

# **Aplicação de Métodos de Tratamento de Efluentes Industriais com Peróxido de Cálcio**

Versão final após defesa

Beatriz Lopes Francisco

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Química Industrial**  
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria José Alvelos Pacheco  
Co-orientadora: Mestre Alexandra Isabel Godinho Afonso

**Dezembro de 2024**



## **Declaração de Integridade**

Eu, Beatriz Lopes Francisco, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M12835 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referência de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 19 / 12 / 2024

Beatriz Lopes Francisco



# Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas cujo apoio e contribuições tornaram possível a realização deste trabalho e estiveram ao meu lado ao longo deste percurso académico. Sem a vossa orientação, incentivo e presença constante, este trabalho não teria sido possível e, por isso, expresso a minha mais sincera gratidão a cada um de vocês.

Aos meus pais, por todo o amor, dedicação e apoio, tanto emocional como financeiro. Sem o vosso sacrifício e constante suporte, este sonho não teria sido concretizado. Agradeço também aos meus irmãos pelo incentivo contínuo e apoio incondicional. Sem vocês, não teria chegado onde cheguei.

Ao meu namorado, por estar sempre presente e disponível para me ajudar. Nos momentos mais difíceis durante a elaboração da presente dissertação, as suas palavras e carinho trouxeram calma e tranquilidade, sendo um pilar fundamental neste percurso.

À minha orientadora, a Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco, pelo auxílio, pelos conhecimentos transmitidos e pela revisão crítica e atenta do texto. À professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes pelos valiosos conselhos e orientações neste trabalho, bem como pelo seu apoio e dedicação. À minha co-orientadora, a Mestre Alexandra Isabel Godinho Afonso, pelo suporte prestado, pela disponibilização das amostras e pelo tempo despendido.

À Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes, pela constante disponibilidade, pelos conselhos e pela partilha de conhecimentos.

Aos amigos e colegas de laboratório, pela amizade, pelo ânimo e pela colaboração essencial na execução dos ensaios e das análises.

Ao Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, pelas ótimas condições proporcionadas para a realização deste trabalho, e à Fiber Materials and Environmental Technologies (FibEnTech), unidade de investigação de acolhimento.

À unidade de investigação Fiber Materials and Environmental Technologies (FibEnTech-UBI), projeto UIDB/00195/2020, financiado pela FCT, IP/MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC), e ao projeto Lusitano, C632497900-00467027, financiado pelo Plano de Recuperação e Resiliência (PRR).



## **Resumo**

A crescente preocupação com a poluição das águas e a necessidade de tratamentos eficazes para efluentes industriais motivaram a realização deste estudo, que teve como foco explorar a utilização do peróxido de cálcio como uma alternativa ao peróxido de hidrogénio em processos de oxidação química. O trabalho centrou-se no tratamento de efluentes provenientes das indústrias têxtil e de processamento de azeite, setores que geram efluentes altamente poluentes, com elevadas cargas orgânicas e outros contaminantes, resultando num impacto ambiental significativo.

O principal objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia da oxidação química com peróxido de cálcio, isoladamente ou em combinação com a eletrocoagulação, na remoção de matéria orgânica e da turbidez dos efluentes têxteis e das águas-ruças. Os resultados mostraram que o tratamento apenas por oxidação química, com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de peróxido de cálcio, ao final de 1 hora de tratamento, teve uma eficácia relativamente baixa, com percentagens de remoção de CQO de 25% e 38% nas águas-ruças e nos efluentes têxteis, respetivamente. No entanto, a combinação da eletrocoagulação com oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de peróxido de cálcio apresentou resultados superiores em ambos os efluentes. No efluente têxtil, ao final de 1 hora de tratamento, obteve-se uma remoção de 59% da CQO, enquanto nas águas-ruças, a remoção de 47%. Além disso, observou-se uma redução significativa da turbidez em ambos os efluentes. Embora o efluente têxtil tenha apresentado uma maior percentagem de remoção, a quantidade total de CQO removida das águas-ruças foi consideravelmente superior, sublinhando a eficácia desta metodologia e a necessidade de otimizações específicas para cada tipo de efluente.

Os resultados indicam que o uso de peróxido de cálcio em combinação com eletrocoagulação pode ser uma solução promissora para o tratamento de efluentes industriais, oferecendo uma relação custo-benefício vantajosa e um desempenho superior em comparação com métodos aplicados isoladamente. Este estudo demonstra o potencial do peróxido de cálcio como um agente oxidante eficaz e destaca a importância de adaptar os processos de tratamento às características específicas de cada tipo de efluente.

## **Palavras-chave**

Peróxido de cálcio; Oxidação química; Eletrocoagulação; Águas-ruças; Efluentes têxteis



# Abstract

The growing concern about water pollution and the need for effective treatments for industrial wastewaters motivated this study, which focused on exploring the use of calcium peroxide as an alternative to hydrogen peroxide in chemical oxidation processes. The study focuses on the treatment of wastewaters from the textile and olive oil processing industries, sectors known for generating highly polluting wastewaters with high organic loads and other contaminants, leading to a significant environmental impact.

The main objective of this study was to evaluate the effectiveness of chemical oxidation using calcium peroxide, either alone or in combination with electrocoagulation, in the removal of organic matter and turbidity from textile and olive oil mill wastewater. The results showed that treatment with chemical oxidation alone, using  $4.0 \text{ g L}^{-1}$  of calcium peroxide, after 1 hour of treatment, had relatively low effectiveness, with chemical oxygen demand removal rates of 25% and 38% in the olive oil mill wastewater and textile wastewater, respectively. However, the combination of electrocoagulation with chemical oxidation using  $4.0 \text{ g L}^{-1}$  of calcium peroxide showed better results in both wastewaters. In the textile wastewater, after 1 hour of treatment, a 59% removal of COD was achieved, while in the olive oil mill wastewater, COD removal reached 47%. Additionally, a significant reduction in turbidity was observed in both wastewaters. Although the textile wastewater showed a higher percentage of removal, the total amount of COD removed from the olive oil mill wastewater was considerably higher, highlighting the effectiveness of this methodology and the need for specific optimizations for each type of wastewater. The results indicate that the use of calcium peroxide in combination with electrocoagulation could be a promising solution for industrial wastewater treatment, offering a cost-effective approach and superior performance compared to methods applied individually. This study demonstrates the potential of calcium peroxide as an effective oxidizing agent and highlights the importance of adapting treatment processes to the specific characteristics of each type of wastewater.

## Keywords

Calcium Peroxide, Chemical Oxidation, Electrocoagulation, Olive oil mill wastewater, Textile wastewater



# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| Lista de Figuras  | xiv       |
| Lista de Tabelas  | xvi       |
| Lista de Acrónimos e Siglas   | xviii     |
| <b>Capítulo 1 - Introdução</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Enquadramento do trabalho  | 1         |
| 1.2. Objetivo   | 3         |
| 1.3. Estrutura da dissertação   | 3         |
| <b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica</b>                                 | <b>5</b>  |
| 2.1. Indústria produtora de azeite  | 5         |
| 2.1.1. Processo de produção   | 6         |
| 2.1.2. Caracterização do efluente   | 8         |
| 2.1.3. Impacto ambiental  | 9         |
| 2.2. Indústria têxtil   | 10        |
| 2.2.1. Processo de produção   | 11        |
| 2.2.2. Caracterização do efluente   | 13        |
| 2.2.3. Impacto ambiental  | 14        |
| 2.3. Enquadramento legal dos efluentes industriais                        | 16        |
| 2.4. Métodos de tratamento dos efluentes industriais                      | 18        |
| 2.4.1. Tratamento físico  | 19        |
| 2.4.2. Tratamento biológico   | 20        |
| 2.4.2.1. Processo aeróbio   | 20        |
| 2.4.2.2. Processo anaeróbio   | 21        |
| 2.4.3. Tratamento químico   | 21        |
| 2.5. Métodos de tratamento com peróxido de cálcio                         | 25        |
| <b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos</b>                                   | <b>29</b> |
| 3.1. Reagentes  | 29        |
| 3.2. Amostragem dos efluentes industriais                                 | 30        |
| 3.2.1. Águas-ruças  | 30        |
| 3.2.2. Efluente têxtil  | 30        |
| 3.3. Tratamento dos efluentes industriais                                 | 31        |
| 3.3.1. Oxidação química com peróxido de cálcio                            | 31        |
| 3.3.2. Eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química | 33        |
| 3.4. Metodologias analíticas  | 36        |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.1. Determinação da carência química de oxigênio   | 36 |
| 3.4.2. Determinação do carbono orgânico total   | 38 |
| 3.4.3. Determinação do teor em azoto total  | 38 |
| 3.4.4. Peróxido de hidrogênio   | 39 |
| 3.4.5. pH   | 39 |
| 3.4.6. Condutividade elétrica   | 40 |
| 3.4.7. Turbidez   | 40 |
| <b>Capítulo 4 - Resultados e Discussão</b>  | 41 |
| 4.1. Caracterização dos efluentes industriais   | 41 |
| 4.2. Oxidação química com peróxido de cálcio  | 42 |
| 4.3. Eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química                           | 51 |
| 4.3.1. Tratamento da água-ruça  | 51 |
| 4.3.2. Tratamento do efluente têxtil  | 57 |
| 4.3.3. Análise comparativa dos resultados obtidos no tratamento da água-ruça e do efluente têxtil | 61 |
| <b>Capítulo 5 - Conclusões e Perspetivas de Trabalhos Futuros</b>                                 | 63 |
| <b>Referências Bibliográficas</b>   | 65 |



# Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 – Processo de produção da indústria produtora de azeite por centrifugação (Adaptado de Favaro et al. (2022))   | 7  |
| Figura 2.2 – Processo de produção da indústria têxtil (Adaptado de Almeida (2011))  | 13 |
| Figura 2.3 – Métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos aplicados a efluentes industriais (Shabir et al., 2023)   | 18 |
| Figura 3.1 – Localização geográfica dos locais de amostragem: A) Paulo de Oliveira, SA, onde foi recolhido o efluente têxtil; B) Adega Monte Novo e Figueirinha, onde foram recolhidas as águas-ruças | 31 |
| Figura 3.2 – Esquema da montagem experimental   | 34 |
| Figura 4.1 – Valores de CQO após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-1   | 43 |
| Figura 4.2 – Valores de COD após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-1   | 44 |
| Figura 4.3 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-1   | 45 |
| Figura 4.4 – Valores de remoção da CQO após oxidação química com $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ com diferentes tempos de sedimentação no efluente AR-1                                      | 46 |
| Figura 4.5 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ com diferentes tempos de sedimentação no efluente AR-1     | 47 |
| Figura 4.6 – Valores de remoção da CQO após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-2 filtrado   | 48 |
| Figura 4.7 – Valores de remoção do COD após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-2 filtrado   | 49 |
| Figura 4.8 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ no efluente AR-2 filtrado                                | 50 |
| Figura 4.9 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação com diferentes diferenças de potencial no efluente AR-2  | 52 |
| Figura 4.10 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ , no efluente AR-2   | 53 |
| Figura 4.11 – Valores de remoção do COD após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de $\text{CaO}_2$ , no efluente AR-2   | 53 |

Figura 4.12 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após 55  
eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ , no  
efluente AR-2

Figura 4.13 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação, e 58  
eletrocoagulação com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ , no efluente T-1

Figura 4.14 – Valores de remoção do COD após eletrocoagulação, e 58  
eletrocoagulação com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ , no efluente T-1

Figura 4.15 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez, após 59  
eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ , no  
efluente T-1

Figura 4.16 – Comparação da (A) percentagem de remoção da CQO e (B) CQO 61  
removido nos tratamentos de Oxidação Química (OQ) com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ ,  
Eletrocoagulação (EC) e Eletrocoagulação combinada com Oxidação Química (EC  
+ OQ) com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , para água-ruça (AR-2) e efluente têxtil (T-1)

# Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Caracterização físico-química típica da água-ruça (Aires, 2007; Karahan Özgün et al., 2016; Hassen et al., 2023)  | 8  |
| Tabela 2.2 – Caracterização físico-química típica do efluente têxtil (Ghaly & Ananthashankar, 2014)  | 14 |
| Tabela 2.3 – Valores limite de emissão para a descarga de águas residuais industriais no meio aquático (Presidência do Conselho de Ministros, 2019)  | 17 |
| Tabela 2.4 - Regulamentação do uso de águas-ruças no solo: limites e legislação por país (Koutsos et al., 2018)  | 17 |
| Tabela 2.5 – Aplicação do peróxido de cálcio no tratamento de efluentes provenientes de vários setores industriais   | 27 |
| Tabela 3.1 – Reagentes utilizados nos métodos de tratamentos e nos métodos de análise  | 29 |
| Tabela 3.2 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação química com $\text{CaO}_2$ , no tratamento do efluente AR-1   | 32 |
| Tabela 3.3 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação química com $\text{CaO}_2$ , no tratamento do efluente AR-2 filtrado  | 33 |
| Tabela 3.4 – Condições experimentais dos ensaios de eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química, no tratamento da água-ruça (AR-2) e do efluente têxtil (T-1)   | 35 |
| Tabela 4.1 – Caracterização físico-química das águas-ruças (AR-1 e AR-2) e do efluente têxtil (T-1)  | 41 |
| Tabela 4.2 – Valores de remoção de CQO, COD e turbidez após oxidação química com $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ , eletrocoagulação, e eletrocoagulação com oxidação química ( $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ ), no efluente AR-2 | 57 |
| Tabela 4.3 – Valores de remoção de CQO, COD e turbidez após oxidação química com $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ , eletrocoagulação, e eletrocoagulação com oxidação química ( $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaO}_2$ ), no efluente T-1  | 60 |



