



**PEROXI-ELETROOXIDAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA ÁGUAS RESIDUAIS DA
INDÚSTRIA EXTRATORA DE ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA**

Luis Felipe do Nascimento Pinheiro

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção
do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).*

Orientado por:

Prof. Ramiro José Espinheira Martins

Prof. Fábio Orssatto

Bragança

2022

**PEROXI-ELETROOXIDAÇÃO COMO TRATAMENTO PARA ÁGUAS RESIDUAIS DA
INDÚSTRIA EXTRATORA DE ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA**

Luis Felipe do Nascimento Pinheiro

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção
do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).*

Orientado por:

Prof. Ramiro José Espinheira Martins

Prof. Fábio Orssatto

Bragança

2022

Agradecimentos

À Deus em sua infinita sensatez e bondade, que proporcionou tantas oportunidades de vivenciar experiências de aprendizado.

Aos Prof. Ramiro José Espinheiro Martins e Prof. Fábio Orsatto por toda a sabedoria e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu Pai, Mãe e Irmã que sempre me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos de minha vida sempre sendo meu suporte.

Aos meus amigos da UTFPR-MD, em especial à Helen, Renata, Evelyn, Alexandre e tantos outros que sempre estiveram juntos nesta caminhada.

Aos amigos de Portugal que proporcionaram sempre as melhores experiências cotidianas, compartilhando vivências. Em especial à Maria Carolina que sempre esteve presente e apoiando nos momentos mais complexos.

À Thaís, Letícia, Marlei e Maria João, pelos dias de vivência e compartilhamento de experiências começando no ambiente de trabalho e levando para a vida.

A todos os meus familiares, amigos e professores que diretamente ou indiretamente me auxiliaram no desenvolvimento pessoal e profissional.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Instituto Politécnico de Bragança por proporcionar a oportunidade de aprimorar os conhecimentos adquiridos junto aos Professores e Servidores.

Meu muito obrigado a todos!

*“Sempre fui um sonhador,
E é isso que me mantém vivo”
Racionais MC’s*

Resumo

A água residual da indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona (IEOBA) é considerada como uma das mais tóxicas e complexas de se tratar. Entre as principais características de referir, a alta concentração de matéria orgânica não biodegradável e compostos fenólicos (CFen) que são inibidores de atividade microbiana, impossibilitando tratamento biológico sem a sua prévia remoção. Para superar as complexidades, técnicas de tratamento eficientes de remoção de CFen e matéria orgânica pouco biodegradáveis devem ser desenvolvidas. Os Processo Oxidativos Avançados (POA) são métodos de tratamento que estão sendo amplamente estudados para degradar matéria orgânica através do uso de agentes oxidantes, corrente elétrica e/ou catalisadores. A peroxi-eletrooxidação (PEO) é um dos métodos da POA que combina o radical hidroxila fornecido pelo peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a corrente elétrica e a eletrogeração aniônica de coagulante com potencial de remoção de matéria orgânica pouco biodegradável. Os eletrodos aniônicos de alumínio e ferro em conjunto com o cátodo de grafite foram estudados para a remoção de CFen e Carência Química de Oxigênio (CQO). Ao aplicar PEO na água residual da IEOBA, através da metodologia de superfície de resposta (RSM) e o desenho experimental de *Box-Behnken Design* (BBD) avaliando a concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2], densidade de corrente e tempo de reação com pH 3, comparando o sistema de alumínio grafite com o sistema ferro grafite, obteve-se a remoção de 89% e 88% de CFen além de 30% e 29% de CQO respectivamente, como maiores remoções atingidas pelos limites estudados. A concentração de peróxido de hidrogênio é o fator que mais influência na remoção de CFen acontecendo no início da reação. Já para a remoção de CQO, a eficiência de remoção está ligada ao tempo de reação e a densidade de corrente. Na configuração de peroxi-eletrooxidação em estudo, o peróxido de hidrogênio foi consumido logo no início (em até 15 minutos) e após o consumo, prevaleceu reações de eletrocoagulação com o ânodo de sacrifício eletrogerando coagulante. A peroxi-eletrooxidação demonstrou potencial para a remoção de CFen em pouco tempo de reação, porém a remoção de CQO não foi eficiente nas mesmas condições.

Palavras-chave: Eletrocoagulação; Oxidação avançada; Peroxi-eletrooxidação; POA; RSM-BBD.

Abstract

The wastewater of the olive pomace oil extracting industry (IEOBA) was considered one of the most toxic and complex to treat. Among the main characteristics are the high concentration of non-biodegradable organic matter and phenolic compounds (CFen) that are inhibitors of microbial activity, making biological treatment impossible without its previous removal. To overcome the complexities, efficient treatment techniques should be developed to remove CFen and unbiodegradable organic matter. The advanced oxidation process (AOP) is a treatment method that is being widely studied to degrade organic matter through the use of oxidizing agents, electric current and/or catalysts. Peroxi-electrooxidation (PEO) is one of the methods of AOP that combining hydroxyl radical provided by hydrogen peroxide as an oxidizing agent, electric current and anionic coagulant electrogeneration. The aluminum and iron anionic electrodes together with the graphite cathode electrode were studied for the removal of CFen and COD. By applying PEO to IEOBA residual water, through the response surface methodology (RSM) and the experimental design of *Box-Behnken Design* (BBD) evaluating the concentration of hydrogen peroxide [H₂O₂], current density and reaction time with pH 3, comparing the graphite aluminum system with the graphite iron system, the removal of 89% and 88% of CFen in addition to 30% and 29% of COD, respectively, is obtained, as higher removals reached by the studied limits. [H₂O₂] is the main factor influencing CFen removal happening at the beginning of the reaction. For COD removal, removal efficiency was linked to the reaction time and the current density. In the peroxy-electrooxidation configuration under study, hydrogen peroxide was consumed early on (within 15 minutes) and after the hydrogen peroxide consumption, the electrocoagulation reactions were prevailed with the coagulating electrogenerating sacrificial anode. Peroxy-electrooxidation demonstrated potential for CFen removal in a short reaction time, but COD removal was not efficient under the same conditions.

Keywords: Advanced oxidation; AOP; Electrocoagulation; Peroxi-electrooxidation; RSM-BBD.

Índice

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DA TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIACÕES	XI
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO GERAL	14
2.1 Objetivos específicos:	14
3 ESTADO DA ARTE.....	15
3.1 Indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona	15
3.2 Sistemas de tratamento de águas residuais	17
3.3 Processos de oxidação avançados.....	19
3.3.1 <i>Fenton</i>	20
3.3.2 <i>Eletrocoagulação</i>	21
3.3.3 <i>Oxidação eletroquímica</i>	22
3.3.4 <i>Peroxi-eletrooxidação</i>	24
4 METODOLOGIA	27
4.1 Caracterização da Água Residual	27
4.2 Desenvolvimento Experimental.....	28
4.3 Testes Preliminares	29
4.4 Planejamento experimental e análise estatística	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização da Água Residual	34
5.2 Peroxi-eletrooxidação: alumínio e grafite.....	35
5.3 Peroxi-eletrooxidação: ferro e grafite	40
5.4 Caracterização da água residual tratada.....	45
6 CONCLUSÕES.....	49
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de extração de azeite de oliva e de óleo de bagaço de azeitona.....	15
Figura 2: Layout experimental.	28
Figura 3: Gráficos de contorno e superfície de remoção de CQO para PEO com alumínio e grafite.	36
Figura 4: Gráficos de contorno e superfície da remoção de compostos fenólicos PEO com alumínio e grafite.....	37
Figura 5: Gráfico de contorno e de superfície da remoção de CQO para PEO com ferro e grafite.....	42
Figura 6: Gráfico de contorno e superfície da remoção de compostos fenólicos para PEO com ferro e grafite.	43
Figura 7: Amostras de água residual pós tratamento com PEO com alumínio, antes do tratamento e PEO com ferro.	47

LISTA DA TABELAS

Tabela 1 - Caracterização água residual IEOBA.....	16
Tabela 2: Testes preliminares e remoção percentual com eletrodos de grafite e alumínio.	30
Tabela 3: Testes preliminares e remoção percentual com eletrodos de grafite e ferro. .	30
Tabela 4: Desenho experimental BBD1 - Alumínio/Grafite	32
Tabela 5: Desenho experimental BBD2 - Ferro/Grafite.....	32
Tabela 6: Caracterização água residual IEOBA em estudo.....	34
Tabela 7: Remoção de compostos fenólicos e CQO, com PEO com alumínio e grafite	35
Tabela 8: Estatística RSM - Alumínio/Grafite	38
Tabela 9: Análise de variância para alumínio/grafite.....	39
Tabela 10: Remoção de compostos fenólicos e CQO, com PEO usando ferro e grafite.	40
Tabela 11: Estatística RSM - Ferro/Grafite	44
Tabela 12: Análise de variância ferro/grafite	44
Tabela 13: Caracterização após tratamento por PEO.	46

LISTA DE ABREVIACES

BBD	Box-Behnken Design
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CFen	Compostos fenólicos
CQO	Carência Química de Oxigênio
FO	First Order – Primeira ordem
H ₂ O ₂	Concentração de peróxido de hidrogênio
IC	Inorganic carbon - Carbono inorgânico
IEOBA	Indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona
PEO	Peroxi-eletrooxidação
POA	Processo de oxidação avançado
PQ	Pure Quadratic – Quadrático puro
RSM	Response surface methodology - Metodologia de superfície de resposta
TC	Total carbon - Carbono total
TN	Total nitrogen - Azoto total
TOC	Total organic carbon - Carbono orgânico total
TWI	Two-way interaction – Interação de duas vias
VLE	Valores limites de emissão

1 INTRODUÇÃO

A industrialização faz parte da construção da sociedade moderna, estando atrelada à economia e ao desenvolvimento. A indústria proporciona empregos, desenvolvimento tecnológico, materiais, equipamentos e alimentos processados, ou seja, está implantada na sociedade moderna, principalmente em países com maiores índices de desenvolvimento econômico.

Por ser um processo de transformação de matéria prima em um produto ou mais produtos à nível de produção industrial, haverá impactos ambientais atrelados à sua produção. A região do Mar Mediterrâneo, grande produtora de azeite de oliva, é responsável por 98% das oliveiras do mundo e conseqüentemente há grande produção de água residual oriunda desta produção. (Domingues et al., 2022; Zahi et al., 2022; Martínez-Gallardo et al., 2021)

Portugal por sua vez, é o quarto maior produtor da União Europeia (EU), produzindo 2,29 milhões de hectolitros de azeite na safra 2021/2022, movimentando 483,14 milhões de euros em 2019 (INE, 2022). Porém com a grande produção de azeite de oliva, também há geração proporcional de bagaço de azeitona que são encaminhados para a indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona (IEOBA).

Após a extração óleo da IEOBA, há a geração de água residual que possui grande potencial poluidor sendo um dos mais tóxicos do mundo (Esfandyari et al., 2015). Segundo Chiavola (2010), a cada tonelada de azeitona esmagada destinada à produção de azeite, são gerados 0,8 toneladas de água residual com altas cargas de contaminantes, principalmente orgânicos, entre eles os compostos fenólicos (CFen), matéria orgânica com baixa biodegradabilidade e nutrientes.

Em outro estudo, Zahi, (2022) concluiu que a cada 1m³ de água residual gerada na IEOBA corresponde à 200 m³ de água residual de origem doméstica, sendo bem elucidativo do seu potencial poluidor. Águas residuais com características similares são considerados complexos para o sistema de tratamento de águas residuais comuns, havendo a necessidade de incorporação de sistemas avançados de tratamento.

Sendo assim faz-se necessário a aplicação de novas técnicas de tratamento, para redução da carga de poluentes e se adequar aos limites estabelecidos pelas autoridades, desenvolvendo e aplicando tecnologias para integrar o sistema de tratamento de águas

residuais e minimizar os impactos ambientais negativos oriundos da industrialização, em especial da Indústria Extratora de Óleo de Bagaço de Azeitona e seu grande potencial poluidor.

Entre as alternativas que estão sendo aplicadas para integrar o sistema de tratamento de águas residuais estão os processos oxidativos avançados (POA) (Martins et al., 2022). Ren et al. (2022) define que POA é a tecnologia aplicada para degradar poluente refratário a partir da aplicação de radicais livres altamente reativos decompondo em moléculas menos agressivas ao meio ambiente.

Dentre as técnicas de POA, está a peroxi-eletrooxidação (PEO) que apresenta a união de algumas técnicas para potencializar a remoção de matéria orgânica, em especial CFen. A PEO une a eletrooxidação que utiliza radicais livres eletrogerados *in situ*, em conjunto com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como precursor do agente oxidante (Esfandyari et al., 2015).

Entre as características da PEO, estão a fácil manipulação, custo baixo sendo impactado principalmente do custo energético regional e dos valores dos materiais utilizados como eletrodos. Dependendo das características dos eletrodos, é possível eletrogerar H_2O_2 e coagulante *in situ* favorecendo ainda mais a utilização desta técnica (Nidheesh et al., 2018).

2 OBJETIVO GERAL

Realizar a remoção dos poluentes compostos fenólicos e CQO, de água residuária proveniente da indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona através da peroxi-eletrooxidação, com eletrodo catiônico de grafite e comparar a eficiência de remoção entre eletrodos aniônicos de ferro e alumínio.

