ 151,67.kW<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (sem erro ante o modelo). Mostrando, assim, a validade do modelo representado pelas Equações 3 e 4.

## CONCLUSÕES

O Projeto e Análise de Experimentos (DOE) por meio do PCC e da MSR aplicados a um procedimento experimental possibilitou encontrar um modelo de redução de DQO e custo no tratamento da água ácida proveniente da borra oleosa do petróleo. Então, a otimização multiobjetiva de NBI foi utilizada em ambos os modelos. Destacando-se que o metamodelo obtido contempla duas respostas de difícil otimização simultânea por métodos empíricos.

Nas condições estudadas, foi possível observar que valores de pH básicos favorecem mais a degradação do que valores ácidos de pH, uma vez que aumentam o potencial de oxidação por favorecerem a geração de íons hidroxila, confirmando estudos prévios sobre o tema. A potência e o tempo tiveram efeitos significantes sobre o custo, conforme já era esperado, uma vez que a análise desse parâmetro se reduziu ao processo de geração do ozônio.

O modelo gerado foi testado e validado no ponto ótimo testado, apresentando erros pequenos. Dessa forma, esses modelos (Equações 3 e 4) são uma contribuição direta do presente trabalho para futuras pesquisas e para a indústria de tratamento de efluentes. Porém, alguns parâmetros estatisticamente não significativos foram acrescentados ao modelo de redução de DQO, a saber, tempo e potência. Acredita-se que as faixas de trabalho dessas variáveis influenciaram a análise de variância. Portanto, sugere-se que faixas de tempo e potência mais amplas sejam futuramente avaliadas nos métodos do presente trabalho. De forma a complementar os resultados aqui apresentados, trabalhos futuros podem ser realizados com o objetivo de estudar a cinética da decomposição exposta e determinar um modelo cinético com as variáveis propostas.

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; PINTO, M.S.; COSTA, A.R.; SILVA, T.A. Postharvest quality of ozonized “nanição” cv. Bananas. *Revista Ciência Agronômica*, v. 44, n. 1, p. 107-114, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902013000100014>
- ANNUAL GENERAL MEETING OF BIOMINET, 8., 1991, Calgary. *Proceedings...* Calgary, 1991.
- ARAÚJO, M.A.S. *Rerrefino de óleos usados*. Rio de Janeiro: Conpet, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10004: Resíduos Sólidos: Classificação*. São Paulo: ABNT, 2004.
- ATAGANA, H.I. Biological degradation of crude oil refinery sludge with commercial surfactant and sewage sludge by co-composting. *Soil & Sediment Contamination*, v. 24, n. 5, p. 494-513, 2015. DOI: 10.1080/15320383.2015.985375
- BERNARDO, L.; DANTAS, A. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. v.1.
- CERQUEIRA, V.S.; PERALBA, M.C.R.; CAMARGO, F.A.O.; BENTO, F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 95, n. 2, p. 338-345, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015>



COELHO, C.C.S.; FREITAS-SILVA, O.; ALCÂNTARA, I.; SILVA, J.P.L.; CABRA, L.M.C. Ozônio em morangos minimamente processados, uma alternativa ao uso do cloro na segurança de alimentos. *Vigilância Sanitária em Debate*, v. 3, n. 1, p. 61-66, 2015a. DOI: 10.3395/2317-269x.00437

COELHO, C.C.S.; FREITAS-SILVA, O.; CAMPOS, R.S.; BEZERRA, V.S.; CABRAL, L.M.C. Ozonização como tecnologia pós-colheita na conservação de frutas e hortaliças: uma revisão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v. 19, n. 4, p. 369-375, 2015b. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n4p369-375>

COMPANHIA ESPÍRITO SANTENSE DE SANEAMENTO (CESAN). *Tratamento de água*. Belo Horizonte: Cesan, 2011.

CREMASCO, M.A.; MOCHI, V.T. Reaction of dissolved ozone in hydrogen peroxide produced during ozonization of an alkaline medium in a bubble column. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 36, n. 1, p. 1-85, 2014. <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i1.11834>

DAS, I.; DENNIS, J. Normal-boundary intersection: a new method for generating the pareto surface in nonlinear multicriteria optimization problems. *SIAM Journal on Optimization*, v. 8, n. 3, p. 631-657, 1998.

DRINAN, J. *Water and wastewater treatment: a guide for the nonengineering professional*. Nova York: CRC Press, 2001.