## Lista de Acrónimos e Siglas

|                  |   |
|------------------|---|
| CBO              | Carência Bioquímica de Oxigénio   |
| CBO <sub>5</sub> | Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias                                 |
| COD              | Carbono Orgânico Dissolvido   |
| CQO              | Carência Química de Oxigénio  |
| GRP              | Gabinete de Relações Públicas   |
| IC               | Carbono Inorgânico ( <i>Inorganic Carbon</i> )                            |
| NTU              | Unidade Nefelométrica de Turbidez ( <i>Nepherometric Turbidity Unit</i> ) |
| POA              | Processo de Oxidação Avançada   |
| SFA              | Sulfato Ferroso Amoniacal   |
| SST              | Sólidos Suspensos Totais  |
| TC               | Carbono Total ( <i>Total Carbon</i> )                                     |
| TN               | Azoto Total ( <i>Total Nitrogen</i> )                                     |
| TOC              | Carbono Orgânico Total ( <i>Total Organic Carbon</i> )                    |
| UBI              | Universidade da Beira Interior  |
| UE               | União Europeia  |





# Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo inicial apresenta uma visão geral do contexto e das motivações que fundamentam este trabalho. Inicialmente, é apresentado o enquadramento do trabalho, situando-o no contexto no qual o estudo se insere e destacando a sua importância e implicações. Em seguida, são delineados os objetivos gerais e específicos a serem alcançados. Por último, apresenta-se a estrutura da dissertação, destacando os assuntos que serão abordados nos capítulos seguintes.

## 1.1. Enquadramento do trabalho

A água é um dos recursos mais importantes para a vida no planeta, sendo fundamental para a manutenção dos ecossistemas e das atividades humanas. No entanto, o processo de industrialização tem exercido uma pressão crescente sobre este recurso, tanto pelo aumento do seu consumo como pela poluição gerada. A poluição causada pelos efluentes industriais é um dos desafios ambientais mais urgentes, especialmente nas indústrias de azeite e têxtil, cujos resíduos apresentam uma grande complexidade em termos de tratamento.

Os efluentes provenientes das indústrias de azeite, conhecidos por águas-ruças, caracterizam-se por uma elevada carga orgânica, elevados níveis de sólidos suspensos e dissolvidos, compostos fenólicos, aspeto turvo, odor desagradável, coloração castanha ou esverdeada e pH ácido (Hassen et al., 2023). De modo semelhante, os efluentes da indústria têxtil apresentam características igualmente problemáticas, como elevada carga orgânica, sólidos suspensos e dissolvidos, diversos produtos químicos e uma coloração intensa resultante do uso de corantes durante o processo de fabrico (Ghaly & Ananthashankar, 2014). Este cenário levanta preocupações significativas quanto aos impactos ambientais e à saúde pública. A descarga inadequada destes efluentes em cursos de água ou no solo pode comprometer a sua qualidade, afetar a biodiversidade aquática e terrestre, e contaminar fontes de água potável (Dermeche et al., 2013; Dutta et al., 2024). Adicionalmente a presença de poluentes como compostos fenólicos e metais pesados pode representar riscos para a saúde humana, uma vez que estes compostos podem bioacumular-se ao longo da cadeia alimentar.

Face a este panorama, a necessidade de desenvolver tecnologias mais eficazes e ambientalmente mais sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais tem sido cada vez mais urgente. Os métodos convencionais muitas vezes não conseguem tratar estas águas de forma eficiente, devido à complexidade e à elevada concentração de matéria orgânica.

Neste contexto, o estudo de alternativas inovadoras, eficazes e economicamente viáveis tornou-se uma prioridade crescente.

A aplicação de peróxido de cálcio no tratamento de efluentes tem sido objeto de crescente interesse, principalmente devido à sua capacidade de libertar de forma controlada peróxido de hidrogénio, que, por sua vez, gera radicais hidroxilo, responsáveis pela degradação da matéria orgânica (Afonso, 2017). Além disso, o  $\text{CaO}_2$  apresenta maior estabilidade e durabilidade em comparação com o peróxido de hidrogénio líquido, tornando-o mais conveniente para armazenamento e transporte. Estudos recentes investigaram o uso de  $\text{CaO}_2$  em vários contextos de tratamento de lamas (Xu et al., 2020) e efluentes industriais, incluindo os da indústria têxtil, assim como a sua integração em processos de oxidação avançada, como o tratamento Fenton modificado (Lu et al., 2017). Estes estudos mostraram que o  $\text{CaO}_2$  pode ser uma boa alternativa para promover a degradação de compostos orgânicos. No entanto, o uso do  $\text{CaO}_2$  no tratamento de efluentes da indústria do azeite e têxtil ainda é um assunto pouco explorado na literatura científica.

Outro método que tem demonstrado um grande potencial no tratamento de efluentes é a eletrocoagulação (Sen et al., 2019). Este processo envolve a aplicação de uma corrente elétrica, que promove a libertação de iões metálicos a partir de elétrodos sacrificiais, estes iões atuam como coagulantes, aglomerando os poluentes presentes nos efluentes (Ganzenko et al., 2014). No entanto, é importante destacar que, apesar dos resultados promissores, ainda existem poucos estudos que explorem a aplicação desta técnica aos efluentes da indústria do azeite. Em contrapartida, a eletrocoagulação tem sido mais investigada e aplicada na indústria têxtil, com diversos trabalhos que comprovam a sua eficácia no tratamento dos efluentes deste setor.

Nos últimos anos, diversos estudos têm demonstrado que a combinação da eletrocoagulação com outros métodos, como a oxidação com o peróxido de hidrogénio, pode aumentar significativamente a eficácia dos processos de tratamento de efluentes, além de reduzir tanto o tempo de tratamento como os custos energéticos (Tahreen et al., 2020). Embora o peróxido de hidrogénio já seja amplamente utilizado nessas aplicações, o peróxido de cálcio desponta como uma alternativa promissora, devido à sua maior estabilidade e à capacidade de libertar peróxido de hidrogénio de forma controlada e sustentável. Contudo, até ao presente momento, a aplicação conjunta da eletrocoagulação e da oxidação química com peróxido de cálcio no tratamento de efluentes industriais, especialmente nas indústrias do azeite e têxtil, continua a ser uma área pouco explorada.

## **1.2. Objetivo**

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver um método eficaz para o pré-tratamento ou tratamento dos efluentes gerados nas indústrias de produção de azeite (águas-ruças) e têxtil. O foco do estudo foi avaliar a eficácia e a viabilidade da utilização do peróxido de cálcio como agente oxidante no processo de oxidação química, em alternativa ao peróxido de hidrogénio líquido, assim como a sua combinação com a eletrocoagulação para o tratamento de águas-ruças e efluente têxtil.

Para atingir o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a eficácia da utilização do peróxido de cálcio na oxidação química para a redução da matéria orgânica e a diminuição da turbidez nas águas-ruças. Neste contexto, estudar o efeito da concentração de peróxido de cálcio e do tempo de sedimentação na eficácia do processo de tratamento, assim como o impacto da variação da concentração de peróxido de cálcio no processo de oxidação química.
- Estudar a eficiência da combinação da oxidação química com peróxido de cálcio e a eletrocoagulação para o tratamento de efluentes provenientes das indústrias têxtil e do azeite.
- Comparar a eficácia do tratamento combinado (eletrocoagulação e oxidação química com peróxido de cálcio) com a aplicação isolada de cada técnica, tanto para as águas-ruças como para os efluentes têxteis.

## **1.3. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No presente capítulo, é apresentado um enquadramento geral da problemática do tema escolhido e são definidos os objetivos gerais e específicos do trabalho. Por fim, é apresentada a estrutura da dissertação, com referências ao conteúdo de cada capítulo.

No Capítulo 2 é realizada uma Revisão Bibliográfica. Este capítulo inclui uma análise sobre as indústrias do azeite e do setor têxtil, com foco nos seus processos de produção e nos efluentes gerados. Também são discutidos os impactos ambientais e na saúde pública decorrentes desses efluentes, nomeadamente a poluição dos recursos hídricos, do solo e do ar. Além disso, o capítulo aborda o enquadramento legal referente ao descarte dos efluentes, assim como os métodos de tratamento utilizados, com especial destaque para a oxidação química e a eletrocoagulação, assim como a combinação destes métodos, utilizando o peróxido de cálcio como agente oxidante.

O Capítulo 3 descreve os Materiais e Métodos utilizados no estudo. Neste capítulo são fornecidas informações sobre os reagentes utilizados e os procedimentos de amostragem das águas-ruças e do efluente têxtil. Em seguida, são descritos os métodos de tratamento testados, incluindo a oxidação química com peróxido de cálcio e a eletrocoagulação, tanto isoladamente como combinada com oxidação química, utilizando o peróxido de cálcio. As metodologias analíticas utilizadas, para a monitorização dos ensaios também são apresentadas com detalhe.

No Capítulo 4, são apresentados os Resultados e a Discussão. Este capítulo inicia com a caracterização dos efluentes brutos, seguida da apresentação e análise dos resultados obtidos com a oxidação química para a água-ruça, utilizando o peróxido de cálcio. Em seguida, são analisados os resultados da eletrocoagulação, incluindo a sua combinação com a oxidação química, tanto para a água-ruça como para o efluente têxtil. Por fim, procede-se a uma comparação entre o desempenho da oxidação química e da eletrocoagulação isoladas e a sua combinação com a eletrocoagulação.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do trabalho, bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

## Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os temas que fundamentam este trabalho, começando por uma análise das indústrias do azeite e têxtil, com ênfase nos processos de produção e nos efluentes gerados por ambas. São abordados os impactos ambientais e os riscos para a saúde pública associados a esses efluentes, assim como o enquadramento legal referente ao seu descarte. Além disso, são descritos os métodos de tratamento, incluindo os físicos, biológicos e químicos, com destaque para a oxidação química e a eletrocoagulação, assim como a combinação destes métodos, utilizando o peróxido de cálcio como agente oxidante.

### 2.1. Indústria produtora de azeite

O azeite desempenha um papel significativo na economia global, e a indústria do azeite tem passado por uma evolução notável ao longo do tempo. De acordo com a Comissão Europeia (2020), a produção global atinge aproximadamente 3 milhões de toneladas anualmente, com a União Europeia (UE) a desempenhar um papel crucial, contribuindo com 67% dessa produção (Comissão Europeia, 2020). Entre os países da UE, os maiores produtores de azeite são os da região mediterrânica, destacando-se a Espanha, a Itália e a Grécia, que possuem vastas áreas de oliveiras dedicadas à produção (Torrecillas & Martínez, 2022). Em particular, a Espanha lidera o *ranking* de produção, contribuindo com 66% do total da UE, seguida pela Itália com 15% e pela Grécia com 13%. Portugal, ocupa a 4ª posição do *ranking*, contribuindo com 5% da produção (Comissão Europeia, 2020). Para além destes países, a produção de azeite tem-se expandido para outras regiões, como Médio Oriente, Estados Unidos, Austrália, Argentina e Chile (Torrecillas & Martínez, 2022). No que diz respeito ao consumo de azeite, a União Europeia não lidera apenas a produção, mas também se destaca como a principal consumidora, representando 53% do consumo mundial.

Compreender a importância do azeite na economia mundial e o seu elevado consumo na União Europeia enfatiza a necessidade de se compreender todas as etapas da sua produção. Assim, na secção 2.1.1 será apresentado de uma forma sucinta o processo de produção do azeite, desde a colheita da azeitona até à extração do óleo, para entender não apenas os procedimentos envolvidos, mas também os desafios ambientais que a indústria enfrenta.