2.1 Objetivos específicos:

- Caracterizar a água residuária proveniente da indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona
- Aplicar peroxi-eletrooxidação com desenho experimental da RSM-BBD com eletrodo catiônico de grafite e eletrodo aniônico de alumínio.
- Aplicar peroxi-eletrooxidação com desenho experimental da RSM-BBD com eletrodo catiônico de grafite e eletrodo aniônico de Ferro.
- Encontrar os melhores resultados de remoção de compostos fenólicos e CQO, avaliando concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), densidade de corrente elétrica e tempo de reação.
- Caracterizar o sobrenadante produzido após peroxi-eletrooxidação.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Indústria extratora de óleo de bagaço de azeitona

O processo industrial para a extração de azeite de oliva pode ser feito por três processos distintos, consistindo em prensagem mecânica, método bifásico e o método trifásico. O método por prensagem não é utilizado em larga escala, caracteriza-se por ser um método desatualizado e funcional somente em pequenos empreendimentos, principalmente à nível familiar (Banias et al., 2017; Vieira, 2014; Ferraz, 2012).

Os métodos bifásicos e trifásicos (Figura 1) se diferem pelo tipo de centrifugação utilizado. A metodologia bifásica se diferencia na primeira centrifugação horizontal, que é capaz de separar o azeite do bagaço húmido, não havendo as fases sólidas e águas-ruças distintas. Esta metodologia consome menos água, porém produz grandes quantidades de bagaço húmido que pode ser submetido à centrifugação trifásica (Domingues et al., 2021; Vieira, 2014).

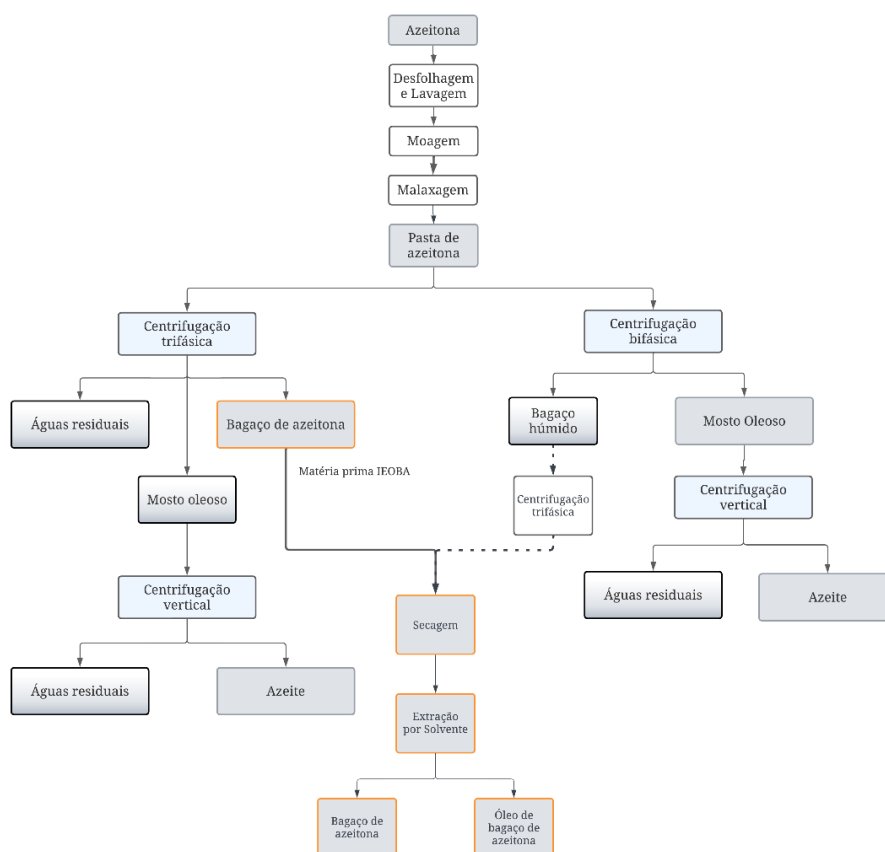


Figura 1: Processo de extração de azeite de oliva e de óleo de bagaço de azeitona.

Fonte: adaptado de Domingues et al., 2021; Moral & Méndez, 2006.

No método trifásico há a produção de massa de azeitona que é separada em três subprodutos, o mosto oleoso, água ruça e bagaço de azeitona. O mosto é submetido à centrifugação horizontal em alta velocidade havendo a separação do azeite virgem e de mais água ruça (Domingues et al., 2021; Vieira, 2014).

Nos estudos de Lee et al., (2019), na extração trifásica são extraídos da massa de azeitona aproximadamente 20 % de azeite, 50% de águas ruças e 30% de bagaço de azeitona que são encaminhados para a IEOBA e submetidos ao processo em destaque na Figura 1.

A quantidade e qualidade gerada de bagaço de azeitona depende das características da azeitona processada, bem como as características regionais, sazonalidade, clima e de solo. Para Yanık, 2017, a massa de bagaço encaminhada para a IEOBA é de aproximadamente 30 a 40% da massa de azeitona processada das quais 4 a 15% do total correspondem à matéria seca e sofrem o processo de extração por solvente na IEOBA.

Durante o processo de extração do óleo de bagaço de azeitona, são produzidas águas residuárias provenientes do processo de extração e higienização do ambiente. Esta água residuária possui características com pH levemente ácido (~5) e alto teor orgânico, principalmente de CQO (Carência Química de Oxigênio) e de CFen conforme caracterização apresentada na Tabela 1 (Domingues et al., 2021; Elkacmi & Bennajah, 2019).

Tabela 1 - Caracterização água residual IEOBA.

Parâmetro	Concentração	
pH	4,8	
CQO	50,4	g de O ₂ L ⁻¹
CBO ₅	8	g de O ₂ L ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais	0,6	g L ⁻¹
Sólidos Voláteis Totais	15,3	g L ⁻¹
Sólidos Totais	27,4	g L ⁻¹
Polifenóis totais	4,3	g L ⁻¹

adaptado de Domingues et al., 2021

Devido à alta carga de poluentes presentes na água residual, faz-se necessário a remoção de alguns compostos, para minimizar os impactos ambientais atrelados à produção do óleo de bagaço de azeitona (Yanık, 2017; Esfandyari et al., 2015).

Entre os principais fatores estão a alta carga orgânica com baixa biodegradabilidade e polifenóis que possuem propriedades tóxicas aos organismos aquáticos, plantas e agindo inclusive como inibidor da atividade microbiana, dificultando a aplicação de técnicas de tratamento biológico de águas residuais (Elkacmi & Bennajah, 2019; Esfandyari et al., 2015).

Entretanto, os polifenóis possuem propriedades antioxidantes, antialérgicas, anti-inflamatórias que são de interesse da indústria farmacêutica, havendo pesquisas relacionadas na recuperação dos polifenóis de águas residuais (Azzam & Hazaimah, 2021; Lee et al., 2019; Chiavola et al., 2010).

3.2 Sistemas de tratamento de águas residuais

O processo de tratamento de águas residuais é definido como sucessões de operações unitárias com o objetivo de remover determinada carga de poluente. Os componentes do sistema de tratamento dependem das características da água residual a ser tratada, podendo ser dividida em tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário ou avançado (Zahi et al., 2022).

A caracterização da água residual bruta, irá definir qual o tipo de tratamento deve ser realizado, bem como qual a ordem lógica e quais operações unitárias devem ser utilizadas para a diminuição da carga de poluentes presentes na água residual. O sistema de tratamento pode ser mais complexo, com todas as etapas, ou mais simples, desde que atinjam os limites estabelecidos pela legislação local (Martins et al., 2022; Vuppala et al., 2022).

O tratamento preliminar é composto em sua maioria por métodos físicos para remoção de poluentes grosseiros que podem interferir nos outros tratamentos. São utilizadas operações para remoção de sólidos grosseiros, sólidos em suspensão, areia e lipídeos. A remoção ocorre através de operações de gradeamento, peneiramento, caixa de areia, flutuadores, decantadores e filtros. (Areerachakul & Kandasamy, 2022; Cabrita, 2013; Brandão et al., 2000).

No tratamento primário, são realizadas operações físico-químicas, que possibilitam a remoção de poluentes através de coagulação, floculação, decantador primário, precipitação química ou outra operação físico-química que possibilite a remoção de

material coloidal, cor, turbidez, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos (Mendes et al., 2005; Brandão et al., 2000).

O tratamento secundário consiste na aplicação de processos biológicos para a digestão de poluentes, sendo eficientes na remoção de matéria orgânicas, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, nutrientes, Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO) e CQO (Areerachakul & Kandasamy, 2022; Lee et al., 2019; el Moussaoui et al., 2018).

Dentre os tratamentos biológicos utilizados, pode-se dividir em dois tipos de digestão, a anaeróbia ou aeróbia. Entre as mais variadas formas de tratamento biológico estão a digestão por lamas ativadas, sistemas de lagoas de estabilização, reatores compactos como o UASB (*Up-flow Ascendent Sludge Bed*), filtros biológicos, biodiscos entre outras técnicas que podem ser aplicadas para a remoção da carga de poluentes (Zakoura et al., 2022; Martínez-Gallardo et al., 2021; Chan et al., 2009)

O tratamento terciário ou avançado está presente somente em plantas de tratamento com problemas mais complexos, podendo estar presente em qualquer etapa, inclusive servindo como pré-tratamento para outra determinada etapa (de Araújo et al., 2022; Zahi et al., 2022).

Entre os tratamentos avançados aplicados comumente estão a desinfecção avançada (Por oxidação química, radiação ultravioleta e ozonização), uso de membranas e processos de oxidação avançado (POA) que estão em constante estudos de técnicas para remoção de contaminantes emergentes como fármacos, pesticidas e produtos de higiene pessoal (de Araújo et al., 2022; Zahi et al., 2022; Domingues et al., 2021).

Nas IEOBA podem ser aplicadas técnicas de remoção de poluentes categorizadas em tratamento preliminar até o terciário, pelas suas características e complexidade. O sistema de tratamento para este tipo de indústria deve se iniciar no tratamento preliminar com o uso de filtração e sedimentação seguido pelo tratamento primário de coagulação, floculação e decantador primário (Santos et al., 2022; Lee et al., 2019) .

A partir do tratamento primário deve ser aplicado um tratamento avançado para a remoção de CFen e matéria orgânica não biodegradável para possibilitar o tratamento secundário iniciando em digestão anaeróbia seguida pela digestão aeróbia para atingir os limites estabelecidos pela legislação local (Das et al., 2022; Lee et al., 2019).

Em Portugal, a legislação que estabelece os limites e condições para o lançamento de água residual é o Decreto-Lei 236/98 que estabelece os critérios e de qualidade para

proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das água e especificamente no anexo XVIII, encontram-se os Valores Limite de Emissão (VLE) para descarga de águas residuais.

3.3 Processos de oxidação avançados

A aplicação de Processos de Oxidação Avançados (POA) é baseada na geração de radicais altamente reativos ($\text{HO}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$, $\text{O}_2\cdot^-$) ou em conjunto com moléculas oxidativas como ozônio (O_3), capazes de oxidar compostos orgânicos que estejam presentes em meio aquoso em substâncias menos ofensivas ao meio ambiente (G. Ren et al., 2023; M. Ren et al., 2022; Martins et al., 2022; Jain et al., 2021).

Os POA podem ser subdivididos em categorias, sendo as mais usuais a oxidação fotocatalítica, oxidação eletroquímica, oxidação baseada no uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxidação a base de ozônio (O_3) (M. Ren et al., 2022; Elkacmi & Bennajah, 2019).

Em geral, o princípio de funcionamento consiste na utilização de processos que liberam agente oxidante e na maioria dos processos, são utilizados $\text{HO}\cdot$ em solução, mas outros agentes oxidantes como ânion radical sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$), agentes a base de cloro ($\text{Cl}\cdot$ e $\text{ClO}\cdot$) também são amplamente utilizados. O uso de $\text{HO}\cdot$ é a mais comum por ser um sistema barato, eficiente e de fácil operação. O mecanismo simplificado de atuação está representado na Equação (1) onde R representa o poluente a ser removido (M. Ren et al., 2022; Nidheesh et al., 2020; Can, 2014).



Já as metodologias baseadas na utilização de ozônio como agente oxidante, são utilizadas principalmente para a remoção de moléculas que possuem carbono insaturado com dupla ligação, pequenas moléculas e com grau baixo de mineralização, ou seja, derivados de CFen e anilinas (Can, 2014).

Porém Jain et al., (2021) diz que o ozônio possui como desvantagem a sua baixa solubilidade em meio aquoso, além do tempo de vida útil também ser pequeno e ainda sofrer influência da polaridade do poluente. Outras técnicas estão sendo aplicadas para auxiliar no uso de ozônio, como a *Peroxonation* que envolve a combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio, para gerar mais radicais hidroxila (Jain et al., 2021).