EGAZAR'YANTS, S.V.; VINOKUROV, V.A.; VUTOLKINA, A.V.; TALANOVA, M.Y.; FROLOV, V.I.; KARAKHANOV, E.A. Oil sludge treatment processes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 51, n. 5, p. 506-515, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0632-7>

GRAGOURI, B.; KARRAY, F.; MHIRI, N.; ALOUI, F.; SAYADI, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by bacterial consortium isolated from an industrial wastewater treatment plant. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 89, n. 7, p. 978-987, 2014. <https://doi.org/10.1002/jctb.4188>

GUOLIN, J.; TINGTING, C.; MINGMING, L. Studying oily sludge treatment by thermos chemistry. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 1, p. S457-S460, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.06.007>

HASSEMER, M.E.N. *Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

HU, G.; LI, J.; HOU, H. A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, n. 1, p. 832-840, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.028>

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, n. 1, p. 470-490, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>

HUANG, C.; SHI, Y.; GAMAL EL-DIN, M.; LIU, Y. Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using ozonation combined with integrated fixed-film activated sludge (IFAS). *Water Research*, v. 85, n. 1, p. 167-176, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.019>

JIN, Y.; ZHENG, X.; CHI, Y.; NI, M. Experimental study and assessment of different measurement methods of water in oil sludge. *Drying Technology*, v. 32, n. 3, p. 251-257, 2014. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.811251>

LI, C.; CHAMPAGNE, P.; ANDERSON, B.C. Enhanced biogas production from anaerobic co-digestion of municipal wastewater treatment sludge and fat, oil and grease (FOG) by modified two-stage thermophilic digester system with selected thermos-chemical pre-treatment. *Renewable Energy*, v. 83, n. 1, p. 474-482, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.04.055>

LI, H.; SARMA, P.; ZHANG, D. A comparative study of the probabilistic-collocation and experimental-design methods for petroleum-reservoir uncertainty quantification. *Society of Petroleum Engineers*, 16, 2011. <https://doi.org/10.2118/140738-PA>

LOPES, M.C. *Análise e calibração de um ozonizador*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2015.

LU, Y.; SONG, S.; WANG, R.; LIU, Z.; MENG, J.; SWEETMAN, A.J.; JENKINS, A.; FERRIER, R.C.; LI, H.; LUO, W.; WANG, T. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. *Environmental International*, v. 77, n. 1, p. 5-15, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.010>

MANSUR, A. A.; ADETUTU, E.M.; KADALI, K.K.; MORRISON, P.D.; NURULITA, Y.; BALL, A.S. Assessing the hydrocarbon degrading potential of indigenous bacteria isolated from crude oil tank bottom sludge and hydrocarbon-contaminated soil of Azzawiya oil refinery, Libya. *Environmental Science & Pollution Research*, v. 21, n. 18, p. 10725-10735, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3018-1>

MASTEN, S.J.; DAVIES, S.H.R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in waste water. *Environmental Science & Technology*, v. 28, n. 4, p. 180-185, 1994. DOI: 10.1021/es00053a001

MINAI-TEHRANI, D.; ROHANIFAR, P.; AZAMI, S. Assessment of bioremediation of aliphatic, aromatic, resin, and asphaltene fractions of oil-sludge-contaminated soil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, v. 12, n. 4, p. 1253-1260, 2015. DOI: 10.1007/s13762-014-0720-y

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. Wiley: Hoboken, 2006.

MOREIRA, I.T.A.; OLIVEIRA, O.M.C.; TRIGUIS, J.A.; QUEIROZ, A.F.S.; BARBOSA, R.M.; ANJOS, J.A.S.A.; REYES, C.Y.; SILVA, C.S.; TRINDADE, M.C.L.F.; RIOS, M.C. Evaluation of the effects of metals on biodegradation of total petroleum hydrocarbons. *Microchemical Journal*, v. 110, n. 1, p. 215-220, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.020>

MUÑOZ, J.F.; ORTA, M.T. Efecto del ozono en la remoción de materia orgánica disuelta de un efluente secundario. *Revista EIA*, v. 1, n. 18, p. 171-178, 2012.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. 3. ed. Hoboken: Wiley, 2009.