### **2.1.1. Processo de produção**

A produção do azeite é um processo complexo que envolve diversas etapas, utilizando métodos físicos e mecânicos. O procedimento começa com a colheita das azeitonas, que geralmente ocorre entre outubro e fevereiro no hemisfério norte, quando as azeitonas atingem a maturação ideal (Australia Olive Oil Association, 2014). Esta colheita pode ser realizada de forma manual ou por métodos mecânicos, dependendo da escala de produção e das preferências dos produtores. Após a colheita, as azeitonas são transportadas para o lagar, onde se inicia uma série de etapas para a sua transformação em azeite. Em primeiro lugar, é realizado um processo de limpeza e lavagem das azeitonas para remover folhas, detritos do solo e outras impurezas, que, se não forem eliminadas, podem comprometer a qualidade do azeite e afetar o funcionamento dos equipamentos. Durante esta fase, é feita uma seleção cuidadosa das azeitonas para garantir que apenas frutos de alta qualidade sejam processados.

A etapa seguinte é a moagem, na qual as azeitonas são trituradas para formar uma pasta composta por azeite, água, polpa, pele e caroço. Durante esta fase, as células do mesocarpo da azeitona são rompidas, permitindo que o azeite contido nos vacúolos seja libertado (Frankel et al., 2013). De seguida, a pasta resultante passa por um processo de mistura conhecida como malaxação. Este processo visa desfazer a emulsão óleo-água formada durante a trituração, facilitando a aglutinação das pequenas gotas de azeite e otimizando a eficiência da extração. Durante esta fase, a temperatura é geralmente aumentada para reduzir a viscosidade do azeite, melhorando assim a eficiência do processo. No entanto, é fundamental manter a temperatura controlada, evitando que ultrapasse os 30°C, pois temperaturas mais elevadas podem afetar negativamente a qualidade do azeite, resultando na perda de compostos voláteis, alteração de cor e aumento de acidez (Kapellakis et al., 2008; Clodoveo, 2012). Após a malaxação, a pasta passa pela extração sólido-líquido, onde o azeite é separado dos resíduos sólidos. Existem diferentes métodos para realizar esta separação como prensagem, centrifugação horizontal e filtração seletiva. A centrifugação tem ganho destaque, sendo dividida em dois principais métodos: centrifugação de duas fases e de três fases (Souilem et al., 2017). A escolha entre eles depende das necessidades específicas da produção. Na centrifugação de duas fases, obtém-se apenas duas frações: azeite e bagaço de azeitona (resíduo sólido), sem a necessidade de adição de água na pasta. Este método é reconhecido por produzir azeites com níveis mais elevados de antioxidantes e compostos voláteis, contribuindo para a sua qualidade e estabilidade (Giovacchino et al., 2002; Ammar et al., 2014). Além disso, tem sido considerado como um método ecológico. No entanto, esta designação não é totalmente precisa, pois, o bagaço resultante apresenta uma carga poluente muito elevada (Kapellakis et al., 2008). Por outro lado, a centrifugação de três fases requer a adição de água na pasta de azeitona, resultando em três frações: azeite,

bagaço de azeitona e água de lavagem. Este método é mais eficaz na extração do azeite (Giovachino et al., 2002), mas gera uma quantidade significativa de água residual, também conhecida como água-ruça, que precisa de tratamento para minimizar o impacto ambiental. Nos sistemas bifásicos, o volume de água-ruça produzido é de aproximadamente 10 L por 100 kg de azeitona, enquanto nos sistemas trifásicos varia de 80 a 120 L por 100 kg de azeitona (Kapellakis et al., 2008).

Após a extração sólido-líquido, o processo continua com a extração líquido-líquido, na qual a separação é feita utilizando decantadores ou centrifugadores. Nesta fase, o azeite é separado da água residual e de outras impurezas sólidas. Em seguida, o azeite passa por um processo de filtração, onde são removidos os compostos sólidos suspensos e reduzido o teor de humidade. Este procedimento contribui para a obtenção de um azeite mais claro e de maior qualidade, tornando-o mais aceitável para o consumidor (Frankel et al., 2013).

Finalmente, o azeite obtido é encaminhado para tanques de armazenamento em aço inoxidável. Nesta fase, são recolhidas amostras de azeite para análises físico-químicas e sensoriais. Após uma cuidadosa avaliação, o azeite pode seguir para o engarrafamento e, posteriormente, ser disponibilizado para o público. O processo de produção do azeite por centrifugação está esquematizado na Figura 2.1.

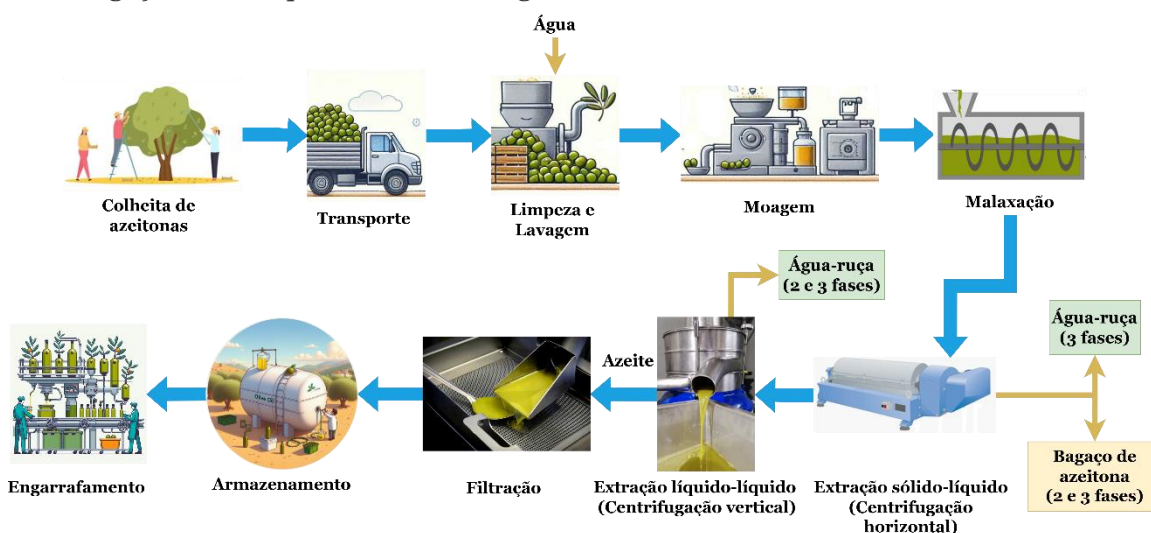


Figura 2.1 – Processo de produção da indústria produtora de azeite por centrifugação (Adaptado de Favaro et al. (2022))

Após a análise das diferentes fases do processo de produção de azeite, torna-se evidente que esta agroindústria gera vários resíduos, destacando-se as folhas, o bagaço de azeitona e as águas-ruças. As águas-ruças merecem uma atenção especial devido ao seu impacto no meio ambiente e na saúde pública. Assim, ter em conta a composição típica dos efluentes gerados torna-se um tema relevante, que será abordado de seguida.

### 2.1.2. Caracterização do efluente

A água-ruça é um efluente gerado durante o processo de produção de azeite, composto pela água presente nas azeitonas, pela água adicionada durante o processamento e pela água utilizada na lavagem, além de conter uma quantidade variável de resíduos sólidos (El-Emam, 2023). Este efluente é uma mistura complexa, cuja composição química pode variar significativamente em termos de qualidade e quantidade (Khatib et al., 2009). Essas variações são influenciadas por diversos fatores, incluindo o tipo de azeitonas usadas, o grau de maturação dos frutos no momento da colheita, as condições climáticas, a localização geográfica, as práticas agrícolas adotadas e os métodos de extração do azeite (Issa et al., 2023). Apesar da grande variabilidade na sua composição, é possível identificar características gerais da água-ruça. Este líquido tende a apresentar uma coloração castanha ou esverdeada, um aspeto turvo e um odor desagradável. Em média, a composição da água-ruça pode ser resumida na seguinte tabela (Tabela 2.1):

Tabela 2.1 – Caracterização físico-química típica da água-ruça (Aires, 2007; Karahan Özgün et al., 2016; Hassen et al., 2023)

| Parâmetro   | Valor médio   |
|---|---|
| Água / %  | 83-94   |
| Matéria orgânica / %  | 4-16<br>(incluindo gorduras, açúcares, substâncias azotadas, ácidos orgânicos, pectinas, poliálcoois, mucilagens, taninos e polifenóis) |
| Sais minerais / %   | 0,4-2,5<br>(como potássio, sódio, carbonatos e fosfatos)  |
| Metais pesados e carbono inorgânico   | Vestígios   |
| pH  | 4,5-5,0   |
| Condutividade elétrica / mS cm <sup>-1</sup>                                      | Cerca de 10<br>(devido à presença de iões de potássio, cálcio e magnésio)   |
| Carência Química de Oxigénio (CQO) / g L <sup>-1</sup>                            | 45-220  |
| Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias (CBO <sub>5</sub> ) / g L <sup>-1</sup> | 35-100  |
| Sólidos Suspensos Totais (SST) / g L <sup>-1</sup>                                | Até 50  |

A cor característica da água-ruça está relacionada com a presença de fenóis poliméricos, que representam a fração mais recalcitrante do efluente (Tsioulpas et al., 2002). Esta recalcitrância pode ser atribuída à estrutura molecular complexa dos fenóis ou à presença de ligações químicas fortes, que dificultam a decomposição por processos biológicos ou químicos convencionais. A fração de matéria orgânica compreende cerca de 2-15% de compostos fenólicos, com concentração variando de 3 e 10 g L<sup>-1</sup> (Karahan Özgün et al.,

2016). Os compostos mais comuns incluem os derivados do ácido cinâmico, ácido benzóico e tirosol (Mantzavinos & Kalogerakis, 2005). Além de contribuírem para a coloração, os compostos fenólicos conferem propriedades antimicrobianas e fitotóxicas à água-ruça (Solomakou & Goula, 2021). No entanto, é importante observar que esses fenóis também possuem uma forte atividade antioxidante, levando muitos pesquisadores a explorar a sua recuperação como fonte acessível de antioxidantes naturais, aplicáveis em aditivos alimentares, suplementos nutricionais e na indústria da cosmética (Solomakou & Goula, 2021; Dahdouh et al., 2023). Dados recentes indicam que a produção anual de águas-ruças na bacia do Mediterrâneo atingiu cerca de 30 milhões de metros cúbicos (Halalsheh et al., 2021). Esta quantidade considerável de resíduos não evidencia apenas a escala de produção de azeite, mas também os desafios ambientais associados à sua gestão sustentável. Assim, para além do tratamento para descarte, têm sido estudados tratamentos para a reutilização do efluente, como a sua aplicação na agricultura e em culturas hidropónicas (Afonso et al., 2023).

Como mencionado anteriormente, as espécies orgânicas e inorgânicas identificadas fornecem uma base sólida para uma investigação mais ampla dos potenciais efeitos destes resíduos no ecossistema e na saúde. Assim, a secção 2.1.3 irá explorar mais detalhadamente esses impactos, tanto ambientais como na saúde pública, com o objetivo de compreender melhor os desafios que se enfrentam e encontrar formas de gerir as águas-ruças de forma mais responsável e mais amiga do ambiente.

### **2.1.3. Impacto ambiental**

A descarga inadequada de águas-ruças em corpos de água representa sérios riscos ambientais, resultando na coloração e poluição das águas superficiais e subterrâneas (Michael et al., 2014). Os compostos presentes nestes efluentes, como polifenóis e ácidos orgânicos, podem ser altamente tóxicos para os organismos aquáticos, comprometendo a biodiversidade dos ecossistemas aquáticos. Além disso, a descarga descontrolada ou sem tratamento adequado desses efluentes pode desencadear processos de eutrofização (Dermeche et al., 2013). O aumento de nutrientes, como fosfatos e nitratos, provenientes desses resíduos, estimula o crescimento excessivo de algas e plantas, que por sua vez, reduz os níveis de oxigénio dissolvido, essencial para a sobrevivência de peixes e de outros organismos aquáticos (Dermeche et al., 2013).

Outro fator crítico é a presença de açúcares nas águas-ruças, que promovem a respiração microbiana, ocasionando uma redução ainda mais acentuada dos níveis de oxigénio dissolvido (Dermeche et al., 2013; Fleyfel et al., 2022). Esses açúcares servem também como fonte de alimento para os microrganismos aquáticos, aumentando a sua atividade

metabólica e acelerando a decomposição da matéria orgânica presente nos efluentes. Este processo de decomposição consome grandes quantidades de oxigénio dissolvido, agravando a situação. Adicionalmente, o elevado teor de lípidos nestes efluentes pode formar uma película superficial na água, dificultando a penetração da luz solar e comprometendo a troca de oxigénio entre a atmosfera e os corpos de água (Fleyfel et al., 2022).

Os efluentes não tratados também contêm germes e outros microrganismos patogénicos que podem representar um risco para a saúde humana (Ergüder et al., 2000; Shabir et al., 2023). Dessa forma, a presença conjunta desses componentes nos efluentes aumenta os desafios ambientais associados à contaminação de águas superficiais e subterrâneas, evidenciando as graves consequências da descarga inadequada dos resíduos da indústria do azeite.