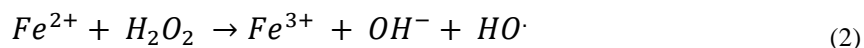
Já a oxidação fotocatalítica, utiliza a energia do fóton como catalisador, liberando elétron. A utilização de energia, normalmente na faixa da luz UV (Ultravioleta), excitam o elétron presente na camada de valência, liberando-o. Em meio aquoso, o elétron livre possui potencial para reagir com a água e liberar o radical hidroxila que será utilizado para oxidar o poluente (Motamedi et al., 2022; Hasanpour & Hatami, 2020).

Várias técnicas operam a oxidação fotocatalítica, em conjunto com outros métodos, como o Fenton-UV, oxidação catalisada por UV e ozonização UV. Além da utilização da luz UV, são utilizados materiais fotocatalíticos para auxiliar na liberação de elétrons. Os materiais fotocatalíticos, como óxidos metálicos, oxissulfetos e estruturas metal-orgânico são empregados nessas funções por possuírem características de alta atividade fotocatalítica, estabilidade química, baixo custo e estrutura eletrônica (Motamedi et al., 2022).

Mas para a remoção mais efetiva dos CFen, que são a maior problemática da água residual da IEOBA, os métodos baseados em eletroquímica como a eletrooxidação que ainda pode ser potencializada com a combinação de técnicas aplicando fotocatalise, uso de peróxido de hidrogênio ou o uso de eletrodos ativos (Domingues et al., 2022; Elkacmi & Bennajah, 2019; Can, 2014).

3.3.1 Fenton

O processo de Fenton é o processo mais difundido e utilizado, sendo de fácil de se operar (Martins et al., 2022; Jain et al., 2021). Este processo se baseia na integração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido, onde há a quebra do peróxido de hidrogênio em um íon hidroxila (OH^-) e um radical hidroxila ($HO\cdot$), havendo a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} conforme Equação (2):



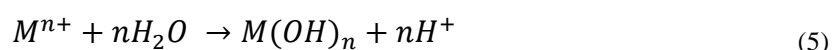
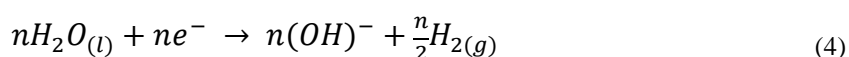
Com a liberação do radical hidroxila, possibilita a oxidação do poluente presente na água residual. A reação de Fenton é utilizada principalmente para a remoção de coloração, polifenóis, sólidos em suspensão, turbidez e CQO, em águas residuárias de diversas caracterizações e ramos industriais, entre elas indústria do curtume, têxtil, papel, refinaria de petróleo e águas residuais de moinho de azeitona (Saravanan et al., 2022; Elkacmi & Bennajah, 2019).

Além do princípio básico da Reação de Fenton, outras técnicas foram sendo aplicadas para potencializar a oxidação da matéria orgânica. O uso de aprimoramentos como o foto-Fenton, eletro-Fenton, eletro-Foto-Fenton, Fenton Like entra outras, aplicados para intensificar os efeitos dos reagentes para a oxidação da matéria orgânica que poderiam ser aplicadas na água residual da IEOPA, principalmente as técnicas aprimoradas (M. Ren et al., 2022; Domingues et al., 2021; Elkacmi & Bennajah, 2019).

3.3.2. Eletrocoagulação

A eletrocoagulação consiste na ação de oxidar o poluente presente na água residual, através do uso de eletrodos e corrente elétrica, sendo o elétron o principal reagente (Othmani et al., 2022; Jain et al., 2021; Paloschi, 2020). Os eletrodos mais utilizados são o de alumínio e de ferro, porém, o alumínio possui melhor eficiência quando comparado com o ferro havendo a necessidade de investigação para verificar qual o melhor eletrodo para o efluente em estudo (Jain et al., 2021).

O princípio de funcionamento é baseado na oxidação do cátodo, enquanto a água reduz e os íons metálicos presentes na forma do ânodo se ligam às moléculas de água para formar íons metálicos hidratados. Os íons metálicos agem como coagulantes, havendo a liberação de gás hidrogênio (H_2), conforme demonstrado nas Equações (3), (4) e (5), onde M representa o íon metálicos até chegar em seu cátion (M^{n+}) (Biswas & Goel, 2022).



O ânodo é chamado de ânodo de sacrifício, pelas características de perder suas moléculas para o meio, fornecendo o íon metálico para o coagulante hidratado formado *in situ* (Othmani et al., 2022; Can, 2014).

O sistema de funcionamento é similar ao sistema de coagulação e floculação química, porém não há a necessidade de adição de agentes químicos, pois o coagulante é formado *in situ*. Após a reação, é necessária alguma operação física que promova a separação dos coágulos formados, onde são utilizados normalmente o processo de decantação primária, filtração ou flotação (Biswas & Goel, 2022; Jain et al., 2021; Paloschi, 2020).

A eletrocoagulação vem cada vez mais sendo pesquisada e difundida para aplicação prática em escala industrial. Entre suas vantagens estão o baixo custo operacional (depende principalmente do custo energético local), ser um sistema simples operacionalmente, baixo tempo de retenção hidráulica, capacidade seletiva dos poluentes a serem degradados e não necessita diretamente da adição de compostos químicos (Othmani et al., 2022; Izadi et al., 2018).

Apesar das vantagens, em águas residuais com características específicas, pode haver a produção de compostos tóxicos e como supracitado, o custo operacional varia em relação ao custo energético local. Em seus estudos, Izadi et al., (2018), concluiu que o custo operacional da eletrocoagulação pode ser 3,2 vezes menor e comparação com a coagulação e floculação convencionais quando aplicados em águas residuais provenientes da indústria têxtil.

3.3.3. *Oxidação eletroquímica*

A oxidação eletroquímica, é uma técnica baseada na eletrocoagulação e no eletrofenton, porém utiliza propriedades diferentes de outros eletrodos e/ou catalizadores químicos para aprimorar a remoção de poluentes da água residual (Das et al., 2022).

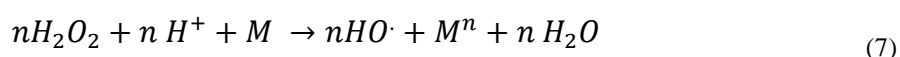
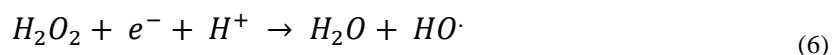
A eletrooxidação é um dos procedimentos de oxidação eletroquímica e consiste no uso de agentes oxidantes eletrogerados *in situ*, sendo o radical HO \cdot o principal agente oxidante, pois ele age de forma não seletiva sobre os compostos convertendo-os em compostos menos agressivos ao meio ambiente como CO $_2$, H $_2$ O e íons orgânicos (Santos et al., 2022).

Para a aplicação da eletrooxidação, deve ser feita uma investigação para verificar entre os eletrodos disponíveis e as características da água residual a ser tratada. A combinação entre os eletrodos catiônicos e aniônicos deve estar em sintonia para verificar a melhor eficiência na degradação e a taxa de mineralização dos compostos alvo (G. Ren et al., 2023; Santos et al., 2022).

As reações baseadas em eletroquímica podem ser combinadas com o uso de agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio) e obter maior eficiência. Essas reações ocorrem de duas formas, a oxidação direta, onde o agente oxidante reage diretamente com o poluente a ser removido ficando adsorvidos na superfície do eletrodo e sendo oxidado pela transferência de elétron (Silva, 2022; Nidheesh et al., 2018).

Já na reação oxidação indireta, o agente oxidante eletrogerado ou adicionado à solução irá reagir com o poluente, podendo ou não ficar adsorvido na superfície do cátodo (Saravanan et al., 2022; Nidheesh et al., 2018).

O mecanismo de funcionamento da eletrooxidação aniônica utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante em meio ácido, há a formação do radical hidroxila (6) no cátodo, a formação do íon ânodo que será reduzido no cátodo (7) e finalmente a oxidação do poluente (1), onde M representa o material do eletrodo catiônico .



Nos últimos 30 anos, a tecnologia dos eletrodos vem sendo desenvolvida e as especificações para cada tipo de uso estão sendo contextualizadas. Os eletrodos anódicos, podem ser divididos entre eletrodos ativos (Pt, IrO₂, RuO₂) e não ativos (PbO₂, SnO₂) (Jain et al., 2021) .

Onde os ativos participam da reação estimulando a evolução do oxigênio para a formação de óxidos ou superóxidos, aderindo fortemente a superfície do eletrodo. Os eletrodos não ativos, proporcionam que o radical HO· adere fracamente à superfície do eletrodo proporcionando que o poluente reaja com o radical nos arredores do eletrodo, obtendo uma maior área de reação e conseqüente menores níveis de incrustações nos eletrodos(G. Ren et al., 2023; Santos et al., 2022; Elkacmi & Bennajah, 2019).

Os eletrodos anódicos são mais indicados principalmente para eletrooxidação direta, pois exigem baixa corrente elétrica, são inertes sob efeito de adsorção, robustos e resistentes à corrosão (Qu et al., 2022; Santos et al., 2022). A eletrooxidação apresenta como vantagens a eficiência na degradação e fácil operação, não necessitando da inserção constante de reagentes químicos além dos eletrodos (G. Ren et al., 2023; Elkacmi & Bennajah, 2019).

Mas a eficiência de remoção de contaminantes depende da concentração do poluente presente na água residual, o eletrólito de suporte, pH, temperatura, densidade de corrente, tempo de reação e outras variáveis que podem influenciar os resultados (Qu et al., 2022; Santos et al., 2022). Outra desvantagem é a incrustação nos eletrodos que diminuem a eficiência no decorrer do tempo (G. Ren et al., 2023).

Para diminuir o efeito da incrustação, G. Ren et al., (2023) descreve o uso eletrodos de tecnologias com o uso de eletrodos de membrana atuando como eletrodo de fluxo poroso, proporcionando que a reação eletroquímica ocorra e unindo com as propriedades filtrantes da membrana e um mecanismo de agitação, possibilitando que diminua a incrustação no eletrodo.

Entre as tecnologias dos eletrodos catiônicos, também estão sendo desenvolvidas técnicas para aprimorar, sendo estes eletrodos produzidos a partir de metais, óxidos metálicos e compósitos de materiais a base de grafite, grafeno, zeólitas e outros. Os eletrodos catiônicos devem apresentar características de influenciar a atividade catalítica para a redução de oxigênio além de serem bons condutores de eletricidade (Santos et al., 2022).

Além das características reativas do eletrodo, deve ser levado em consideração o tipo de reação e a forma de inserção/eletrogeração do agente oxidante, pois alguns eletrodos possibilitam maior eficiência na eletrogeração (Qu et al., 2022; Santos et al., 2022).

3.3.4 Peroxi-eletrooxidação

Com as mais diversas tecnologias utilizadas atualmente, a aplicação de técnicas combinadas como forma de potencializar a remoção de compostos mais complexos e recalcitrantes para o tratamento se tornaram o foco de estudos recentes (Can-Güven et al., 2022; Das et al., 2022).

A Peroxi-eletrooxidação (PEO), representa o processo da utilização de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, o uso de eletroquímica para fornecer as condições para as reações e nas características dos eletrodos utilizados (Nidheesh et al., 2018; Esfandyari et al., 2015).

Entre os eletrodos utilizados, estão o eletrodo de grafite como cátodo, que entre as suas características estão a boa condutividade elétrica, custo baixo, baixa resistividade elétrica, é um composto inerte quimicamente e pode ser utilizado na oxidação direta e na indireta como cátodos e/ou ânodo, dependendo das características da água residual (Can-Güven et al., 2022; Nidheesh et al., 2018).

O eletrodo catiônico de grafite ainda possibilita a eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*, ou seja, além das características apresentadas, ainda auxilia fornecendo agente oxidante (Das et al., 2022; Nidheesh et al., 2018).

Os eletrodos metálicos mais utilizados na eletrocoagulação são os de Alumínio e de Ferro, pois ao serem submetidos a tais condições, formam agentes coagulantes *in situ*, além de apresentarem remoção de CFen e CQO, sendo muito aplicados em tratamento de águas residuais de diversos ramos industriais (Esfandyari et al., 2015; Can, 2014).

As principais variáveis para a aplicação deste tipo de tratamento são a $[H_2O_2]$, distância entre os eletrodos, pH inicial, densidade de corrente elétrica aplicada, tempo de reação e condutividade elétrica (Al-Ameri et al., 2022; Esfandyari et al., 2015).

A $[H_2O_2]$ interfere diretamente na quantidade de matéria orgânica que será oxidada, porém peróxido de hidrogênio em excesso e quando liberado na natureza causam problemas ambientais pelo alto poder oxidativo, sendo necessária a remoção caso haja residual (Can-Güven et al., 2022; Kumar et al., 2018; Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

A distância entre as placas deve ser estudada, pelas características do campo eletrostático entre os eletrodos. Em distâncias maiores, a força eletrostática é baixa, diminuindo a eficiência de remoção dos poluentes, havendo a necessidade de aplicação de mais corrente para compensar a distância e conseqüentemente maior consumo de energia (Esfandyari et al., 2015). Segundo Das et al. (2022), distâncias menores favorecem a remoção de matéria orgânica, porém pode dificultar a movimentação e não atingir homogêneamente os poluentes, onde a distância ideal entre as placas deve ser entre 0,5 e 1 cm.