NUVOLARI, A. *Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

OMAR, W.; AMIN, N. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. *Biomass & Bioenergy*, v. 35, n. 3, p. 1329-1338, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.049>

OMM-E-HANY; SHAH, D.; HASAN, S.A.; ALAMGIR, A. Biodegradation of crude petroleum oil by indigenous and isolated bacterial strains. *American-Eurasian Journal of Agriculture & Environmental Science*, v. 15, n. 9, p. 1827-1834, 2015. DOI: 10.5829/idosi.aejaes.2015.15.9.12747

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K.Y.-H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator in the urban water cycle. *Environmental International*, v. 71, n. 1, p. 46-62, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>

PÉCORA, M.M.C. *Degradação fotoquímica e eletroquímica da fração aromática do resíduo de óleo lubrificante*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.

PRAKASH, V.; SAXENA, S.; SHARMA, A.; SINGH, S.; SINGH, S.K. Treatment of oil sludge contamination by composting. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, v. 6, n. 3, p. 284-290, 2015. DOI: 10.4172/2155-6199.1000284

QUADROS, P.D.; CERQUEIRA, V.S.; CAZAROLLI, J.C.; PERALBA, M.C.; CAMARGO, F.A.O.; GIONGO, A.; BENTO, F.M. Oily sludge stimulates microbial activity and changes microbial structure in a landfarming soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 115, n. 1, p. 90-101, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.018>

- RADFARNIA, H.; KHULBE, C.; LITTLE, E. Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials. *Fuel*, v. 159, n. 1, p. 653-658, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.094>
- RASTEGAR, S.; MOUSAVI, M.; SHOJAOSADATI, S.A.; SHEIBANI, S. Optimization of petroleum refinery effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 197, p. 26-32, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.09.052
- RIENZO, M.D.; URDANETA, I.; DORTA, B. Biosurfactant production in aerobic and anaerobic conditions by different species of the genus *Pseudomonas*. *Journal of Life Science*, v. 8, n. 3, p. 201-210, 2014.
- SANTOS, P.K.; FERNANDES, K.C.; FARIA, L.A. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.
- SANTOS, R.R.; FARONI, L.R.D.; CECON, P.R.; FERREIRA, A.P.S.; PEREIRA, O.L. Ozone as fungicide in rice grains. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v. 20, n. 3, p. 230-235, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n3p230-235>
- SHAHI, A.; AYDIN, S.; INCE, B. K.; INCE, O. The effects of white-rot fungi *Trametes versicolor* and *Bjerkandera adusta* on microbial community structure and functional genes during the bioaugmentation process following biostimulation practice of petroleum contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 114, n. 1, p. 67-74, 2016. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.05.021
- SHIE, J.L.; CHANG, C.Y.; LIN, J.-P.; WU, C.-H.; LEE, D.-J. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 75, n. 6, p. 443-450, 2000. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200006\)75:6%3C443::AID-JCTB228%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200006)75:6%3C443::AID-JCTB228%3E3.0.CO;2-B)
- SILVA, A.B.L. *Investigação geoambiental de uma área contaminada por resíduos industriais*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- SILVA, R.C.F.S.; ALMEIDA, D.G.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A. Application of biosurfactants in the petroleum industry and the remediation of oil spills. *International Journal of Molecular Science*, v. 15, n. 7, p. 12523-12542, 2014. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fijms150712523>
- SOUZA, T.S.; HENCKLEIN, F.A.; ANGELIS, D.F.; FONTANETTI, C.S. Clastogenicity of landfarming soil treated with sugar cane vinasse. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, n. 2, p. 1627-1636, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2656-3>
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; AL-NADHERI, W.M.; JEDARAJAN, D.; SAHU, J.N.; MUBARAK, N.M.; NIZAMUDDIN, S. Utilization of palm oil sludge through pyrolysis for bio-oil and bio-char production. *Bioresources Technology*, v. 178, n. 1, p. 65-69, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.068>
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. Processing and treatment of sludges. In: METACALF & EDDY (Orgs.). *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. ed. Nova York: McGraw-Hill, 2003.
- VIANA, F.F.; DANTAS, T.N.C.; ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS NETO, A.A.; SILVA, M.S. Aged oil sludge solubilization using new microemulsion systems: design of experiments. *Journal of Molecular Liquids*, v. 210, n. 1, p. 44-50, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.042>
- ZHU, L.L.; QIU, L.P.; ZHANG, L.X.; ZHANG, S.B. Challenge and development of sludge treatment and disposal in China. *Applied Mechanics & Materials*, v. 675-677, n. 1, p. 665-668, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.665>