Além de comprometer os recursos hídricos, o descarte inadequado das águas-ruças também afeta negativamente o solo e o ar. No solo, este descarte pode alterar as suas propriedades hidrológicas e físico-químicas, como o aumento da hidrofobicidade, a redução da taxa de infiltração, aumento da condutividade elétrica, e a modificação dos níveis de matéria orgânica e da capacidade catiónica, prejudicando o crescimento de plantas e a atividade microbiana (Mahmoud et al., 2010; Dermeche et al., 2013; Meftah et al., 2019; Shabir et al., 2023). No que diz respeito à poluição do ar, o armazenamento das águas-ruças em tanques abertos ou o seu descarte direto no solo ou em corpos de água contribui para a libertação de compostos orgânicos voláteis, como ácidos orgânicos, fenóis e outras substâncias de baixo ponto de ebulição, que se dispersam na atmosfera, causando odores desagradáveis (Khdaïr et al., 2019). Adicionalmente, a emissão de gases provenientes de processos de fermentação, como metano, sulfeto de hidrogénio e outros gases pungentes, também contribui diretamente para a poluição atmosférica (Khdaïr et al., 2019).

## **2.2. Indústria têxtil**

A indústria têxtil, uma das mais antigas e tradicionais, tornou-se uma das cadeias de valor mais globalizadas e com maior impacto na economia mundial. Esta indústria engloba a transformação de fibras naturais, sintéticas e artificiais em fios e tecidos, que posteriormente são utilizados para a produção de artigos têxteis acabados para as mais diversas aplicações (Comissão Europeia, s.d.).

Inicialmente, a produção era realizada de forma artesanal utilizando fibras naturais como o algodão e lã. No entanto, com a revolução industrial, surgiram as máquinas de fiar e tecer, possibilitando a produção em larga escala. Naquela época, as fábricas localizavam-se

estrategicamente perto de rios, que forneciam a água necessária para os processos produtivos e recebiam os efluentes gerados (Brás, 2003).

Atualmente, este setor é composto maioritariamente por pequenas e médias empresas, que representam 99,5% das empresas ativas nesta indústria. A maior parte da produção têxtil ocorre na Ásia devido aos baixos custos de produção. Na União Europeia, os principais países produtores são a Alemanha, Espanha, Itália e Portugal (Comissão Europeia, s.d.). Em Portugal, a indústria têxtil representa 10% das exportações, 19% do emprego na indústria transformadora e 8% do volume de negócios da indústria transformadora, evidenciando o seu forte contributo na economia nacional (ATP, 2019). A maior parte da produção têxtil em Portugal está concentrada na região Norte, em cidades como Porto, Braga, Guimarães e Famalicão. Para além destas áreas, a Covilhã destaca-se pelas suas unidades especializadas na produção de lã, contribuindo para a diversidade e especialização do setor têxtil no país (ATP, 2019). Embora esta indústria seja fundamental para a economia, apresenta um impacto ambiental significativo, principalmente devido aos resíduos gerados no processo de produção. Para compreender melhor os desafios presentes neste setor, é fundamental analisar o processo de produção têxtil.

### **2.2.1. Processo de produção**

O processo de produção têxtil transforma matérias-primas naturais, sintéticas e artificiais em fios, tecidos, peças de vestuário e outros produtos. Embora o processo produtivo possa apresentar algumas diferenças dependendo da matéria-prima utilizada, geralmente segue seis etapas principais: preparação da matéria-prima, fiação, tecelagem ou tricotagem, tingimento, estampagem, ultimação e confeção (Figura 2.2) (Almeida, 2011). Cada uma destas etapas é interdependente, necessitando do produto final da fase anterior para dar continuidade ao processo.

A preparação da matéria-prima é a fase inicial, cujo objetivo é garantir que as fibras estejam nas condições ideais para serem transformadas em fios. Para fibras naturais, o processo inclui a limpeza, a lavagem com solventes e detergentes, a penteação e a cardação, com a finalidade de remover impurezas e alinhar as fibras (Pinto, 2023). As fibras sintéticas são produzidas quimicamente e alinhadas por processos de extrusão para formar filamentos contínuos, enquanto as fibras artificiais provêm de polímeros naturais transformados quimicamente e depois alinhadas (Nawab & Shaker, 2023).

A fiação é um processo mecânico que transforma as fibras curtas em fios contínuos. Este processo, que é semelhante para todo o tipo de fibras, envolve etapas como a preparação da

fiação, a fiação propriamente dita, a bobinagem, a retorção e a vaporização/humidificação (Soto, 2018).

A tecelagem transforma os fios em tecidos, através do entrelaçamento de fios longitudinais (urdume) com fios transversais (trama). Este entrelaçamento é realizado por máquinas de tecer, que criam diferentes padrões e estruturas nos tecidos conforme o tipo de movimento e configuração do tear. Por outro lado, a tricotagem é um processo de malharia que utiliza máquinas para transformar os fios em tecidos através da formação de laçadas contínuas. Inicialmente os fios são torcidos e frisados para criar laçadas, que se entrelaçam com outras laçadas de configuração semelhante. Ambas as técnicas podem envolver o uso de aditivos e produtos químicos para melhorar a qualidade dos fios, contribuindo para a geração de resíduos.

O tingimento confere cor de forma uniforme ao material têxtil através da adição de corantes, sais e ácidos, tensoativos, agentes dispersantes, agentes espessantes, agentes molhantes, entre outros. Após o tingimento, os produtos químicos são eliminados através de lavagens com detergentes apropriados, o que gera efluentes com elevada carga orgânica.

A estampagem envolve a aplicação de desenhos coloridos no tecido, utilizando corantes, sais, tensoativos, espessantes e solventes. Após este processo, realiza-se uma lavagem para eliminar os produtos não fixados na fibra, especialmente o espessante e o corante.

A ultimação, também conhecida como acabamento, consiste num conjunto de operações que melhoram as propriedades finais e conferem características específicas. Inicialmente, o tecido passa por um tratamento prévio para eliminar impurezas nas fibras, seguido de um acabamento final que o torna mais adequado ao fim a que se destina, melhorando características e propriedades, como o aspeto, o toque, o brilho, a resistência ao amarrotamento, a estabilidade dimensional, a durabilidade, etc. Estes tratamentos podem ser realizados por processos húmidos ou secos, sendo que o acabamento húmido envolve o uso de grandes quantidades de água.

A confecção é a etapa final da produção têxtil, onde se juntam os diferentes componentes dos artigos através de costuras formadas por pontos. Este processo envolve várias etapas, como o corte do tecido de acordo com moldes específicos, a costura das partes para formar a peça desejada, a aplicação de acabamentos, como botões e etiquetas, e o embalamento. Nesta etapa são gerados resíduos sólidos, como restos de tecido, que necessitam de um tratamento adequado.

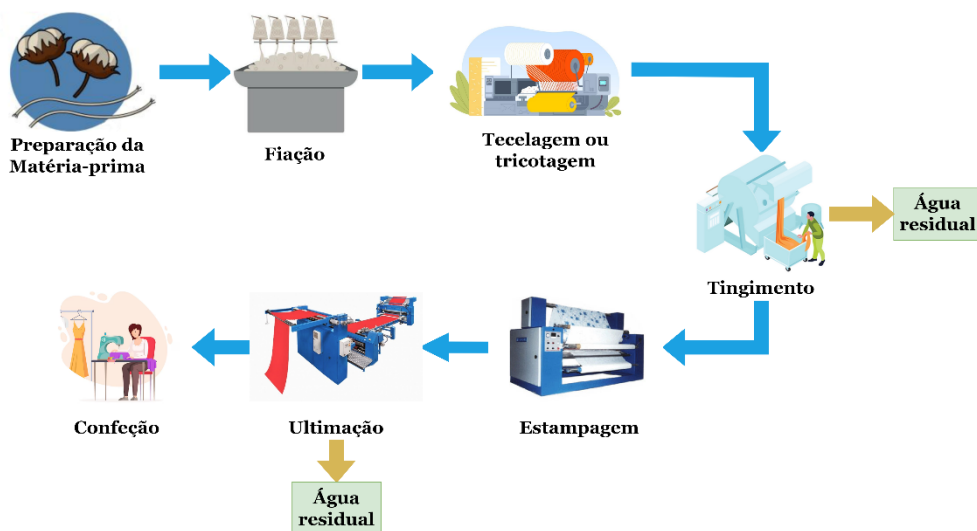


Figura 2.2 – Processo de produção da indústria têxtil (Adaptado de Almeida (2011))

A análise do processo revela que este consome grandes quantidades de energia, água e produtos químicos nas diferentes etapas de produção. Devido à quantidade significativa de água doce utilizada, este setor foi classificado como a terceira maior fonte de consumo de água em 2020 (Parlamento Europeu, 2020). Para além deste consumo excessivo de recursos, estas atividades também geram emissões gasosas e efluentes com elevada carga orgânica, que, se não forem devidamente tratados, representam uma ameaça significativa ao meio ambiente quando descartados.

### 2.2.2. Caracterização do efluente

Os efluentes têxteis apresentam uma composição complexa e variável, resultado de uma combinação de fatores específicos de cada empresa. Esta variabilidade é influenciada por diversos elementos, como o tipo de matéria-prima utilizada, os processos de fabrico adotados, os produtos químicos aplicados e a eficácia das práticas internas de gestão ambiental (Ghaly & Ananthashankar, 2014). Dentro dos processos de produção, as etapas que mais consomem água e, conseqüentemente, geram um maior volume de efluente são o tingimento e a ultimação (Islam et al., 2024). Estima-se que entre 17% e 20% das águas residuais sejam produzidas durante estas etapas (Islam et al., 2024). Segundo a Comissão Europeia, o volume de efluente em 95 instalações têxteis da União Europeia varia entre 0,01 e 696 m<sup>3</sup> por tonelada de têxteis tratados, com uma média de 76,9 m<sup>3</sup> por tonelada (Roth et al., 2023).

As águas residuais provenientes desta indústria frequentemente apresentam uma coloração intensa devido à presença de corantes que não se fixaram nas fibras. Além disso, essas águas possuem uma elevada carga orgânica, sólidos dissolvidos e suspensos, matéria não

biodegradável e uma variedade de compostos orgânicos, incluindo pectinas, detergentes, gorduras, óleos, bactericidas, dispersantes, oxidantes e redutores, bem como pigmentos e corantes. Também contêm metais pesados, como cromo, arsênio, cobre e zinco, e compostos inorgânicos, incluindo sais (cloretos, sulfatos, carbonatos, fosfatos), hidróxido de sódio e ácidos, como o ácido clorídrico (Brás, 2003; Ghaly & Ananthashankar, 2014; Azanaw et al., 2022; Islam et al., 2024).

De acordo com a literatura, as características físico-químicas típicas do efluente têxtil incluem concentrações variáveis de diversos parâmetros, conforme resumido na seguinte tabela (Tabela 2.2):

Tabela 2.2 – Caracterização físico-química típica do efluente têxtil (Ghaly & Ananthashankar, 2014)

| <b>Parâmetro</b>  | <b>Valor médio</b> |
|---|--------------------|
| <b>pH</b>   | 6-10               |
| <b>Carência Química de Oxigênio (CQO) / g L<sup>-1</sup></b>                          | 0,150-12,0         |
| <b>Carência Bioquímica de Oxigênio em 5 dias (CBO<sub>5</sub>) / g L<sup>-1</sup></b> | 0,080-6,0          |
| <b>Sólidos Suspensos Totais (SST) / g L<sup>-1</sup></b>                              | 0,015-8,0          |
| <b>Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) / g L<sup>-1</sup></b>                            | 2,9-3,1            |

Estas concentrações, juntamente com a presença de corantes e de outros compostos, são particularmente preocupantes, pois muitos deles são persistentes, difíceis de degradar e potencialmente tóxicos (Dutta et al., 2024). Portanto, a combinação destes fatores enfatiza a necessidade de um tratamento eficaz dos efluentes para evitar impactos ambientais e riscos para a saúde pública significativos.

### **2.2.3. Impacto ambiental**

A indústria têxtil tem um impacto significativo na poluição da água, sendo responsável por cerca de 20% da poluição global das águas limpas (Parlamento Europeu, 2020). Os efluentes gerados contêm uma mistura complexa de surfactantes orgânicos, álcalis, solventes, sais e corantes, que podem ser potencialmente tóxicos e persistentes no meio ambiente (Behera et al., 2021). Quando esses poluentes são descartados diretamente nos recursos hídricos, podem afetar negativamente a flora e a fauna aquática, bem como representar riscos à saúde humana.