O pH influencia diretamente nos tipos de compostos que serão formados, onde o pH ideal para eletrocoagulação é neutra ou levemente ácida. O pH também interfere em parâmetros como a condutividade elétrica do meio, o tamanho e estabilidade dos coágulos além da solubilidade do meio (Al-Ameri et al., 2022; Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

A densidade de corrente é um dos fatores que influenciam a PEO, pois ela regula a liberação de elétrons que resulta no íon metálico dissociado do eletrodo. A densidade de corrente deve ser estudada para verificar as propriedades de interação iônica dos poluentes presentes na água residual (Biswas & Goel, 2022; Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

O excesso de corrente pode reduzir a eficiência possibilitando que reações secundárias ocorram, diminuem a vida útil do eletrodo e aumenta o gasto energético. Com a densidade de corrente muito baixa, a quantidade de íons metálicos não será suficiente para que se obtenha remoção satisfatória, havendo a necessidade de investigação para verificar a melhor configuração (Das et al., 2022; Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

Alguns estudos descrevem a densidade de corrente aplicada entre 0,001 e 88 mA cm⁻², mas águas residuais com características similares ao da IEOBA utilizam de 2 a 15 mA cm⁻² atingindo remoção de 89% de CQO em água residual de turfa em 80 minutos de reação (Das et al., 2022; Abdul Rahman et al., 2020).

A literatura para o tratamento da IEOBA é limitada quanto à utilização de PEO, porém há a aplicação de outras técnicas de POA que podem ser comparadas ao PEO. Segundo (Can-Güven et al., 2022), a união de técnicas demonstra potencial para aumentar as remoções de poluentes inclusive CQO e CFen.

Ao envolver o uso de eletrodos de ferro ou de alumínio como ânodo de sacrifício eletrogerando coagulante, o uso de eletrodo catiônico de grafite e suas características em conjunto com o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, demonstram potencial para atingir altos índices de remoção de poluentes, em especial dos CFen para possibilitar a sequência de remoção de poluentes com tratamento biológico (Can-Güven et al., 2022; Das et al., 2022; Elkacmi & Bennajah, 2019).

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização da Água Residual

A água residual em estudo é proveniente de uma Indústria Extratora de Óleo de Bagaço de Azeitona (IEOBA) instalada na região Nordeste de Portugal, da qual possui sistema de tratamento de peneiramento e lagoas de decantação/evaporação.

A coleta da água residual ocorreu no dia 15 de março de 2022, através de amostragem simples, de forma manual com frasco de mergulho, sendo coletado 22L de sobrenadante da água residual presente na lagoa de decantação/evaporação. O armazenamento foi realizado em frasco plástico de 25L à temperatura ambiente.

Após a coleta, a água residual foi encaminhada para o Laboratório de Processos Químicos – LPQ, instalado no Instituto Politécnico de Bragança, na Escola Superior de Tecnologia e Gestão.

Em laboratório, realizou-se um novo peneiramento (malha de 2mm). A amostra foi submetida à separação de 2 fases no próprio frasco de armazenamento e posteriormente coleta da fase sobrenadante para as análises e ensaios experimentais propostos.

Realizou-se a caracterização da água residual utilizando os métodos padronizados pelo *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater – 23 RD Edition* (APHA, 2015), visando determinar a concentração dos parâmetros mais importantes para o desenvolvimento experimental.

A determinação da CQO (Carência Química de Oxigênio) foi feita a partir do método Colorimétrico de Refluxo Fechado conforme APHA 5220D, com o auxílio do bloco digestor (marca Hanna, modelo HI839800-02) e espectrofotômetro (marca Jasco, modelo V-530). A CBO (Carência Bioquímica de Oxigênio) foi realizada a partir do método respirométrico padronizado OXITop OC-100 da marca WTW.

Para a série de sólidos, realizou-se análises a partir do método APHA 2540 do (APHA, 2015), com o auxílio de estufa e mufla (Scientific series 9000) e balança de precisão (marca Kern, modelo ACJ/ACS).

A determinação do pH foi realizada através do pHmetro da marca Hanna Instruments. A condutividade elétrica foi determinada a partir do condutivímetro WTW model *InoLab level 3* e a turbidez foi medida usando um turbidímetro Marca VWR, modelo TIR 210.

Para a determinação do TOC (*Total Organic Carbon* – Carbono Orgânico Total), IC (*Inorganic Carbon* – Carbono Inorgânico), TC (*Total Carbon* – Carbono Total) e TN (*Total Nitrogen* – Azoto Total), utilizou-se o equipamento da Shimadzu modelo *Total Organic Carbon Analyzer – TOC-L*.

A determinação dos CFen se deu com a metodologia descrita por Mrkva, (1983) utilizando o reagente *Folin-Ciocalteu* e o espectrofotômetro ($\lambda=765\text{nm}$). A determinação do fósforo se deu a partir do método APHA 4500-P método do ácido ascórbico, auxiliado pelo espectrofotômetro ($\lambda =882\text{nm}$).

4.2 Desenvolvimento Experimental

O procedimento experimental de Peroxi-eletrooxidação foi realizado em escala de bancada em sistema de batelada, com volume de 0,3L de amostra, aplicados em béquer de 0,6L e a configuração de eletrodos em estudo. Para a realização do experimento, foi disponibilizada uma fonte Topward, modelo Dual-Tracking DC Power Supply 6302D e uma placa de agitação magnética.

A fixação dos eletrodos foi efetuada através do uso de um sólido plástico paralelepípedo retângulo de 1x1x3 cm de dimensão que propiciou que a distância entre os eletrodos seja constante e não interfira na reação. A disposição do Layout experimental pode ser verificada na Figura 2, onde 1- agitador magnético; 2- béquer com amostra; 3- eletrodos antes da submersão na amostra; 4- fonte geradora de corrente.



Figura 2: Layout experimental.

Os eletrodos de grafite utilizados no experimento possuem dimensões de 5 cm de altura, 4,1 cm de comprimento e 0,2 cm de espessura, porém a área útil para o

desenvolvimento do experimento foi de 10,25 cm². Os eletrodos de ferro e de alumínio possuíam as mesmas dimensões, e foi utilizada uma área igual à anterior.

A cada batelada foi necessária a higienização dos eletrodos e a montagem do Layout experimental. Para garantir características similares entre cada batelada, foi realizada a higienização dos eletrodos com duas secções de imersão de 5 minutos em ácido clorídrico (HCl) em solução 5%, intermediada por uma secção de polimento. Este procedimento visa a remoção de sólidos e poluentes adsorvidos na superfície do eletrodo.

No início e final de cada batelada, aferiu-se o pH e temperatura para verificar as variações causadas durante a reação. Após a montagem do Layout experimental, foi adicionado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e inicia-se o procedimento de PEO, com o acionamento da fonte.

Ao final do tempo estipulado, era realizada a retirada de alíquota de 20mL, que era basificada com pH superior à 12, com solução NaOH 6 M para garantir que o excedente de peróxido de hidrogênio seja extinto e pare a reação.

Após a elevação do pH, a amostra é colocada em repouso por 24h para que haja a separação das duas fases, a lama e o sobrenadante. Após este período, foram determinados para o sobrenadante a CQO e os CFen.

4.3 Testes Preliminares

Foram realizados testes preliminares para definir as características e as condições experimentais. Para as análises dos testes preliminares, optou-se por avaliar a influência do pH, tempo de reação, distância entre placas e disposição dos eletrodos (ânodo ou cátodo).

Para avaliar a influência destes parâmetros, realizaram testes com alterações apenas na variável em estudo e as outras variáveis se mantiveram sob as condições de [H₂O₂] de 30 g L⁻¹, pH 3, tempo de reação de 30 minutos, distância entre placas de 1 cm e eletrodo aniônico de grafite e o catiônico do metal em estudo.

Para tal, realizou-se testes variando tempo de reação (entre 15 e 45 minutos), pH (2,5 e 4), disposição dos eletrodos e distância entre os eletrodos (0,5 e 3 cm). O conjunto de ensaios realizados e as remoções percentuais, usando eléctrodos de grafite e de alumínio, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Testes preliminares e remoção percentual com eletrodos de grafite e alumínio.

Variável em estudo		Remoção fenólicos (%)	Remoção CQO (%)
Tempo (min)	15	94,6	37,3
	30	95,0	23,7
	45	94,8	25,3
Distância entre eletrodos (cm)	0,5	70,3	22,9
	3,5	86,1	22,9
Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	30	68,1	25,2
	60	70,0	25,4
pH inicial	2,5	66,6	25,4
	3,5	97,7	22,6
Cátodo alumínio / anodo grafite	-	86,6	25,6

A partir dos dados obtidos na Tabela 2, definiu-se fixar o valor da distância entre os eletrodos em 1 cm e o pH inicial 3, variando a [H₂O₂], tempo de reação e densidade de corrente que serão aplicadas a partir do desenho experimental estatístico. Os resultados preliminares com os eletrodos de grafite e ferro estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Testes preliminares e remoção percentual com eletrodos de grafite e ferro.

Variável em estudo		Remoção fenólicos (%)	Remoção CQO (%)
Tempo (min)	15	74,9	27,5
	30	82,7	28,6
	45	82,3	28,7
Distância entre eletrodos (cm)	0,5	78,9	25,7
	3,5	77,9	28,7
Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	5	79,7	26,3
	50	79,0	24,2
pH inicial	2,5	76,4	24,2
	4	76,9	20,7

Com os resultados das maiores remoções focando prioritariamente na remoção de CFen, definiu-se a distância entre os eletrodos (1 cm) e pH inicial 3 como variáveis fixas e as variáveis que foram submetidas ao planejamento experimental foram a concentração de peróxido de hidrogênio, densidade de corrente e tempo de reação.

4.4 Planejamento experimental e análise estatística

O desenvolvimento das análises e os resultados, foram desenvolvidos através da metodologia *Response Surface Methodology* (RSM), que significa Metodologia de Superfície de Resposta. Esta ferramenta utiliza um conjunto de ensaio experimentais para obter uma resposta ótima que é afetada por diferentes variáveis relacionadas à fatores e resposta.

Entre os métodos integrados no RSM, está o *Box-Behnken Design* (BBD) que relaciona a interação entre os fatores, determinando a resposta a partir dos dados de entrada. O BBD especificamente avalia a interação entre os fatores, avaliando pontos extremos e querendo menor número de execuções experimentais, porém é adequado apenas até três fatores de interação.

A metodologia atribui aos pontos extremos da variável em estudo como variáveis codificadas (-1 e 1), além do ponto central (0). A partir da codificação das variáveis, é fornecido um desenho experimental combinando todas as variáveis independentes (X_1 , X_2 e X_3) e 3 experimentos com os pontos centrais. A ordem dos experimentos é aleatória para dispersar o erro e possíveis influências externas.

Neste estudo foram realizados 2 BBDs, sendo um deles para a PEO com grafite e alumínio e o outro para a PEO com grafite e ferro. Porém as variáveis independentes foram as mesmas, onde X_1 corresponde a $[H_2O_2]$ em $g L^{-1}$, X_2 a densidade de corrente elétrica ($mA cm^{-2}$) e X_3 o tempo de reação (min) os valores foram definidos a partir dos testes preliminares.

O planejamento experimental para o BBD1 com eletrodos de grafite e alumínio pode ser visualizado na Tabela 4, onde foram realizados 15 testes, aos quais 3 foram pontos centrais. Os limites das variáveis em estudo foram definidos a partir dos resultados dos testes preliminares, ficando definido que X_1 varia entre 15 e 45 $g L^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, X_2 entre 5 e 30 $mA cm^{-2}$ e X_3 varia entre 5 e 25 minutos de reação. O planejamento experimental para o BBD2, que corresponde às análises com eletrodos de ferro e grafite, é apresentado na Tabela 5; em que X_1 varia entre 10 e 30 $g L^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, X_2 entre 5 e 35 $mA cm^{-2}$ e X_3 varia entre 10 e 50 minutos de reação.

Tabela 4: Desenho experimental BBD1 - Alumínio/Grafite

Teste	Variável Codificada			Variável Real		
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)
1	-1	0	-1	15	17,5	5
2	0	0	0	30	17,5	15
3	0	-1	-1	30	5	5
4	1	-1	0	45	5	15
5	-1	0	1	15	17,5	25
6	0	1	-1	30	30	5
7	1	0	-1	45	17,5	5
8	0	0	0	30	17,5	15
9	-1	-1	0	15	5	15
10	-1	1	0	15	30	15
11	0	-1	1	30	5	25
12	0	1	1	30	30	25
13	0	0	0	30	17,5	15
14	1	1	0	45	30	15
15	1	0	1	45	17,5	25

Tabela 5: Desenho experimental BBD2 - Ferro/Grafite.

Teste	Variável Codificada			Variável Real		
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)
1	-1	0	-1	10	20	10
2	0	0	0	20	20	30
3	0	-1	-1	20	5	10
4	1	-1	0	30	5	30
5	-1	0	1	10	20	50
6	0	1	-1	20	35	10
7	1	0	-1	30	20	10
8	0	0	0	20	20	30
9	-1	-1	0	10	5	30
10	-1	1	0	10	35	30
11	0	-1	1	20	5	50
12	0	1	1	20	35	50
13	0	0	0	20	20	30
14	1	1	0	30	35	30
15	1	0	1	30	20	50

Após as análises laboratoriais e obtenção dos resultados, realizou-se as análises estatísticas por meio da ANOVA em um intervalo de confiança de 95%. Foram plotados os gráficos de contorno e superfície, além da geração dos fatores da Equação polinomial (8) que representa a superfície gerada pelo RSM.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} \beta_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (8)$$

Onde Y é a resposta obtida X_i e X_j são as variáveis independentes em estudo e β_0 , β_i , β_i^2 e β_{ij} , correspondem aos coeficientes de interseção, linear, quadrática e constante de interação, respectivamente. A análise estatística foi realizada do software R versão 4.2.1.

Ao final das análises e interpretação dos dados, serão selecionados o melhor teste de cada BBD com base nos critérios de maior remoção de CFen, menor $[H_2O_2]$, tempo de reação e remoção de CQO respectivamente, para verificar a reprodutividade do procedimento e se em volumes diferentes o procedimento mantém as capacidades de remoção.

Para realizar este teste, utilizou-se a equação de Faraday (Equação (9)), para padronizar a quantidade de elétrons que foram liberadas no volume de 0,3L e liberar a quantidade proporcional para volume de 0,7L.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (9)$$

Onde m representa a massa de metal dissolvido ou que liberou na forma gasosa, I condiz à corrente aplicada (A), t é o tempo de reação (s), M representa a massa molecular (g/mol), F refere-se a constante de Faraday (96500 C) e n corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Água Residual

A caracterização da água residual proveniente da IEOBA em estudo seguiu os procedimentos descritos e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização água residual IEOBA em estudo.

Parâmetro	Concentração
pH	4,8
CBO ₅	11,9 g O ₂ L ⁻¹
CQO	86 g O ₂ L ⁻¹
Compostos fenólicos	8,1 g L ⁻¹
Sólidos totais (ST)	62 g L ⁻¹
Sólidos fixos (SF)	25 g L ⁻¹
Sólidos voláteis (SV)	37 g L ⁻¹
Sólidos suspensos totais (SST)	730 mg L ⁻¹
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	60 g L ⁻¹
Fósforo Total	763 mg L ⁻¹
Turvação	60 NTU
TOC	35,6 g L ⁻¹
TC	36,3 g L ⁻¹
IC	615 mg L ⁻¹
NT	478 mg L ⁻¹
Condutividade Elétrica	17,5 mS cm ⁻¹

A destacar a elevada concentração da CQO em comparação com a baixa concentração de CBO₅, o que corresponde a uma baixa biodegradabilidade do efluente, o que torna impossível o tratamento biológico sem algum tratamento prévio (el Moussaoui et al., 2018). Partindo dessas características, o tratamento deve ser físico-químico de forma a reduzir a matéria orgânica não biodegradável e melhorar a biodegradabilidade (Chiavola et al., 2010).

Os CFen também exibem uma elevada concentração, com mais de 8 g L⁻¹. Estes níveis tão significativos, demonstram o potencial de uma possível recuperação para outras finalidades, porém são necessários estudos adicionais de modo a caracterizar as espécies de CFen presentes e as técnicas de recuperação, bem como a sua viabilidade económica

(Azzam & Hazaimh, 2021). É importante salientar as características inibidoras de atividade microbiana, causando grandes impactos ambientais negativos caso esta água residual seja descartada em corpo hídrico ou solo sem o devido tratamento (Kamali et al., 2022).

Ao analisar e comparar os resultados obtidos com os Valores Limite de Emissão (VLE) do Decreto-Lei nº 236/98 de 01 de agosto de 1998, os parâmetros que constam na legislação e que foram caracterizados estão fora dos limites estabelecidos para descarga.

Os casos mais significativos são a CQO (VLE 150 mg L⁻¹) e os CFen (VLE 0,5 mg L⁻¹) que necessitariam de valores de remoção na ordem dos 99%. Além dos sólidos suspensos totais (60 mg L⁻¹), CBO_{5,20} (40 mg L⁻¹), fósforo total (10 mg L⁻¹) e o pH (6-9), que necessitam ser removidos a partir de um sistema de tratamento.

5.2 Peroxi-eletrooxidação: alumínio e grafite

O processo de peroxi-eletrooxidação foi realizado com eletrodo catiônico de grafite e o aniônico de alumínio. Os experimentos descritos no BBD1 foram realizados, obtendo-se para os CFen e CQO os valores de remoção apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Remoção de compostos fenólicos e CQO, com PEO com alumínio e grafite

Teste	Peróxido de Hidrogênio (g L ⁻¹)	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	Remoção de CQO (%)	Remoção de Fenólicos (%)
1	15	17,5	5	20	79
2	30	17,5	15	23	87
3	30	5	5	23	85
4	45	5	15	25	88
5	15	17,5	25	23	75
6	30	30	5	21	86
7	45	17,5	5	22	88
8	30	17,5	15	21	85
9	15	5	15	22	75
10	15	30	15	20	75
11	30	5	25	19	84
12	30	30	25	26	88
13	30	17,5	15	24	85
14	45	30	15	29	88
15	45	17,5	25	30	89

Refira-se que os ensaios com $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ apresentam remoção inferior a 80%, demonstrando que a concentração de peróxido influencia diretamente na remoção. Já a remoção de CQO está mais dependente da $[H_2O_2]$, em conjunto com o tempo de reação.

Ao analisar a melhor configuração de remoção, baseado nos critérios de maior remoção de CFen, menor $[H_2O_2]$, menor tempo de reação e remoção de CQO, respectivamente, optou-se pela configuração 2 como sendo a mais aplicável.

A configuração do teste 2, foi adicionado 30 g L^{-1} de peróxido de hidrogênio, aplicado $17,5 \text{ mA cm}^{-2}$ de densidade de corrente e tempo de reação de 15 minutos. Esta opção foi escolhida pelas características de obter remoção de CFen muito próximos aos testes que usaram a concentração máxima de peróxido de hidrogênio, porém usando as configurações dos pontos centrais.

Os gráficos de contorno e de superfície de remoção de CQO foram elaborados e estão disponibilizados na Figura 3. Os gráficos de contorno e de superfície apresentam a remoção de CQO fixando o tempo (a, d), a densidade de corrente (b, e) e a $[H_2O_2]$ (c, f).

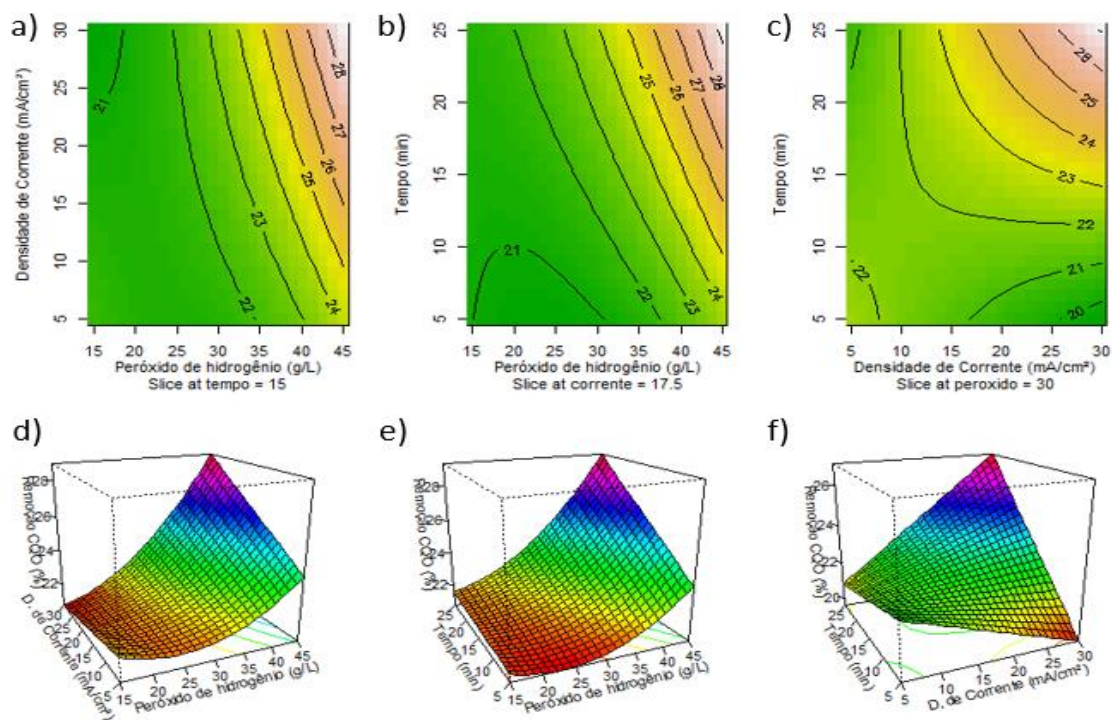


Figura 3: Gráficos de contorno e superfície de remoção de CQO para PEO com alumínio e grafite.

Ao verificar os gráficos de contorno, pode-se destacar que as isolinhas dos gráficos com que fixam o tempo e a densidade de corrente (a e b), possuem comportamento mais linear a partir de 30 g L^{-1} de peróxido de hidrogênio. Além de que a remoção é

maximizada com maior tempo e densidade de corrente, indicando que essas variáveis também interferem positivamente na remoção da CQO.

Já no gráfico que fixa a $[H_2O_2]$ (c), percebe-se um comportamento de sela, ou seja, os limites estabelecidos neste experimento não foram suficientes para estabelecer a melhor condição de remoção baseando em tempo e densidade de corrente e que podem existir outros fatores que interferem na remoção de CQO que não foram estudados.

Baseando nos gráficos de superfície podemos afirmar que a $[H_2O_2]$ é o fator que mais influência na remoção de CQO, pois a $[H_2O_2]$ é proporcional à remoção de CQO. E no gráfico de superfície com peróxido fixado (f), observa-se uma leve tendência a formação da sela, corroborando com o gráfico de contorno destas mesmas variáveis.

Os gráficos de contorno e de superfície da remoção de CFen estão apresentados Figura 4. Onde os parâmetros fixados de tempo (a, d), de densidade de corrente (b, e) e de peróxido de hidrogênio (c, f) serão analisadas.

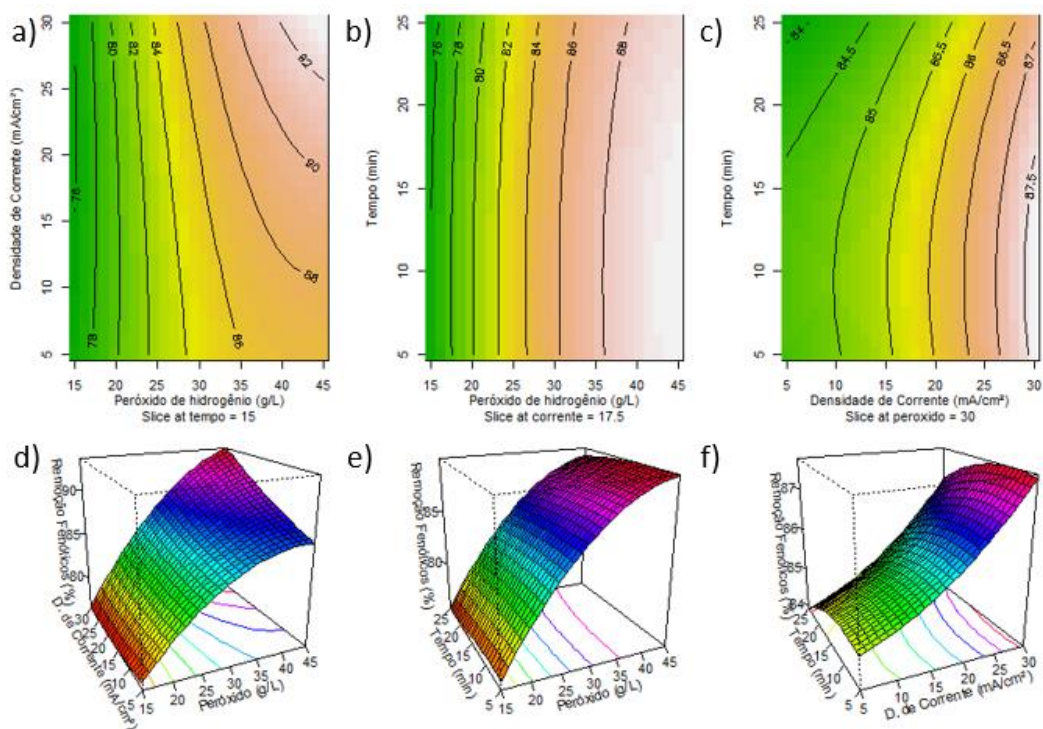


Figura 4: Gráficos de contorno e superfície da remoção de compostos fenólicos PEO com alumínio e grafite

Vale ressaltar que novamente a $[H_2O_2]$ influencia diretamente na remoção, onde pode-se observar que os gráficos a) e b) apresentam quase linearidade vertical. Apenas com concentração superior à 40 g L^{-1} a remoção sofre influência da densidade de corrente

e o tempo não interfere na remoção de CFen, indicando que a maior remoção de CFen ocorre no início da reação e sob influência da corrente elétrica mais elevada.