Os corantes têxteis estão entre os principais poluentes libertados nos corpos de água. Devido à sua elevada solubilidade em água, são difíceis de remover usando métodos de tratamento convencionais (Hassan & Carr, 2018). Os corantes têm a capacidade de conferir

cor a diversos substratos devido à presença de grupos cromóforos nas suas estruturas moleculares. A fixação da cor aos materiais está associada aos grupos auxocrômicos, polares, que se ligam aos grupos polares das fibras têxteis (Lellis et al., 2019). No entanto, cerca de 10 a 15% dos corantes aplicados nos tecidos não se fixam na fibra sendo descartados nos efluentes gerados e podem, posteriormente, ser lançados no meio ambiente (Klepacz-Smólka et al., 2010; Periyasamy, 2024).

A presença dos corantes no meio aquático provoca impactos negativos significativos, afetando não só a estética dos corpos de água, mas também bloqueando a penetração da luz solar, essencial para a fotossíntese das plantas aquáticas. A redução da luz compromete a produção de oxigênio dissolvido na água (Copaciu et al., 2013; Hassan & Carr, 2018), que é crucial para a sobrevivência das espécies aquáticas, resultando numa diminuição da biodiversidade e morte de organismos aquáticos. Além disso, muitos corantes estão associados a metais pesados que contaminam a água e se bioacumulam, com tempos de meia-vida que podem variar de 2 a 13 anos (Copaciu et al., 2013), aumentando assim a persistência e o potencial de impacto a longo prazo.

A absorção dos corantes por peixes e outros animais não compromete apenas a saúde dessas espécies, mas também representa riscos à saúde humana através da cadeia alimentar (Khan & Malik, 2018). Alguns corantes possuem propriedades tóxicas, mutagênicas e cancerígenas (Carneiro et al., 2010), causando uma série de problemas de saúde, desde irritações nos olhos e na pele, problemas respiratórios, danos irreversíveis em órgãos como o fígado e os rins, disfunção do sistema nervoso e até efeito citotóxico sobre as células espermatozoides, comprometendo a fertilidade (Dutta et al., 2024). Nos casos mais graves, a exposição prolongada pode aumentar o risco de cancro (Singh & Chadha, 2016; Dutta et al., 2024).

Além da poluição da água, a indústria têxtil também contribui significativamente para a poluição do solo e do ar. O cultivo intensivo de algodão e outras fibras exerce uma enorme pressão sobre o solo e os recursos hídricos, pois estas culturas exigem vastas áreas de plantação e grandes volumes de água para irrigação (Stefan et al., 2022). O uso contínuo dessas terras pode levar ao esgotamento da fertilidade do solo, tornando-o mais vulnerável à erosão e à degradação. Para além disso, a necessidade constante de aumentar a produtividade, muitas vezes resulta no uso intensivo do solo, o que afeta negativamente a qualidade e a capacidade produtiva dessas áreas. No que diz respeito à poluição do ar, Aldalbahi et al. (2021) destacam que a indústria têxtil emite poluentes atmosféricos prejudiciais, como partículas em suspensão e dióxido de enxofre, os quais estão associados a sérios problemas de saúde, incluindo doenças respiratórias, cardiovasculares e cancro (Manisalidis et al., 2020).

### **2.3. Enquadramento legal dos efluentes industriais**

O impacto ambiental dos efluentes industriais tem suscitado preocupações crescentes sobre a necessidade urgente de criar legislação e regulamentação específicas para mitigar potenciais danos ao meio ambiente. Apesar do aumento da consciência ambiental e do crescente reconhecimento da importância de abordagens mais sustentáveis, ainda não existe uma legislação universal que abranja todos os países produtores no que diz respeito à gestão das águas residuais (Koutsos et al., 2018). Esta lacuna na regulamentação internacional pode ser atribuída a diversos fatores, incluindo diferenças nas prioridades ambientais e nas práticas de produção entre os países, a complexidade nas negociações internacionais influenciadas por questões políticas e económicas, e a natureza diversificada dos efluentes juntamente com as particularidades nos processos de tratamento. Assim, na ausência de uma legislação unificada, cada país tem autonomia para estabelecer os seus próprios regulamentos e limites de descarga (Fleyfel et al., 2022).

A União Europeia tem-se destacado pela implementação de regulamentos abrangentes que promovem a gestão sustentável das águas residuais industriais, incluindo a minimização das descargas diretas no meio ambiente e a promoção da reutilização da água. O principal enquadramento legal é a Diretiva 2000/60/EC, que estabelece objetivos para a prevenção e controlo da poluição da água, exigindo aos Estados-Membros que garantam que os poluentes sejam controlados antes da descarga, por meio de licenças e regulamentações específicas (União Europeia, 2000).

Nos últimos anos, o interesse pela reutilização de águas residuais tratadas tem crescido significativamente. No entanto, atualmente, apenas 2,5% das águas residuais tratadas são reutilizadas na Europa (Procházková et al., 2023). Embora esta prática ofereça uma solução promissora para a conservação dos recursos hídricos, pode também representar riscos para a saúde e para o ambiente se os efluentes não forem tratados de forma adequada (Procházková et al., 2023). Para mitigar esses riscos, foram estabelecidas normas, como a Regulamentação 2020/741, que define requisitos mínimos de qualidade e monitorização para garantir que a reutilização ocorra de forma segura (Ministério do Ambiente, 1998; União Europeia, 2020). Em conformidade com as diretivas europeia, Portugal implementou uma legislação que adapta essas normas à realidade nacional através de decretos específicos. Com o objetivo de proteger o meio ambiente, foram estabelecidos limites de emissão para vários parâmetros de qualidade da água, assegurando que as águas residuais industriais tratadas tenham qualidade suficiente para serem descarregadas no ambiente sem causar danos significativos. O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade para proteger o ambiente e melhorar

a qualidade das águas, de acordo com os seus principais usos. Entre os valores limite de emissão para a descarga de águas residuais industriais no meio aquático, aplicáveis aos efluentes das indústrias do azeite e têxtil, destacam-se os parâmetros apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 1.3 – Valores limite de emissão para a descarga de águas residuais industriais no meio aquático (Presidência do Conselho de Ministros, 2019)

| Parâmetro   | Valor limite de emissão |
|---|-------------------------|
| pH  | 6-9                     |
| Carência Química de Oxigénio / g L <sup>-1</sup>              | 0,150                   |
| Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias / g L <sup>-1</sup> | 0,040                   |
| Sólidos Suspensos Totais / g L <sup>-1</sup>                  | 0,060                   |
| Azoto Total / g L <sup>-1</sup>                               | 0,015                   |

Além disso, o Decreto-Lei nº 119/2019, de 21 de agosto, regula a produção de água para reutilização a partir do tratamento de águas residuais, definindo parâmetros químicos, físicos e biológicos a monitorizar, de forma a garantir a segurança e sustentabilidade deste processo.

Relativamente às águas-ruças, a prática mais comum para a gestão desses resíduos envolve o seu armazenamento em lagoas de evaporação próprias e/ou a sua distribuição no solo para fins de irrigação, oferecendo uma solução economicamente viável para os produtores (Ferraz, 2012). O limite legal anual para a disposição controlada de águas-ruças no solo varia de país para país. A Tabela 2.4 apresenta uma visão global das práticas adotadas em alguns dos principais países produtores de azeite.

Tabela 2.4 - Regulamentação do uso de águas-ruças no solo: limites e legislação por país (Koutsos et al., 2018)

| País            | Volume máximo de águas-ruças a serem aplicadas no solo  | Legislação      |
|-----------------|---|-----------------|
| <b>Itália</b>   | 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> por ano para resíduos provenientes de sistemas descontínuos e 80 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> por ano para sistemas contínuos | Lei nº 574/96   |
| <b>Grécia</b>   | Ainda não existe um valor limite, mas os proprietários dos lagares são obrigados a apresentar um estudo de impacto ambiental  | Lei nº 1650/86  |
| <b>Portugal</b> | 80 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> por ano em terras agrícolas  | Lei nº 626/2000 |

Para além disso, em diversos países, o descarte das águas-ruças nas redes de esgotos municipais é proibido devido à sua acidez e propriedades redutoras, que tornam os efluentes corrosivos para as tubagens de esgoto, além de provocarem a acumulação de sedimentos (Tamimi, 2016; Khdair et al., 2019).

Dada a complexidade e a diversidade dos efluentes industriais, bem como a ausência de uma abordagem padronizada global para a sua gestão, torna-se essencial explorar estratégias de tratamento eficazes. Na próxima secção, serão apresentados alguns dos processos de tratamento disponíveis, com foco na mitigação dos impactos ambientais das águas residuais industriais.

## 2.4. Métodos de tratamento dos efluentes industriais

Com o intuito de tratar os efluentes industriais, têm sido investigadas e avaliadas diversas abordagens. Os métodos de tratamento variam de acordo com a natureza dos efluentes, das suas características químicas e físicas. E, de maneira geral, esses métodos podem ser classificados em três categorias principais: tratamentos físicos, químicos e biológicos, podendo também incluir combinações entre eles (Khan et al., 2023; Shabir et al., 2023), estando disponíveis tanto tratamentos convencionais como avançados. A variedade de métodos existentes, como apresentado na Figura 2.3, reflete o esforço constante por soluções eficazes e sustentáveis, ressaltando a importância de uma abordagem integrada para enfrentar os desafios específicos relacionados ao tratamento destes efluentes.

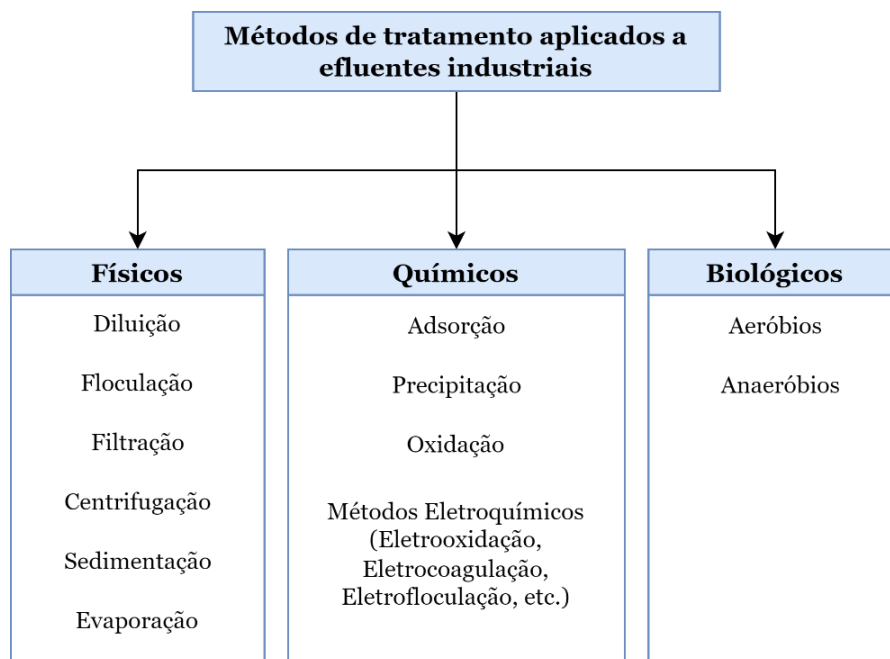


Figura 2.3 – Métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos aplicados a efluentes industriais (Shabir et al., 2023)

#### **2.4.1. Tratamento físico**

Os métodos físicos, como a diluição, floculação, filtração, centrifugação, sedimentação e evaporação, frequentemente atuam como um pré-tratamento, uma vez que por si só não conseguem reduzir a carga orgânica e a toxicidade dos efluentes a níveis aceitáveis para a emissão no meio aquático. Portanto, é necessário combiná-los com outras técnicas para um tratamento mais completo (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006; Shabir et al., 2023). A diluição visa a redução da concentração das substâncias presentes nos efluentes e é frequentemente usada como uma etapa preliminar antes do tratamento biológico, pois reduz a toxicidade para os microrganismos (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006).

Na floculação, um agente floculante é adicionado para facilitar a agregação de partículas de pequenas dimensões, formando flocos maiores que podem ser removidos com mais facilidade por sedimentação. Para aumentar a eficiência deste processo, frequentemente opta-se pela combinação com agentes coagulantes, como o sulfato de alumínio e o sulfato de ferro ou cloreto de ferro (Elkacmi & Bennajah, 2019). Num estudo realizado por Abu-Dalo et al. (2022), no tratamento de águas-ruças, foi utilizado o cloreto de ferro hexahidratado como coagulante e uma amina quaternária polimérica como agente de floculação, resultando numa redução de 48% na carência química de oxigénio (CQO), 99% nos sólidos suspensos totais e 44% no teor de fenóis total. No caso dos efluentes têxteis, um estudo realizado por Verma et al. (2012) demonstrou que a combinação da floculação com a coagulação foi eficaz na descoloração de um efluente contendo corantes dispersos. Contudo, a principal limitação deste processo é a produção de lodo e a ineficácia na descoloração de alguns corantes solúveis, o que pode comprometer a qualidade final do efluente.