O comportamento linear do peróxido de hidrogênio em relação à densidade de corrente e ao tempo, sugere que os CFen são oxidados no início da reação, independentemente das outras variáveis. Após o consumo do peróxido, há apenas a reação de eletrocoagulação pela liberação de íons de alumínio ou eletrogeração de peróxido de hidrogênio através do cátodo de grafite.

Em densidades de corrente mais altas, a remoção de CFen pode ser influenciada pela eletrogeração de peróxido de hidrogênio através do eletrodo catiônico de grafite, porém não foram realizados estudos para validar se há a eletrogeração de peróxido de hidrogênio nem as melhores condições.

Entretanto, ao analisar o tempo e a densidade de corrente, sem a influência direta do peróxido, observa-se quanto maior for a densidade de corrente, maior será a remoção de CFen e o tempo ideal para a remoção é de até 15 minutos. Os dados estatísticos do RSM em relação à remoção de CFen e CQO encontram-se na puras.

Tabela 8.

Vale ressaltar que para obter melhores resultados de significância, para a CQO foram considerados todas as interações lineares (FO), todas as interações duplas entre as variáveis (TWI) e a relação quadrática pura (PQ) apenas de X_2 , configuração escolhida para melhorar os resultados obtidos e verificar quais são as variáveis mais significantes. Para os CFen foram considerados todos os FO, para TWI foram considerados apenas a interação entre X_1 : X_2 e para PQ foram considerados todas as relações quadráticas puras.

Tabela 8: Estatística RSM - Alumínio/Grafite

	CQO		Compostos Fenólicos		
R ²	0,8065		R ²	0,9409	
R ² - ajustado	0,613		R ² - ajustado	0,8819	
p-valor	0,0396		p-valor	0,00083	
	Estimativa	p-valor	Estimativa	p-valor	
Interseção	23,28571	9,275E-09	Interseção	85,66667	2,039E-11
X ₁	2,625	0,007241	X ₁	6,875	2,48E-05
X ₂	0,875	0,2523	X ₂	1,5	0,07025
X ₃	1,2	0,069795	X ₃	-0,375	0,61019

Tabela 8: Estatística RSM - Alumínio/Grafite (continuação).

	Estimativa	p-valor		Estimativa	p-valor
X ₁ : X ₂	1,5	0,1742	X ₁ :X ₂	1,75	0,12171
X ₁ : X ₃	1,25	0,24802	X ₁ ²	-2,8333	0,2898
X ₂ : X ₃	2,25	0,057634	X ₂ ²	0,41667	0,69917
X ₂ ²	-0,16071	0,880044	X ₃ ²	-0,333	0,75672

Vale ressaltar que o nível de significância (p-valor) para os modelos de remoção de CQO e o modelo de remoção de CFen foram inferiores à 0,05, demonstrando que eles possuem significância à cima de 95%. No entanto, para o modelo da CQO somente X₁ apresentou significância e o R²- ajustado apresentou apenas 0,613, ou seja, o modelo tem pouca representatividade e que as variáveis em estudo não foram adequadas para esta análise. Entre os outros fatores, há a necessidade de expandir os limites e verificar outras variáveis que possam interferir no resultado e remoção de CQO.

No modelo para CFen embora o R² apresentou ajuste de 94,09% o R² - ajustado é de 0,8819, representando razoavelmente a realidade. Ao analisar os fatores utilizados individualmente, novamente somente a [H₂O₂] (X₁) representou significância. Segundo a análise estatística do RSM, há a necessidade de expandir os limites estabelecidos para entender melhor o comportamento das variáveis sobre a remoção de CFen. A análise de variância está representada na Tabela 9.

Tabela 9: Análise de variância para alumínio/grafite.

	CQO		Compostos Fenólicos	
	GL	p-valor	GL	p-valor
FO	3	0,01815	FO	3 0,0001598
TWI	3	0,10417	TWI	1 0,1217115
PQ	1	0,88004	PQ	3 0,1314763
<i>Lack of fit</i>	5	0,37118	<i>Lack of fit</i>	5 0,2238281

Ao analisar o p-valor, verifica-se que os fatores individuais (FO) possuem maior significância na remoção dos poluentes em estudo, porém não interagem diretamente entre si. Segundo a análise de *Lack of fit*, onde espera-se que esteja >0,05, podemos dizer que dados possuem bom ajuste em relação ao modelo quadrático proposto na análise de variância.

Conforme verificado em outros estudos, a concentração de peróxido de hidrogênio é o fator que mais influência na remoção da matéria orgânica (CQO) e os CFen. Segundo Ghanbari et al. em 2016 que utilizou um sistema parecido para realizar o tratamento de água residual da indústria do azeite de oliva, porém com cátodo de carbono ativado e ânodo de Cu e PO₂, eles obtiveram remoção de 78,8% de CFen e 60% de CQO, porém aplicando 300 mA de corrente e tempo de reação de 150 minutos.

Não há muita informação na literatura sobre aplicação de peroxi-eletrooxidação com eletrodo catiônico de grafite e aniônico de alumínio, mas comparações com outras técnicas podem ser feitas e tipos de eletrodos.

Un et al. (2008) alcançaram uma remoção de 99,54% de CFen utilizando 135 mA cm⁻² em 7 h com eletrodos de Ti e RuO₂. Israilides et al., 1997, utilizando Pt e Ti como ânodo e aço inoxidável 304 como cátodo removeu 50% e 99,4% de fenólicos em 1 h e 10 h de reação, respectivamente. Ambos os autores concluíram ser inviável por conta do tempo de reação, porém é útil ao reduzir o tempo de reação para servir como pré-tratamento à outras técnicas.

A maior remoção encontrada neste estudo foi de 88% de CFen e 30% de CQO, entretanto o tempo de reação em estudo foi no máximo de 25 minutos, demonstrando que há potencial para mais remoções ao expandir os limites utilizados neste estudo e atingir grandes remoções.

5.3 Peroxi-eletrooxidação: ferro e grafite

Os ensaios de PEO com os eletrodos de grafite como cátodo e de ferro como ânodo, obtiveram os resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Remoção de compostos fenólicos e CQO, com PEO usando ferro e grafite.

Teste	Peróxido de Hidrogênio (g L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	Remoção de CQO (%)	Remoção de Fenólicos (%)
1	10	20	10	23	76
2	20	20	30	25	85
3	20	5	10	23	83
4	30	5	30	29	88
5	10	20	50	19	70
6	20	35	10	26	81

Tabela 10: Remoção de compostos fenólicos e CQO, com PEO usando ferro e grafite.

Teste	Peróxido de Hidrogênio (g L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	Remoção de CQO (%)	Remoção de Fenólicos (%)
7	30	20	10	25	87
8	20	20	30	24	79
9	10	5	30	21	72
10	10	35	30	22	66
11	20	5	50	21	84
12	20	35	50	27	78
13	20	20	30	22	81
14	30	35	30	24	87
15	30	20	50	27	84

Assim como na PEO com alumínio e grafite, as maiores remoções de CFen ocorreram quando X₁ estava no limite superior, de 30 g L⁻¹ e com tempo intermediário de 30 minutos. A densidade de corrente influenciou a remoção de CFen, onde as densidades de 5 e 20 mA cm⁻² possuem maiores remoções que a densidade de 35 mA cm⁻².

Para a CQO as maiores remoções também ocorreram com as maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, porém demonstrou que o tempo influenciou positivamente, onde os resultados com 30 e 50 minutos possuem maiores remoções.

Com base nos critérios de maior remoção de CFen, menor [H₂O₂], tempo de reação e remoção de CQO, respectivamente, selecionou-se o experimento 4 como mais aplicável.

O teste 4 possui em sua configuração a adição de 30 g L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, densidade de corrente de 5 mA cm⁻² e tempo de reação de 30 minutos. Embora o peróxido de hidrogênio esteja na maior concentração testada, a diferença em remoção de CFen, para o experimento mais eficiente utilizando outra concentração foi de 3%, porém vale destacar a densidade de corrente aplicada de apenas 5 mA cm⁻². Mesmo com a menor densidade de corrente estudada e tempo de reação intermediário, o teste 4 obteve a melhor remoção para os CFen e a CQO.

Os gráficos de contorno e de superfície com relação à remoção de CQO foram elaborados e estão disponíveis na Figura 5.

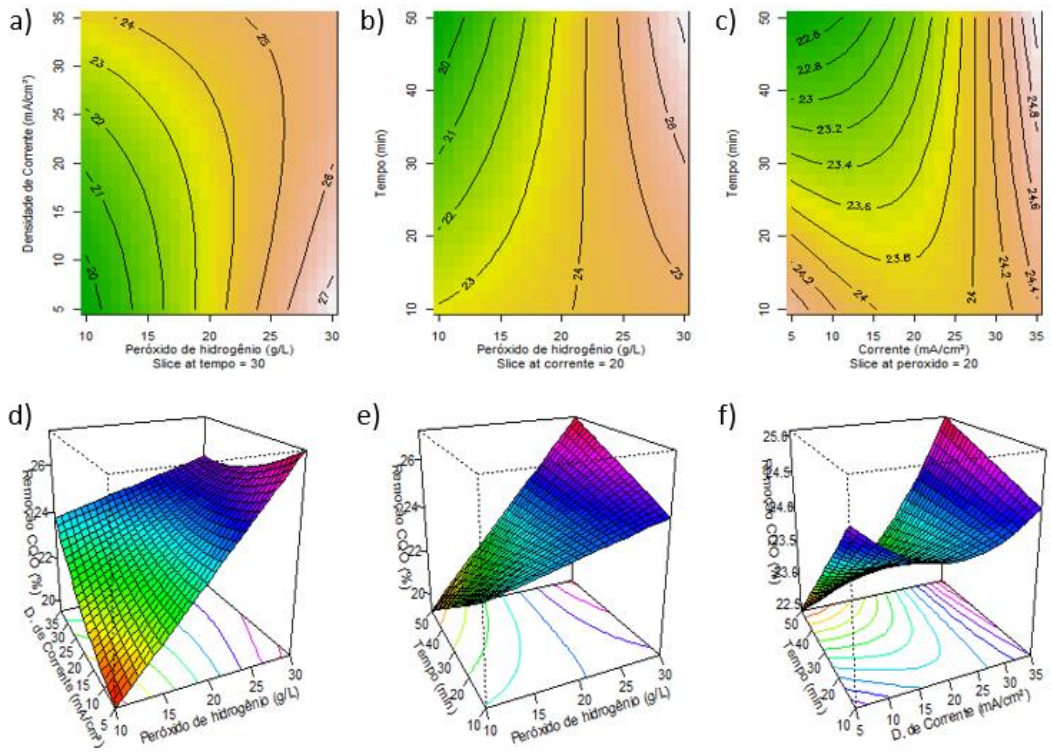


Figura 5: Gráfico de contorno e de superfície da remoção de CQO para PEO com ferro e grafite.

Ao analisarmos o perfil das linhas do gráfico de contorno com a densidade de corrente fixada (b) observa-se que quanto maior for a concentração de peróxido e maior o tempo, maior será a remoção de CQO. Ao analisarmos o tempo fixo (a), observa-se que a menor densidade de corrente é mais eficiente na remoção de CQO quando combinado com alta $[H_2O_2]$.

O comportamento das linhas do gráfico de contorno com o peróxido fixado (c), possui a tendência de formar uma sela, onde podemos concluir que a densidade de corrente baixa (até 10 mA cm^{-2}) e tempo baixo (5 minutos) ou densidade de corrente alta (superior à 35 mA cm^{-2}) combinado com tempo superior a 40 minutos, possuem as maiores remoções de CQO. Este comportamento sugere que expanda os limites de estudo e sugere o consumo de peróxido de hidrogênio no início do processo em até 10 minutos, e após este período há o predomínio de eletrocoagulação que possui seu ápice em densidade de corrente e tempo alto.

Quanto à remoção de CFen, pode-se observar os gráficos de contorno e de superfície Figura 6.

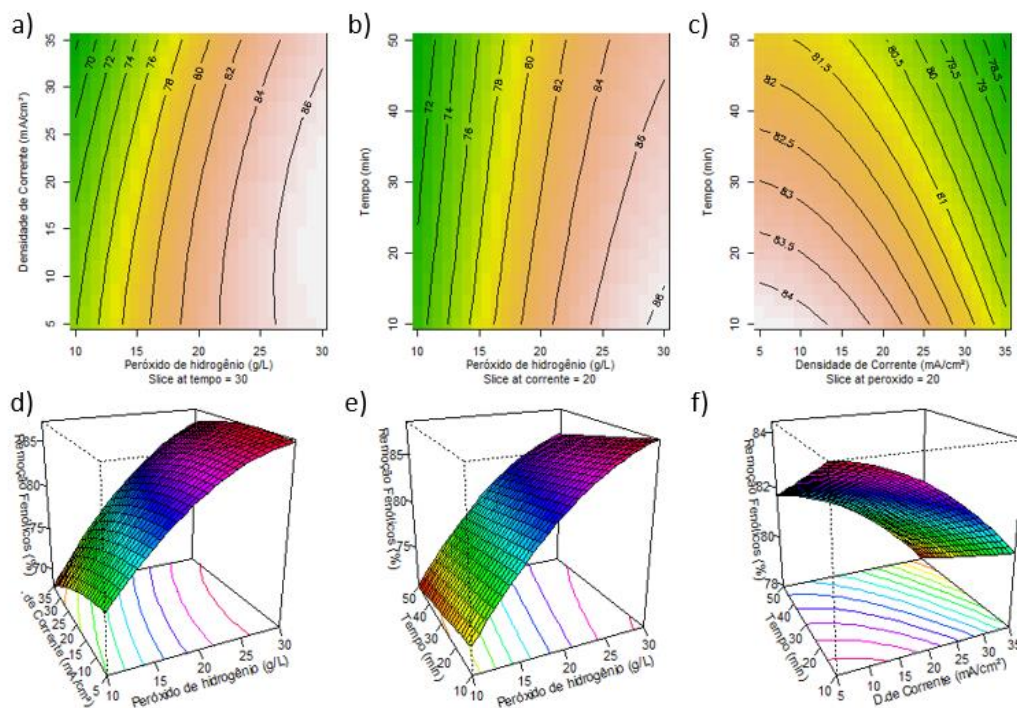


Figura 6: Gráfico de contorno e superfície da remoção de compostos fenólicos para PEO com ferro e grafite.

Novamente, a $[H_2O_2]$ influenciou diretamente na remoção, onde os gráficos que contemplam a variação de peróxido no eixo das abcissas (a) e (b), possuem tendências retilíneas verticais. Quando analisamos com a $[H_2O_2]$ fixa (c) e (f), pode-se verificar que densidade de corrente baixa combinada com pouco tempo de reação (até 15 minutos) são os mais eficientes. Este comportamento se dá pelo consumo do peróxido de hidrogênio no início do processo similar ao ocorrido na PEO com alumínio e grafite.

Este comportamento corrobora com a escolha do teste 4 como mais eficiente, pois com pouco tempo de reação e baixa densidade de corrente, a remoção de CFen se mantém alta.

A estatística do RSM pode ser visualizada na Tabela 11. Para a análise estatística com os resultados da CQO foram considerados os dados do FO (interação linear individual), as interações TWI (interações entre as variáveis) e o fator quadrático puro levou em consideração apenas a influência quadrática do X_2 . Para a análise estatísticas dos CFen, utilizou-se os FO, o TWI considerou-se apenas a interação entre $X_1:X_2$ e para os fatores quadráticos puros (PQ) foram considerados todas as variáveis em estudo.

Tabela 11: Estatística RSM - Ferro/Grafite

	CQO		Compostos Fenólicos		
R ²	0,7814		R ²	0,9165	
R ² - ajustado	0,6174		R ² - ajustado	0,833	
p-valor	0,02337		p-valor	0,002653	
	Estimativa	p-valor		Estimativa	p-valor
Interseção	23,56075	1,91E-09	Interseção	81,9102	2,217E-10
X ₁	2,43	0,0035	X ₁	7,6912	8,20E-05
X ₂	0,625	0,0358	X ₂	-1,8661	0,08905
X ₃	-0,362	0,5427	X ₃	-1,3741	0,18952
X ₁ : X ₂	-1,496	0,1037	X ₁ :X ₂	1,2542	0,37954
X ₁ : X ₃	1,56902	0,0900	X ₁ ²	-2,6300	0,10076
X ₂ : X ₃	0,70968	0,4040	X ₂ ²	-0,7690	0,59781
X ₂ ²	0,53691	0,0537	X ₃ ²	0,0212	0,98825

Analisando a CQO, embora o p-valor geral da equação esteja inferior à 0,05 demonstrando a significância do modelo, o R²-ajustado permanece baixo, onde o modelo não representa com efetividade a realidade. Outra interpretação pertinente quando ao R²-ajustado baixo está relacionado a ter outras variáveis que podem interferir de forma mais significativa, no caso desta análise, a condutividade elétrica é um fator importante a ser estudado.

O p-valor de cada interação das variáveis demonstra que X₁ e X₂ possuem significância no processo, ou seja, a [H₂O₂] e a densidade de corrente interferem diretamente na remoção de CQO, porém de forma individual.

Para os CFen, o p-valor também pode ser considerado significativo e o R²-ajustado atinge 0,833, sendo assim o modelo apresentado representa razoavelmente a realidade. Como esperado o fator que possui significância é a [H₂O₂]. Na Tabela 12 pode-se observar a estatística ANOVA.

Tabela 12: Análise de variância ferro/grafite

	CQO		Compostos Fenólicos		
	GL	p-valor		GL	p-valor
FO	3	0,0183	FO	3	0,00046
TWI	3	0,1254	TWI	1	0,37954
PQ	1	0,5376	PQ	3	0,35980
<i>Lack of fit</i>	5	0,4557	<i>Lack of fit</i>	5	0,67160

A partir da análise de variância, é possível verificar que apenas as variáveis individualmente lineares possuem significância, ou seja, não há relações diretas entre as variáveis que influenciem na resposta e o *Lack of fit* demonstram que há bom ajuste em relação ao modelo. Como foi analisado na estatística do RSM, a $[H_2O_2]$ é o principal que influencia na remoção dos poluentes, principalmente dos CFen.

Na literatura não há estudos aplicando PEO com eletrodos de ferro e grafite em água residual da IEOPA, porém entre as técnicas estudadas para a remoção de CQO e CFen que utilizam ferro e peróxido de hidrogênio, estão o processo de Fenton e suas variantes.

Garcia & Beltran-Heredia, (2008) realizou o tratamento de água residuária da IEOPA com Fenton, ozonização e o combinado entre as duas técnicas e obteve 33%, 26% e 73% respectivamente na remoção de CQO.

Já Noralisya et al. (2019), aplicou o Foto-eleto-Fenton em efluente da indústria extratora de óleo de palma aplicando por 4h com eletrodos anódicos de aço e catiônico de Pt e 60 g L^{-1} de TiO_2 como catalisador sob influência da luz solar, obtendo remoção de 97% de CQO. Eles também estudaram a eficiência com a aplicação de Fenton e Eleto-Fenton e obtiveram remoção de CQO de 50 e 90%, respectivamente, para um período de reação de 4 horas.

No estudo desenvolvido, obtém-se a maior remoção de 88% de CFen e 28,7% com 30 g L^{-1} de peróxido de hidrogênio, 5 mA cm^{-2} de densidade de corrente e 30 minutos de reação, portanto as remoções de CQO foram inferiores aos resultados apresentados por outros autores, mas o tempo de reação aplicado é menor que os aplicados em outras técnicas.

5.4 Caracterização da água residual tratada

Com os resultados das análises feitas, foram selecionados a configuração dos testes 2 do BBD1 e o 4 do BBD2 para realizar um novo ensaio para verificar a reprodutividade e se o procedimento possui as mesmas características com volume maior (0,7 L) conforme a equação de Faraday.

Com este novo teste, toda a amostra foi basificada e deixada em repouso por 24 h e separado o sobrenadante da lama. O sobrenadante foi submetido à caracterização

completa para comparação com a água residual antes do tratamento e os resultados podem ser verificados na Tabela 13.

Tabela 13: Caracterização após tratamento por PEO.

Variável	Unidade	AR pós filtração	Ferro/ Grafite	Alumínio/ Grafite
pH		4,8	12,6	12,7
CBO	g O ₂ L ⁻¹	11,9	9,7	10,2
CQO	g O ₂ L ⁻¹	86	65	62
Compostos Fenólicos	g L ⁻¹	8,13	1,14	0,9
Sólidos Totais	g L ⁻¹	62	113	129
Sólidos Fixos	g L ⁻¹	25	60	75
Sólidos Voláteis	g L ⁻¹	37	53	54
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	730	7*	2*
Sólidos Dissolvidos	g L ⁻¹	60	92*	104*
Fósforo Total	mg P L ⁻¹	763	386	435
Turbidez	NTU	60	1,3	0,8
TOC	g L ⁻¹	35,6	26,3	26,4
TC	g L ⁻¹	36,3	28	28,2
IC	g L ⁻¹	0,6	1,7	1,9
NT	mg N L ⁻¹	478	439	435
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	17,5	42,3	43,7
CBO ₅ /CQO		0,14	0,15	0,17

*Os resultados dos sólidos suspensos e sólidos dissolvidos após os tratamentos, podem ser classificados como pouco confiáveis, devido a formação de um líquido viscoso resultado da redução da água residual após filtragem indicando que o procedimento Standard Methods 2540 não é o ideal para esta análise.

Na caracterização final, vale destacar que o procedimento realizado com alumínio foi mais eficiente na remoção da maior parte dos parâmetros químico e na turbidez. Outro destaque importante em comparação ao ferro, é o aumento da Relação CBO₅/CQO, que embora tenham ficado com valores similares, o alumínio proporcionou maior aumento na biodegradabilidade.

Para que haja a possibilidade de tratamento biológico, a relação CBO₅/CQO deve estar acima de 0,3 (Zahi et al., 2022), portanto nenhum dos dois tratamentos aplicados conseguem atingir este patamar. Porém, o tratamento por PEO demonstrou preferência para remoção de matéria orgânica não biodegradável apesar da remoção de CQO ser baixa.

Ambos os tratamentos foram capazes de diminuir consideravelmente a turbidez, mas o alumínio foi capaz de remover mais. No estudo de Das et al., (2022), foi feita a eletrocoagulação e compararam os eletrodos de alumínio e ferro. Os autores descreveram, que após o tratamento com ferro, a água residual tratada apresenta cor vermelho-amarronzado e o tratamento com alumínio não apresenta coloração específica. A diferença entre as cores pode ser constatada na Figura 7, onde (1) amostra da lama do PEO com alumínio, (2) sobrenadante do PEO com alumínio, (3) água residual antes do tratamento, (4) sobrenadante do PEO com ferro e (5) lama do PEO com ferro.

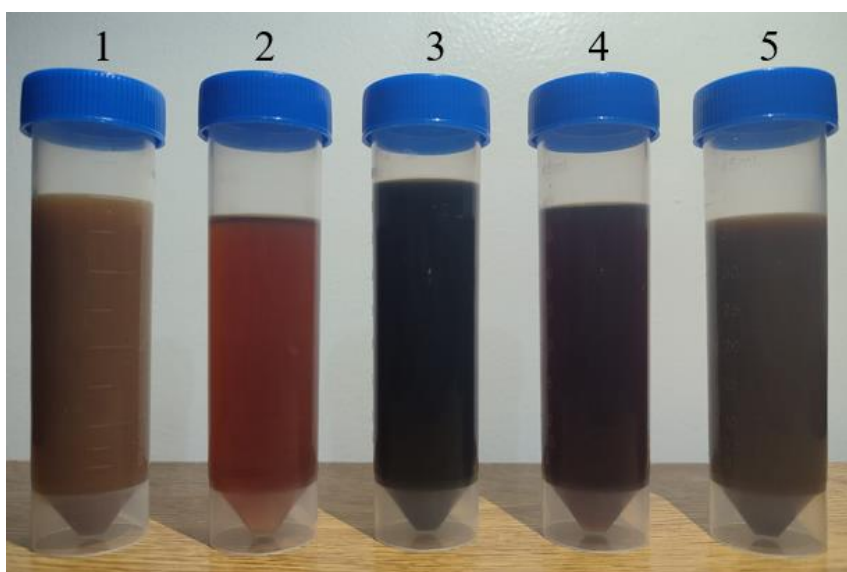


Figura 7: Amostras de água residual pós-tratamento com PEO com alumínio, antes do tratamento e PEO com ferro.

O aumento considerável do pH fez parte da metodologia aplicada, onde a elevação do pH encerra a reação, garantindo que não haja remoção dos parâmetros analisados a partir do tempo de reação em estudo. O procedimento consistiu em elevar o pH em níveis superiores à 12, porém em operação rotineira não é necessária esta etapa do processo.

O tratamento PEO com o uso de ferro só foi mais eficiente na remoção de fósforo total com remoção de 49,42%. A condutividade elétrica também foi afetada, o fato de acidificar e elevar o pH da água residual para realizar os testes influenciaram, assim como a inserção de íons metálicos residuais presentes na água residual pós-tratamento.

Para a série de sólidos, houve um aumento considerável na concentração entre a água residual bruta e após os tratamentos, porém as análises não podem ser classificadas como confiável, pois a metodologia aplicada resultou na formação de líquido viscoso com

massa estável após 48h de secagem em estufa, conforme procedimento 2540 apresentado no *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 2015).

A remoção de TOC, TC e IC foram muito parecidas em ambos os tratamentos, inclusive o carbono inorgânico (IC) aumentou sua concentração em ambos os tratamentos, demonstrando que parte da matéria orgânica presente na amostra mineralizou para espécies com carbono inorgânico além de possível residual de grafite nas amostras pós-tratamento.

Apesar de eficiente na remoção de alguns parâmetros, principalmente os CFen, nenhum dos parâmetros apresentados estão dentro do limite estabelecido pelo Decreto-Lei 236/98 – Anexo XVIII, necessitando de mais etapas de tratamento para que os parâmetros estejam de acordo com a legislação vigente.

6 CONCLUSÕES

A peroxi-eletrooxidação é eficiente na remoção/degradação de compostos fenólicos, principalmente utilizando os eletrodos de grafite como cátodo e de alumínio como ânodo. O melhor teste de cada BBD foi repetido usando um volume maior, mas não foi obtida a eficiência de remoção esperada, porém em ambos os estudos a remoção de CFen e de CQO foi superior à 85% e 25%, respectivamente.