A filtração e a centrifugação removem a matéria orgânica por separação de fases. Contudo, a combinação de diferentes processos físicos tende a resultar numa remoção mais eficiente da matéria orgânica (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006). No tratamento de águas-ruças, a combinação de sedimentação, centrifugação e filtração combinadas permitiu uma redução de 21% na CQO após centrifugação e uma diminuição da CBO em 15% após centrifugação e de 16% após filtração (Azzam et al., 2004). No caso águas residuais têxteis, técnicas como a ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são utilizadas para recuperar e reutilizar a água, oferecendo grande potencial na reciclagem de corantes reativos hidrolisados, reduzindo simultaneamente a CQO, a CBO e a cor do efluente (Holkar et al., 2016)

Na sedimentação e na evaporação são utilizados tanques ou lagoas com uma profundidade que varia entre 0,7 e 1,5 m (Benaddi et al., 2023). Nestes processos, as partículas mais

pesadas depositam-se no fundo, sendo necessários tratamentos adicionais para o concentrado e para o sobrenadante. Em relação às lagoas de evaporação, estudos indicam um tempo de residência de 7 a 8 meses, resultando 1 m<sup>3</sup> por cada 2,5 m<sup>3</sup> de águas-ruças (Fleyfel et al., 2022). Devido ao menor custo associado e à facilidade de implementação, esta técnica é preferencialmente utilizada em países em desenvolvimento. Contudo, uma grande desvantagem associada é a formação de maus odores (Elkacmi & Bennajah, 2019).

#### **2.4.2. Tratamento biológico**

A aplicação de processos aeróbios e anaeróbios no tratamento biológico de águas-ruças e efluentes têxteis destaca-se pela utilização de microrganismos na decomposição de compostos orgânicos. Estes métodos são amplamente reconhecidos pela sua sustentabilidade ambiental e eficiência económica, desempenhando um papel essencial na gestão sustentável de resíduos. No entanto, a remoção total da carga orgânica nem sempre é alcançada, sendo essencial a seleção cuidadosa dos microrganismos utilizados. No que diz respeito às águas-ruças, os compostos fenólicos são conhecidos por inibirem muitos dos microrganismos (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006), o que pode prolongar o processo de tratamento. Por outro lado, nos efluentes têxteis, a eficiência de remoção de poluentes é influenciada pela relação entre carga orgânica e os corantes, além da concentração de microrganismos, da temperatura, e da concentração de oxigénio presentes no sistema (Holkar et al., 2016). Além disso, fatores como a presença de metais pesados e detergentes também podem comprometer a atividade microbiana, exigindo ajustes específicos nos processos de tratamento.

##### **2.4.2.1. Processo aeróbio**

O processo aeróbio, que utiliza oxigénio para degradar compostos orgânicos e, em particular corantes, envolve a ação de microrganismos aeróbios, como bactérias, fungos e protozoários. Neste método, estes microrganismos utilizam o oxigénio dissolvido na água para oxidar a matéria orgânica. Entre os microrganismos frequentemente utilizados, para o tratamento de águas-ruças, destacam-se *Geotrichum candidum*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Bacillus pumilus*, *Aspergillus niger* e *A. terreus* (Shabir et al., 2023). Por outro lado, para o tratamento de efluentes têxteis, destacam-se os microrganismos *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus oryzae*, *Cosmorium* sp. e *Pseudomonas* sp. SU-EBT (Periyasamy, 2024). Contudo, existem duas limitações significativas associadas a este processo: a sua viabilidade é restrita a efluentes com uma CQO inferior a 1 g L<sup>-1</sup>, e o tratamento resulta na produção significativa de lodo, requerendo a sua remoção e tratamentos adicionais (Tsagaraki et al., 2007). Por esta razão, o processo aeróbio é mais frequentemente utilizado como um pré ou pós tratamento, em vez de ser aplicado diretamente como um tratamento único de efluentes industriais. Em um estudo

realizado por González-González & Cuadros (2015), foi realizado um pré-tratamento aeróbio em efluentes de um lagar de azeite, que resultou em remoções de CQO de 18% e 21% ao fim de 5 e 7 dias, respetivamente, além de reduções significativas de 78% e 90% na concentração de polifenóis. Por outro lado, Telke et al. (2010), utilizaram o microrganismo *Pseudomonas* sp. SU-EBT no tratamento de um efluente têxtil, alcançando descolorações de 97 e 90% de um corante recalcitrante e uma redução de 50% na CQO.

#### **2.4.2.2. Processo anaeróbio**

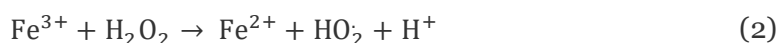
O tratamento anaeróbio baseia-se na atividade de microrganismos anaeróbios para decompor compostos orgânicos, convertendo-os em metano e dióxido de carbono. Este processo ocorre em condições com presença limitada ou ausência de oxigénio. Apesar dos microrganismos anaeróbios apresentarem uma taxa de crescimento mais lenta em comparação com os aeróbios, o tratamento anaeróbio é frequentemente preferido para o tratamento de efluentes industriais. Tal preferência advém das suas vantagens energéticas, pois requer pouca energia, além de produzir biogás. Adicionalmente, destaca-se pela produção reduzida de lodo e pela capacidade de reiniciar facilmente após períodos de inatividade (Tsagaraki et al., 2007). O estudo realizado por Ergüder et al. (2000) evidenciou a eficácia do tratamento anaeróbio em águas-ruças, alcançando remoções da CQO que variaram entre 85,4% e 93,4%. Este estudo também revelou que, a partir de apenas 1 L de águas-ruças, foi possível produzir 57,1 L de metano. Por sua vez, Cheunbarn et al. (2008) investigaram o tratamento de águas residuais industriais utilizando o microrganismo *Bacillus* MK-8 em condições anaeróbias, atingindo remoções de 96,9% da cor e 66,7% da CQO.

#### **2.4.3. Tratamento químico**

Os métodos químicos para o tratamento de efluentes podem ser classificados em várias categorias, tais como adsorção, precipitação, oxidação química e métodos eletroquímicos, como eletrooxidação, eletrocoagulação e eletrofloculação.

No processo de adsorção, utiliza-se adsorventes químicos, como o carvão ativado (Eddaoukhi et al., 2024), para remover compostos orgânicos presentes nas águas residuais. Por sua vez, a precipitação envolve a adição de reagentes precipitantes, que formam precipitados insolúveis, facilitando a remoção de poluentes por sedimentação. Na oxidação química, recorre-se a agentes oxidantes, como peróxido de hidrogénio, ozono e peróxido de cálcio (Martins & Quinta-Ferreira, 2011; Lu et al., 2017; Chen et al., 2024). Estes agentes desempenham um papel fundamental na degradação dos compostos orgânicos através de reações químicas que transformam ou eliminam poluentes nocivos.

Uma alternativa promissora no tratamento de efluentes é o processo Fenton, classificado como um processo de oxidação avançada (POA). Este método demonstra uma elevada capacidade para eliminar compostos orgânicos persistentes e, em alguns casos, melhorar a biodegradabilidade, além de reduzir a toxicidade de efluentes (Domingues et al., 2018; Martins et al., 2010). O processo baseia-se na reação de Fenton (Equações 1 e 2), que utiliza peróxido de hidrogénio como agente oxidante e iões de ferro (II) como catalisador, em meio ácido, com um pH ótimo de 3, e à temperatura e pressão ambiente (Ochando-Pulido et al., 2017).



A decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelos iões de ferro (II) gera radicais hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), capazes de degradar a maioria dos compostos orgânicos, resultando na formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em caso de mineralização completa, devido ao seu elevado potencial de redução padrão ( $E^\circ = 2,80 \text{ eV/SHE}$ ) e alta reatividade (Ammar et al., 2015).

O estudo de Erraib & El Ass (2021) demonstrou que a aplicação do processo de Fenton em águas-ruças resultou numa remoção de 88,70% da CQO e 84,26% dos compostos fenólicos. Ribeiro et al. (2017) também investigaram a eficácia deste processo no tratamento de efluentes da indústria têxtil, obtendo 68% de remoção da CQO e 88% de redução da turbidez.

Embora o processo de Fenton apresente vantagens, como a elevada eficácia na mineralização de compostos orgânicos, curto tempo de reação, simplicidade operacional e o facto de não requerer energia externa para ativar o peróxido de hidrogénio (Ramos et al., 2021), também apresenta algumas desvantagens. Entre elas, a necessidade de um meio ácido, a adição constante de peróxido de hidrogénio e a regeneração relativamente lenta dos iões de ferro (II). Além disso, a precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  a pH superiores a 3, devido à formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , reduz a eficiência do processo, tal como a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A pHs mais elevados, a formação de complexos  $\text{Fe}^{2+}$  reduz a concentração de catalisador disponível. Em pH inferiores a 3 pode-se formar o complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , que reage lentamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diminuindo a eficiência na geração de radicais hidroxilo (Ramos et al., 2021). Outro fator limitante é o uso de peróxido de hidrogénio líquido, devido ao seu custo elevado e à dificuldade de transporte e manuseamento, decorrente da sua instabilidade química. Estes desafios podem comprometer a eficiência do processo, especialmente em operações de grandes escalas (Wang et al., 2016; Amerhaider et al.,

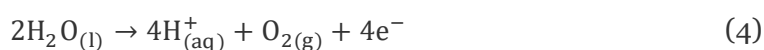
2023). Para superar essas limitações, têm sido investigadas alternativas para a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como o uso de peróxido de cálcio, devido às suas propriedades físicas e químicas (Lu et al., 2017). Esta alternativa será discutida com mais detalhe na seção seguinte.

Relativamente aos métodos eletroquímicos, destacam-se a eletrooxidação (Kul et al., 2022), a eletrocoagulação (Flores et al., 2018) e a eletrofloculação (Esfandyari et al., 2015), que são abordagens mais recentes para o tratamento de efluentes. Estes métodos utilizam corrente elétrica para catalisar reações específicas e contribuir para a remoção/degradação de contaminantes. Estes métodos apresentam diversas vantagens como a capacidade de tratar efluentes sem a necessidade de adicionar reagentes químicos, a simplicidade do equipamento e facilidade de automação, tornando o processo mais acessível e fácil de operar.

A eletrocoagulação é um processo de tratamento de água ou efluentes que utiliza corrente elétrica para promover a coagulação e floculação das partículas presentes (Sahu et al., 2014). A escolha dos materiais dos eletrodos é crucial para a eficiência do processo. Geralmente, são utilizados o ferro e o alumínio como materiais anódicos devido à sua capacidade de formar íons multivalentes e diversos subprodutos de hidrólise. Para o cátodo, os materiais frequentemente utilizados são o aço inoxidável, o ferro e o alumínio (Syam et al., 2020). Geralmente, o eletrodo de ferro é a escolha preferida devido à sua não toxicidade e também devido à relação custo-benefício favorável (Yazici Guvenc & Tunc, 2023).

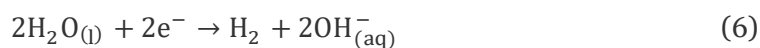
Quando os eletrodos são submetidos a uma corrente elétrica, o ânodo sofre corrosão, resultando na libertação de íons metálicos na solução. Simultaneamente, a água oxida no ânodo, produzindo H<sup>+</sup> e libertando O<sub>2</sub> (Equações 3 e 4). No cátodo, ocorre a redução da água, gerando H<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup> (Equações 5 e 6). Assim, os íons metálicos dissolvidos, como Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, vão interagir com os íons OH<sup>-</sup>, formando hidróxidos e/ou poli-hidróxidos metálicos. Devido às suas elevadas propriedades de adsorção, esses hidróxidos ligam-se aos poluentes, formando agregados. Esse processo, conhecido como coagulação, resulta na formação de flocos maiores, facilitando assim a sua remoção por sedimentação, filtração ou centrifugação (Inan et al., 2004; Sahu et al., 2014; Syam et al., 2020).

No ânodo:



No cátodo:





Além disso, a libertação do gás hidrogénio e oxigénio durante o processo favorece a mistura e floculação, uma vez que as bolhas destes gases ascendem na fase líquida, transportando consigo os poluentes (Sahu et al., 2014).

Embora haja várias vantagens associadas à eletrocoagulação, também existem algumas desvantagens a considerar. Entre elas, destacam-se o consumo significativo de energia elétrica, a necessidade de manutenção e substituição regular dos elétrodos, e a possibilidade de formação de uma camada de óxido na superfície dos elétrodos, o que pode resultar na sua passivação. Além disso, a eficácia do processo pode variar conforme a composição específica dos efluentes, o que pode exigir ajustes nas condições de operação para tratar diferentes tipos de poluentes (Syam et al., 2020; Yazici Guvenc & Tunc, 2023)

Shahawy et al. (2021) realizaram um estudo em que aplicaram o processo de eletrocoagulação no tratamento de águas-ruças, utilizando elétrodos de alumínio. Sob condições operacionais otimizadas, com densidade de corrente  $18,41 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH de 4 e tempo de eletrólise de 36,82 minutos, obtiveram uma remoção da CQO de 58,89%. Noutro estudo, realizado por Hande Gursoy-Haksevenler & Arslan-Alaton (2014) também aplicaram o processo de eletrocoagulação no tratamento de águas-ruças, mas utilizando elétrodos de aço inoxidável. Com densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH de 2, tempo de eletrólise de 120 minutos e uma temperatura de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtiveram uma remoção da CQO e de TOC de 66% e de 54%, respetivamente.