A partir dos resultados do BBD, pode concluir-se que a degradação dos CFen ocorreu proporcionalmente com a $[H_2O_2]$, não sendo muito influenciada pelo tempo da reação e a densidade de corrente aplicada. De forma distinta, a remoção de CQO apresentou uma correlação com o tempo e a densidade de corrente aplicada ao sistema.

Apesar da proposta deste estudo ser a aplicação da peroxi-eletrooxidação, o POA foi realizado apenas até o consumo de peróxido de hidrogênio, que ocorreu até aproximadamente 15 minutos para o alumínio e 10 minutos para o ferro. Após este período, o mecanismo potencialmente predominante foi a eletrocoagulação com os ânodos fornecendo o coagulante eletrogerado e o grafite como suporte para a aplicação de corrente elétrica na água residual.

Embora o eletrodo de grafite possua potencial para eletrogerar peróxido de hidrogênio, não foi avaliada esta possibilidade durante os testes. Porém não há evidências concretas se houve a produção por eletrogeração, pois a maior remoção de CFen ocorreu no início do experimento, conseqüentemente não houve produção ou não forneceu condições ideais para manter a remoção de CFen constantes durante o processo.

Pelo comportamento da remoção eficiente de CFen ter ocorrido no início do experimento, baseado nos limites estabelecidos estudados a peroxi-eletrooxidação tem potencial para ser aplicada apenas para a remoção de CFen, servindo como pré-tratamento para outro processo que necessite concentrações baixas deste parâmetro. Quanto à CQO, a peroxi-eletrooxidação não é eficiente, pelo que se recomenda a avaliação de outros processos de tratamento.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Aumentar os limites de tempo, concentração de peróxido de hidrogênio e variações de pH, visando melhor compreensão da remoção dos poluentes.
- Estudar a influência da condutividade elétrica na peroxi-eletrooxidação.
- Caracterização dos compostos fenólicos presentes na água residual.
- Análise de viabilidade econômica.
- Ensaio de ecotoxicidade.
- Realizar estudos com o sistema de tratamento completo, desde o tratamento primário até o avançado para atingir os padrões de descarga estabelecidos na legislação aplicável.

REFERÊNCIAS

- Abdul Rahman, N., Albania Linus, A., Gilan, U. J., Jihed, E. E., Kumar, N. K. M. F., Yassin, A., & Philip, A. (2020). Experimental study of batch electrocoagulation treatment of peat water in Sarawak with aluminium electrodes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 778(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012126>
- Al-Ameri, W., Elhassan, A., & Maher, R. (2022). Optimization of electro-oxidation and electro-Fenton techniques for the treatment of oilfield produced water. *Water and Environment Journal*. <https://doi.org/10.1111/wej.12823>
- American Public Health Association, & American Water Works Association. (2015). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 23RD EDITION* (R. B. Baird, A. D. Eaton, & Eugene. W. R., Eds.; 23rd ed., Vol. 23). <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Areerachakul, N., & Kandasamy, J. (2022). Integrated Design of a Small Wastewater Treatment Plant – a Case Study from Thailand. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 10(2). <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d8.0379>
- Azzam, M. O. J., & Hazaimah, S. A. (2021). Olive mill wastewater treatment and valorization by extraction/concentration of hydroxytyrosol and other natural phenols. *Process Safety and Environmental Protection*, 148, 495–523. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.030>
- Banias, G., Achillas, C., Vlachokostas, C., Moussiopoulos, N., & Stefanou, M. (2017). Environmental impacts in the life cycle of olive oil: a literature review. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 97, Issue 6, pp. 1686–1697). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8143>
- Biswas, B., & Goel, S. (2022). Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review. *Chemosphere*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134709>
- Brandão, V. dos S., Matos, A. T., Martinez, M. A., & Fontes, M. P. P. (2000, February 21). Tratamento de águas residuais da suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.4, n. 3, 327–333.

- Cabrita, T. M. P. (2013). *Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras* [Universidade Nova de Lisboa]. https://run.unl.pt/bitstream/10362/10978/1/Cabrita_2013.pdf
- Can, O. T. (2014). COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Desalination and Water Treatment*, 52(1–3), 65–73. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.781545>
- Can-Güven, E., Yazici Guvenc, S., Ilhan, F., & Varank, G. (2022). Application of combined EO/PMS/Me²⁺ process in organic matter and true color removal from paint manufacturing industry wastewater. *Environmental Research*, 212. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113451>
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 155, Issues 1–2, pp. 1–18). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041>
- Chiavola, A., Farabegoli, G., & Rolle, E. (2010). Combined biological and chemical-physical process for olive mill wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 23(1–3), 135–140. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1987>
- Das, P. P., Sharma, M., & Purkait, M. K. (2022). Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121058>
- de Araújo, J. L., da Silva, J. S., Santos, F. A. S., de Carvalho, C. M., Duarte, J. L. S., Tonholo, J., & Zanta, C. L. P. S. (2022). Decontamination of real urban sewage—comparison between Fenton and electrochemical oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(23), 35061–35072. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18718-w>
- Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., Castro-Silva, S., & Martins, R. C. (2021). Olive oil extraction industry wastewater treatment by coagulation and Fenton's process. *Journal of Water Process Engineering*, 39. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101818>
- Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., Castro-Silva, S., & Martins, R. C. (2022). Advanced oxidation processes at ambient conditions for olive oil extraction industry

- wastewater degradation. *Chemical Engineering Science*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118076>
- el Moussaoui, T., Jaouad, Y., Mandi, L., Marrot, B., & Ouazzani, N. (2018). Biomass behaviour in a conventional activated sludge system treating olive mill wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(2), 190–202. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1296899>
- Elkacmi, R., & Bennajah, M. (2019). Advanced oxidation technologies for the treatment and detoxification of olive mill wastewater: A general review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 9(4), 463–505. <https://doi.org/10.2166/wrd.2019.033>
- Esfandyari, Y., Mahdavi, Y., Seyedsalehi, M., Hoseini, M., Safari, G. H., Ghozikali, M. G., Kamani, H., & Jaafari, J. (2015). Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 6288–6297. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3832-5>
- Ferraz, M. M. P. F. (2012). *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite* [Mestrado]. Universidade Nova de Lisboa.
- Flavia Manente da Silva. (2022). *Degradação do corante azo acid black 210 Na por meio de eletro-oxidação com eletrodos de grafite*. <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/29712/1/degradacaocoranteazoeleetrooxidacao.pdf>
- Garcia, J., & Beltran-Heredia, J. (2008). Chemical treatment by fenton's reagent oxidation and ozonation of wastewaters from olive oil mill. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(3), 568–572. <https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0317>
- Ghanbari, F., Moradi, M., Mehdipour, F., & Gohari, F. (2016). Simultaneous application of copper and PbO₂ anodes for electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 5828–5836. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005144>
- Hasanpour, M., & Hatami, M. (2020). Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *Journal of Molecular Liquids*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113094>

- INE - Instituto Nacional de Estatística. (2022). *Boletim Mensal da Agricultura e Pescas : fevereiro de 2022*. (pp. 1–8). url:<https://www.ine.pt/xurl/pub/280813058>
- Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N., & Karvouni, G. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, *61*(2), 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00023-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00023-0)
- Izadi, A., Hosseini, M., Najafpour Darzi, G., Nabi Bidhendi, G., & Pajoum Shariati, F. (2018). Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, *16*(2), 257–264. <https://doi.org/10.1007/s40201-018-0314-6>
- Jain, P., Raghav, S., & Kumar, D. (2021). Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Wastewater. In *Applied Water Science* (Vol. 2). Remediation Technologies.
- Kamali, M., Aminabhavi, T. M., Tarelho, L. A. C., Hellemans, R., Cuypers, J., Capela, I., Costa, M. E. v., Dewil, R., & Appels, L. (2022). Acclimatized activated sludge for enhanced phenolic wastewater treatment using pinewood biochar. *Chemical Engineering Journal*, *427*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131708>
- Kumar, A., Nidheesh, P. V., & Suresh Kumar, M. (2018). Composite wastewater treatment by aerated electrocoagulation and modified peroxi-coagulation processes. *Chemosphere*, *205*, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.141>
- Lee, Z. S., Chin, S. Y., Lim, J. W., Witoon, T., & Cheng, C. K. (2019). Treatment technologies of palm oil mill effluent (POME) and olive mill wastewater (OMW): A brief review. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 15). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100377>
- Martínez-Gallardo, M. R., López, M. J., López-González, J. A., Jurado, M. M., Suárez-Estrella, F., Pérez-Murcia, M. D., Sáez, J. A., Moral, R., & Moreno, J. (2021). Microbial communities of the olive mill wastewater sludge stored in evaporation ponds: The resource for sustainable bioremediation. *Journal of Environmental Management*, *279*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111810>
- Martins, R. B., Jorge, N., Lucas, M. S., Raymundo, A., Barros, A. I. R. N. A., & Peres, J. A. (2022). Food By-Product Valorization by Using Plant-Based Coagulants Combined with AOPs for Agro-Industrial Wastewater Treatment. *International*

Journal of Environmental Research and Public Health, 19(7).
<https://doi.org/10.3390/ijerph19074134>

- Mendes, A. A., Ferreira De Castro, H., Pereira, E. B., & Furigo Júnior, A. (2005). Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. In *Quim. Nova* (Vol. 28, Issue 2).
- Moral, P. S., & Méndez, M. V. R. (2006). Production of pomace olive oil. *Grasas y Aceites*, 57(1), 47–55.
- Motamedi, M., Yerushalmi, L., Haghghat, F., & Chen, Z. (2022). Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere*, 296.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133688>
- Mrkva, M. (1983). Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters. *Water Research*, 17(2), 231–235. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90104-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90104-5)
- Nidheesh, P. V., Kumar, A., Syam Babu, D., Scaria, J., & Suresh Kumar, M. (2020). Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 251.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126437>
- Nidheesh, P. V., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- Noralisya, A. L. I., Yeoh, C. B., Seng, L. A. U., & Tay, M. G. (2019). An enhanced treatment efficiency for diluted palm oil mill effluent using a photo-electro-Fenton hybrid system. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84(5), 517–526.
<https://doi.org/10.2298/JSC181016103A>
- Othmani, A., Kadier, A., Singh, R., Igwegbe, C. A., Bouzid, M., Aquatar, M. O., Khanday, W. A., Bote, M. E., Damiri, F., Gökkuş, Ö., Gökkuş, Ö., & Sher, F. (2022). A comprehensive review on green perspectives of electrocoagulation integrated with advanced processes for effective pollutants removal from water environment. *Environmental Research*, 215. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114294>

- Paloschi, V. N. (2020). *Tratamento de efluente de matadouro e frigorífico de suínos utilizando a eletrocoagulação: avaliação dos parâmetros operacionais*. <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5416/1/tratamentoeffluentesuinoseletrocoagulacao.pdf>
- Periyasamy, S., & Muthuchamy, M. (2018). Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7358–7367. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.036>
- Qu, C., Li, Y.-G., Meng, S.-J., Li, X.-H., Zhang, S.-J., & Liang, D.-W. (2022). Enhanced refractory organics removal by •OH and O₂ generated in an electro-oxidation system with cathodic Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 434. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128923>
- Ren, G., Li, R., Zhao, M., Hou, Q., Rao, T., Zhou, M., & Ma, X. (2023). Membrane electrodes for electrochemical advanced oxidation processes: Preparation, self-cleaning mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 451. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138907>
- Ren, M., Sun, S., Wu, Y., Shi, Y., Wang, Z.-J., Cao, H., & Xie, Y. (2022). The structure-activity relationship of aromatic compounds in advanced oxidation processes : a review. *Chemosphere*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134071>
- Santos, M. C., Antonin, V. S., Souza, F. M., Aveiro, L. R., Pinheiro, V. S., Gentil, T. C., Lima, T. S., Moura, J. P. C., Silva, C. R., Lucchetti, L. E. B., Robles, I., & Lanza, M. R. V. (2022). Decontamination of wastewater containing contaminants of emerging concern by electrooxidation and Fenton-based processes – A review on the relevance of materials and methods. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135763>
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>

- Un, U. T., Altay, U., Koparal, A. S., & Ogutveren, U. B. (2008). Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.009>
- Vieira, M. S. v. (2014). *Análise do Ciclo de Vida do Azeite: Caso de estudo do azeite de Trás-os-Montes* [Mestrado]. Instituto Politécnico de Bragança.
- Vuppala, S., Paulista, L. O., Morais, D. F. S., Pinho, I. L., Martins, R. J. E., Gomes, A. I., Moreira, F. C., & Vilar, V. J. P. (2022). Multistage treatment for olive mill wastewater: Assessing legal compliance and operational costs. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107442>
- Yanik, D. K. (2017). Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace. *LWT*, 77, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.020>
- Zahi, M. R., Zam, W., & el Hattab, M. (2022). State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater. In *Food Chemistry* (Vol. 381). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132238>
- Zakoura, M., Kopsahelis, A., Tsigkou, K., Ntougias, S., Ali, S. S., & Kornaros, M. (2022). Performance evaluation of three mesophilic upflow anaerobic sludge blanket bioreactors treating olive mill wastewater: Flocculent and granular inocula tests, organic loading rate effect and anaerobic consortia structure. *Fuel*, 313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122951>