Embora os estudos sobre a aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria do azeite ainda sejam limitados, já existem diversos trabalhos que investiguem o seu uso para o tratamento de efluentes têxteis. Por exemplo, o estudo realizado por Moazeni et al. (2023), que, após otimização do processo, obtiveram uma remoção de 70% da CQO e 96% na remoção do teor de sólidos suspensos, utilizando elétrodos de alumínio. Outro exemplo, é o estudo de Sebastian et al. (2024) que, após eletrocoagulação no tratamento de um efluente têxtil, utilizando elétrodos de alumínio, alcançaram remoções de 94% da CQO e 47% da CBO.

Uma estratégia promissora para um tratamento mais eficiente e abrangente de águas-ruças e de efluentes têxteis poderá passar pela combinação da eletrocoagulação com a adição de agentes oxidantes externos (Yazici Guvenc & Tunc, 2023). Esta sinergia poderá permitir aproveitar as propriedades complementares de ambos os métodos: a eletrocoagulação

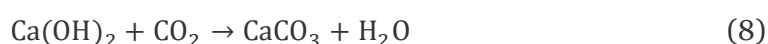
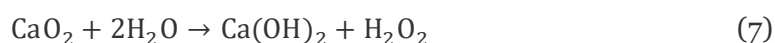
introduz coagulantes e remove sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e metais, enquanto os agentes oxidantes promovem a geração de radicais  $\text{OH}\cdot$  *in situ*. Segundo Garcia-Segura et al. (2017), estas espécies oxidantes melhoram a remoção de poluentes, mas também podem acelerar a dissolução dos ânodos por meio da oxidação química e promovem a mineralização dos compostos orgânicos.

Diversos estudos têm evidenciado a sinergia promissora entre a eletrocoagulação e o peróxido de hidrogénio na remoção da matéria orgânica em águas residuais (Roa-Morales et al., 2007; Kumar et al., 2018). Contudo, devido às características do  $\text{H}_2\text{O}_2$  mencionadas anteriormente, surge como alternativa a combinação da eletrocoagulação com o peróxido de cálcio. Esta abordagem apresenta um potencial significativo para o avanço do tratamento de águas residuais, especialmente em setores industriais como o da produção do azeite e têxtil, onde os efluentes apresentam elevada carga orgânica. Assim, a combinação da eletrocoagulação com o peróxido de cálcio será abordada em detalhe na próxima secção.

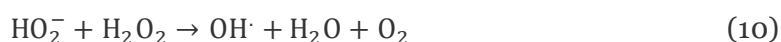
## 2.5. Métodos de tratamento com peróxido de cálcio

O peróxido de cálcio é um composto inorgânico sólido, de cor branca ou amarelada, e praticamente insolúvel em água (Lu et al., 2017). Quando entra em contacto com meios hidratados, o peróxido de cálcio liberta gradualmente peróxido de hidrogénio, conforme demonstrado na Equação 7. Após a libertação do peróxido de hidrogénio, ocorre uma dissociação parcial, resultando na formação de aniões superóxido e protões (Equação 9). Estes aniões superóxido reagem subsequentemente com mais peróxido de hidrogénio, resultando na formação dos radicais hidroxilo (Equação 10) (Afonso, 2017). Estas reações criam condições oxidativas ideais no tratamento de efluentes.

Decomposição do peróxido de cálcio:



Formação do superóxido e radical hidroxilo:



Além de fornecer, de forma controlada  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o  $\text{CaO}_2$  sólido apresenta uma maior estabilidade térmica, maior longevidade durante o armazenamento e maior facilidade de transporte em comparação com o peróxido de hidrogénio líquido (Lu et al., 2017).

Estas propriedades físicas e químicas do  $\text{CaO}_2$  tornam-no uma opção atrativa e eficaz para diversas aplicações, levando vários estudos a explorarem o seu uso para o tratamento de águas residuais (Lu et al., 2017). A Tabela 2.5 apresenta um resumo de alguns desses estudos, destacando os processos utilizados, as características iniciais dos efluentes, as condições operacionais e as remoções alcançadas.

Tabela 2.5 – Aplicação do peróxido de cálcio no tratamento de efluentes provenientes de vários setores industriais

| Efluente e/ou contaminante   | Processo   | Características iniciais do efluente  | Condições operacionais   | Remoções  | Referência                        |
|--|--|---|--|---|-----------------------------------|
| <b>Glifosato</b>   | Oxidação química e oxidação avançada tipo Fenton | –   | m(CaO <sub>2</sub> : CQO <sub>Cr</sub> ) = 1:1<br>n(CaO <sub>2</sub> : Fe(II)) = 4:1<br>pH = 3,0<br>Tempo = 30 min                       | CQO = 62,1%<br>Fósforo total = 94,2%                      | (Zhai & Jiang, 2014)              |
| <b>Coqueamento/HAPs(*)</b>   | Foto-oxidação                                    | CQO = 558 mg L <sup>-1</sup><br>[HAPs] = 5603 µg L <sup>-1</sup>  | [CaO <sub>2</sub> ] = 3 g L <sup>-1</sup><br>Reagente de Fenton<br>pH = 3,5 – 3,8<br>Exposição UV<br>Tempo de exposição = 360 s          | CQO = 30 – 35%<br>[HAPs] = 97%                            | (Kozak & Włodarczyk-Makula, 2018) |
| <b>Matadouro</b>   | Oxidação química                                 | CQO = 4604,8 ± 860,0 mg L <sup>-1</sup><br>Turbidez = 825,16 ± 129,26 NTU<br>Condutividade = 2,96 ± 0,11 dS m <sup>-1</sup><br>pH = 6,891 ± 0,237 | [CaO <sub>2</sub> ] = 1,2 e 1 g L <sup>-1</sup><br>Tempo = 24 h<br>Tempo de sedimentação = 72 h  | CQO = 83,9%   | (Prazeres et al., 2019)           |
| <b>Água-ruça</b>   | Oxidação química                                 | CQO = 2117 mg L <sup>-1</sup><br>Turbidez = 21,50 NTU<br>pH = 7,22  | [CaO <sub>2</sub> ] = 4,0 g L <sup>-1</sup><br>Tempo = 45 min<br>Tempo de sedimentação = 24 h  | CQO = 29,3%   | (Moura, 2023)                     |
| <b>Efluente simulado/ Corante Azul de Metileno (MB) e antibiótico Sulfametoxazol (SMX)</b> | Oxidação avançada tipo Fenton                    | [MB] = 20 mg L <sup>-1</sup><br>[SMX] = 10 mg L <sup>-1</sup>   | [CaO <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup> : ácido tartárico] = 1:0,5: 1 mmol/L<br>pH = 6,72<br>Tempo = 300 e 600 s                            | Cor (MB) = 94,82% após 300 s<br>[SMX] = 99,61% após 600 s | (Tang et al., 2020)               |
| <b>Efluente têxtil simulado/ Corante Basic Blue (BB41)</b>                                 | Oxidação química                                 | –   | m(CaO <sub>2</sub> ) = 0,4 g e 2,0 g<br>pH = 7   | Cor = 99,6%<br>CQO = 80%                                  | (Balci et al., 2022)              |
| <b>Efluente têxtil/ Corante Reactive Black (RB5)</b>                                       | Oxidação química                                 | [RB5] = 100 mg L <sup>-1</sup>  | m(CaO <sub>2</sub> ) = 0,5 g<br>pH = 10  | [RB5] = 99%   | (Erkurt & Mert, 2023)             |
| <b>Têxtil</b>  | Oxidação avançada tipo Fenton                    | CQO = 2200 mg L <sup>-1</sup><br>pH = 6,5   | [CaO <sub>2</sub> ] = 24 g L <sup>-1</sup><br>[FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O] = 2,0 g L <sup>-1</sup><br>pH = 3<br>Tempo = 40 min | CQO = 81,82%<br>Cor = 99,93%                              | (Lu et al., 2014)                 |

(\*) Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

É importante notar que, embora o  $\text{CaO}_2$  tenha demonstrado ser um agente oxidante eficaz na remoção de matéria orgânica, a sua aplicação no tratamento em águas-ruças ainda requer mais investigação. No entanto, como indicado na Tabela 2.5, já existem estudos sobre a utilização do peróxido de cálcio para os efluentes da indústria têxtil. Por exemplo, o estudo conduzido por Lu et al. (2014) que investigaram a aplicação do processo Fenton com  $\text{CaO}_2$  ( $\text{CaO}_2/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ ), alcançando uma remoção de 81,82% da CQO e 99,93% da cor.

Numa perspetiva de combinar o peróxido de cálcio com outros métodos de tratamento, pode-se sugerir a combinação da eletrocoagulação com o peróxido de cálcio. Como referido no ponto 2.4.3, vários estudos têm aplicado a eletrocoagulação com o peróxido de hidrogénio na remoção da matéria orgânica em águas residuais. No entanto, a utilização com  $\text{CaO}_2$  nesta combinação ainda é escassa, tornando o seu estudo particularmente relevante para o tratamento de efluentes da indústria do azeite e da indústria têxtil.

## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados todos os materiais, métodos e equipamentos utilizados na amostragem, na caracterização dos efluentes industriais e nos respectivos tratamentos. Inicialmente, é apresentada uma listagem dos reagentes utilizados, seguida pelos procedimentos de amostragem das águas-ruças e do efluente têxtil. Em seguida, são descritos os métodos de tratamento testados, que incluem a oxidação química com peróxido de cálcio, a eletrocoagulação e a eletrocoagulação combinada com oxidação química, utilizando o peróxido de cálcio como agente oxidante. Por fim, é apresentada uma descrição detalhada das metodologias analíticas usadas para a monitorização dos ensaios.

### 3.1. Reagentes

Na Tabela 3.1 são apresentados os reagentes utilizados nos ensaios de oxidação química e eletrocoagulação combinada com oxidação química, bem como nos métodos analíticos para determinação da carência química de oxigénio, carbono orgânico dissolvido, azoto total, carbono total e carbono inorgânico.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados nos métodos de tratamentos e nos métodos de análise

|   | Reagente                                | Fórmula Molecular  | Grau de Pureza (%) | Marca                |
|---|---|--|--------------------|----------------------|
| <b>Ensaio de oxidação química e eletrocoagulação combinada com oxidação química</b> | Peróxido de cálcio                      | CaO <sub>2</sub>   | 65                 | Alfa Aesar           |
| <b>CQO</b>  | Ácido sulfúrico                         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 95-97              | Sigma-Aldrich        |
|   | Sulfato de prata                        | Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 99                 | PanReac<br>AppliChem |
|   | Sulfato de mercúrio                     | HgSO <sub>4</sub>  | 99                 | PanReac<br>AppliChem |
|   | Dicromato de potássio                   | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 99                 | PanReac<br>AppliChem |
|   | Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado | Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 99                 | Fluka                |
|   | 1,10-fenantrolina monohidratada         | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O                      | 99,5               | Chem-Lab             |

|                                   |                                      |   |                |               |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---|----------------|---------------|
|                                   | Sulfato de ferro (II) heptahidratado | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 99,5           | VWR Chemicals |
|                                   | Hidrogenoftalato de potássio         | $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$         | 99,5           | Sigma-Aldrich |
| <b>TN</b>                         | Nitrato de potássio                  | $\text{KNO}_3$                            | 99,5           | Sigma-Aldrich |
| <b>TC</b>                         | Hidrogenoftalato de potássio         | $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$         | 99,5           | Sigma-Aldrich |
| <b>IC</b>                         | Bicarbonato de sódio                 | $\text{NaHCO}_3$                          | 99,5           | Sigma-Aldrich |
|                                   | Carbonato de sódio                   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                  | 99,5           | Sigma-Aldrich |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | Metavanadato de amónio               | $\text{NH}_4\text{VO}_3$                  | 99             | Merck         |
|                                   | Ácido sulfúrico                      | $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 95-97          | Sigma-Aldrich |
|                                   | Peróxido de hidrogénio comercial     | $\text{H}_2\text{O}_2$                    | 3 (10 volumes) | Holbasic      |

## 3.2. Amostragem dos efluentes industriais

### 3.2.1. Águas-ruças

As águas-ruças foram recolhidas num lagar de azeite pertencente à empresa Adega Monte Novo e Figueirinha, localizada em Beja, Portugal (Figura 3.1 (B)). Este lagar utiliza um sistema de extração de azeite por centrifugação a frio em duas fases. Durante a campanha de 2023, foram coletadas duas amostras distintas de efluentes: a primeira em janeiro (AR-1) e a segunda em novembro (AR-2). Ambas as amostras apresentavam um odor intenso a azeite, uma coloração castanha-esverdeada e um aspeto turvo. Após a coleta, os efluentes brutos foram transportados para o laboratório em jerricãs de 25 L, sendo armazenados a -18 °C até à realização dos ensaios e, posteriormente, conservados num frigorífico a 4 °C durante a fase experimental.

Antes da realização dos ensaios, os efluentes foram caracterizados através da análise de CQO, COD, TN, TC, IC, além de medições de pH, condutividade e turbidez.

### 3.2.2. Efluente têxtil

O efluente utilizado neste estudo foi recolhido na empresa Paulo de Oliveira, S.A., localizada na Covilhã, Portugal (Figura 3.1 (A)), em abril de 2024. A amostra apresentava uma cor cinzento-claro e aspeto límpido. Após a coleta, o efluente bruto foi transportado para o laboratório num garrafão de 6 L, sendo armazenado a -18 °C até à realização dos ensaios e, posteriormente, conservado num frigorífico a 4 °C durante a fase experimental.

Antes da realização dos ensaios, o efluente foi caracterizado por meio de análises de CQO, COD, TN, TC, IC, além de medições de pH, condutividade e turbidez. No presente estudo, a amostra será denominada por T-1.

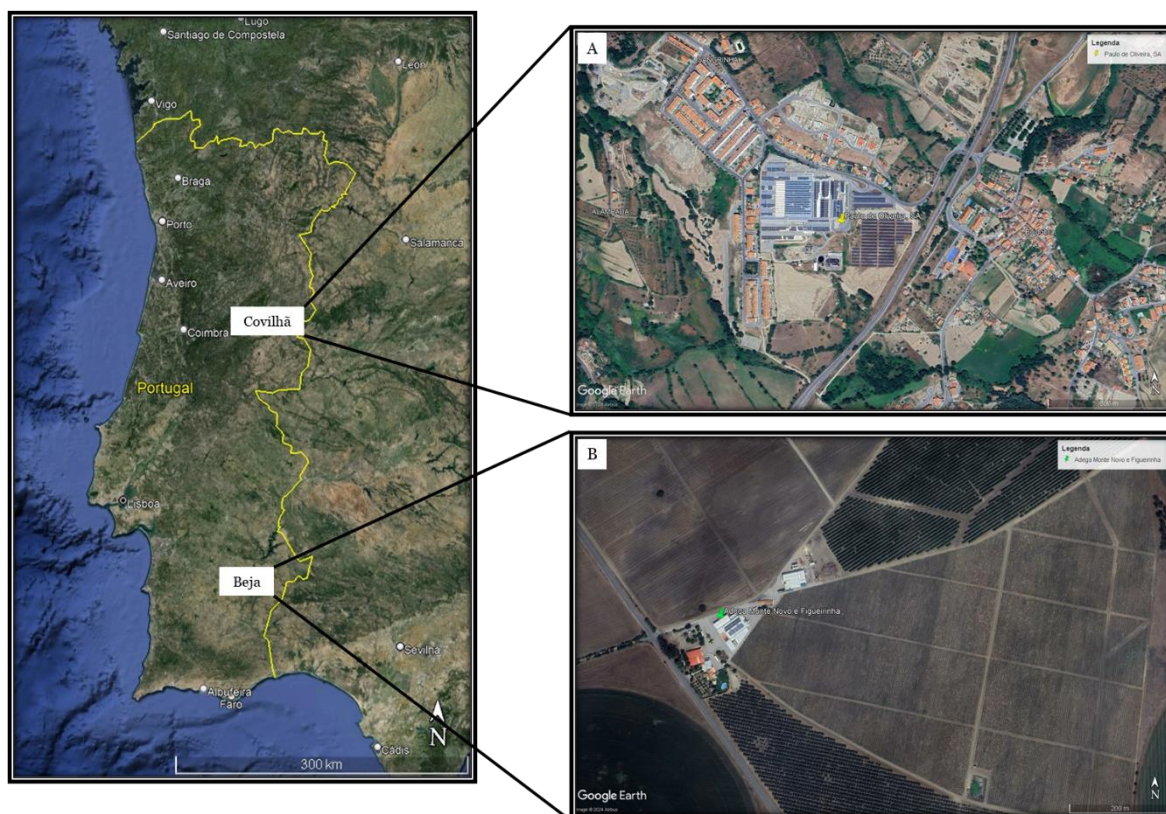


Figura 3.1 – Localização geográfica dos locais de amostragem: A) Paulo de Oliveira, SA, onde foi recolhido o efluente têxtil; B) Adegas Monte Novo e Figueirinha, onde foram recolhidas as águas-ruças

### 3.3. Tratamento dos efluentes industriais

Nesta secção, são apresentados os ensaios experimentais realizados com o intuito de avaliar a eficácia de diversos métodos no tratamento de efluentes industriais. O primeiro método testado foi a oxidação química utilizando peróxido de cálcio, aplicada à água-ruça. Em seguida, foi implementada a eletrocoagulação, tanto de forma isolada como em combinação com a oxidação química com peróxido de cálcio, em dois tipos de efluentes: água-ruça e efluente têxtil.

#### 3.3.1. Oxidação química com peróxido de cálcio

Os ensaios de oxidação química envolveram a adição do agente oxidante peróxido de cálcio à água-ruça.

Inicialmente, foi estudado o efeito da concentração do agente oxidante na remoção da matéria orgânica do efluente bruto AR-1. Para tal, no dia anterior a cada ensaio, foram transferidos 310 mL do efluente a tratar para três copos, permitindo que as amostras

atingissem a temperatura ambiente até ao início do ensaio. No dia do ensaio, recolheram-se 10 mL de amostra inicial de cada copo, ficando assim com 300 mL de efluente a tratar. De seguida, foi preparada uma suspensão de peróxido de cálcio ( $100,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e volumes diferentes dessa suspensão foram adicionados aos três copos. Posteriormente, as amostras foram agitadas no equipamento Jar Tester ET 730 (Lovibond), a 200 rpm, durante 60 minutos, para assegurar uma homogeneização adequada. Após a reação, as amostras foram deixadas em repouso durante 24 horas para sedimentação, e alíquotas de sobrenadante foram recolhidas para análise. A Tabela 3.2 resume as condições experimentais utilizadas.

Tabela 3.2 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação química com  $\text{CaO}_2$ , no tratamento do efluente AR-1

| Copo | V (efluente) / mL | V ( $\text{CaO}_2$ ) / mL | Conc. ( $\text{CaO}_2$ ) / $\text{g L}^{-1}$ | t (reação) / min | t (sedimentação) / h |
|------|-------------------|---------------------------|--|------------------|----------------------|
| 1    | 300               | 12,5                      | 4,0  | 60               | 24                   |
| 2    |                   | 14,7                      | 5,0  |                  |                      |
| 3    |                   | 19,1                      | 6,0  |                  |                      |

Com base nos resultados obtidos, foi selecionada a dosagem de  $\text{CaO}_2$  que apresentou o melhor desempenho, e de seguida procedeu-se à otimização do tempo de sedimentação, estudando-se períodos de 18 e 48 horas. Durante os ensaios, foram analisadas as amostras de efluente bruto, bem como as alíquotas de sobrenadante após os tempos de sedimentação, para determinar os teores de CQO e COD, além das medições de pH, condutividade elétrica e turbidez. As amostras foram realizadas em duplicado e os valores apresentados nos resultados e discussão são médias dos dados obtidos.

Com o objetivo de melhorar a remoção da matéria orgânica, foram realizados ensaios adicionais com o efluente AR-2, previamente filtrado a vácuo com papel de filtro de porosidade 90 mm, da marca FILTER-LAB. Nestes ensaios, foram utilizadas concentrações mais elevadas de peróxido de cálcio, adição de  $\text{CaO}_2$  na forma sólida e centrifugação após o tratamento. Foram testadas concentrações de peróxido de cálcio mais elevadas. Para cada concentração, a massa correspondente foi adicionada em duplicado a copos graduados contendo 200 mL de efluente filtrado. As amostras foram agitadas no equipamento Jar Tester a 200 rpm, durante 60 minutos. Após o tempo de reação, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm durante 5 minutos, em vez de sedimentação, para acelerar o processo de separação de fases. Posteriormente, alíquotas de sobrenadante foram recolhidas para análise de CQO, COD, pH, condutividade e turbidez. Além disso, foi realizada a determinação do teor de peróxido de hidrogénio para duas dosagens de  $\text{CaO}_2$ . A Tabela 3.3 resume as condições experimentais utilizadas.

Tabela 3.3 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação química com  $\text{CaO}_2$ , no tratamento do efluente AR-2 filtrado

| Copo | V (efluente) / mL | m ( $\text{CaO}_2$ ) / g | Conc. ( $\text{CaO}_2$ ) / $\text{g L}^{-1}$ | t (reação) / min |
|------|-------------------|--------------------------|--|------------------|
| 1    | 200               | 3,08                     | 10,0   | 60               |
| 2    |                   | 3,08                     |  |                  |
| 3    |                   | 4,61                     | 15,0   |                  |
| 4    |                   | 4,61                     |  |                  |
| 5    |                   | 7,38                     | 24,0   |                  |
| 6    |                   | 7,38                     |  |                  |

Todas as amostras foram analisadas em duplicado, e os valores apresentados nos resultados e discussão correspondem às médias dos dados obtidos.

### 3.3.2. Eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química

Para avaliar a eficácia da eletrocoagulação e da combinação de eletrocoagulação com a oxidação química, utilizando o peróxido de cálcio como agente oxidante, na remoção da matéria orgânica na água-ruça (AR-2) e no efluente têxtil (T-1), foram realizados vários ensaios utilizando uma célula eletroquímica em funcionamento descontínuo e com agitação.

A montagem utilizada está ilustrada na Figura 3.2. A diferença de potencial foi aplicada usando uma fonte de alimentação da GW Laboratory DC Power Supply, modelo GPS-3030D, enquanto a agitação foi realizada com um agitador magnético e uma placa da P selecta, modelo Agimatic-N, a 300 rpm. Os elétrodos utilizados foram uma placa de ferro, como ânodo, e uma placa de aço inoxidável, como cátodo. Ambos os elétrodos tinham formato retangular e uma área superficial de  $100 \text{ cm}^2$ , dispostos verticalmente e paralelamente, com uma distância de 1 cm entre eles.

No dia anterior a cada ensaio, foram retirados 210 mL do efluente a ser tratado para que a amostra estivesse à temperatura ambiente no dia do ensaio. No dia do ensaio, antes de mergulhar os elétrodos e ligar a fonte de alimentação, retiraram-se 10 mL da amostra inicial. De seguida, com um volume de 200 mL a ser tratado, iniciou-se o ensaio mergulhando os elétrodos e ligando a fonte de alimentação. No fim do ensaio, o efluente foi centrifugado a 5000 rpm durante 5 minutos e, posteriormente, foram realizadas análises para a determinação de CQO e COD, além de medidas de pH, condutividade elétrica e turbidez. A escolha da centrifugação neste método baseou-se em resultados obtidos no

processo de oxidação química. Verificou-se que, tanto na sedimentação como na centrifugação (dados não apresentados), as percentagens de remoção da CQO não apresentaram diferenças significativas. Por essa razão, optou-se pela centrifugação, uma vez que permite uma separação de fases mais rápida e a possibilidade de controlar variáveis do processo, como a velocidade e o tempo de separação.



Figura 3.2 – Esquema da montagem experimental

Inicialmente, foram realizados ensaios de eletrocoagulação para otimizar a diferença de potencial aplicada ao efluente AR-2. Foram testadas diferentes condições: aplicação contínua de 1,0 V durante 1 hora, aplicação de 2,0 V durante 1 hora e variação de potencial ao longo do ensaio, com os 20 minutos iniciais a 2,0 V, seguidos de 40 minutos a 1,0 V. A escolha da diferença de potencial baseou-se nas percentagens de remoção da CQO obtidas, concluindo-se que a condição ótima foi a aplicação de 2,0 V seguida de 1,0 V.

Com a diferença de potencial otimizada, foram iniciados os ensaios de eletrocoagulação combinada com oxidação química para os efluentes AR-2 e T-1, cujas condições experimentais estão apresentadas na Tabela 3.4. Os ensaios tiveram a duração de 1 hora de aplicação de potencial elétrico. Após 5 minutos da aplicação do potencial elétrico, foi adicionada por gotejamento, uma suspensão de 50 mL de  $\text{CaO}_2$ , usando uma bureta, durante aproximadamente 15 minutos. Cada ensaio foi realizado com diferentes dosagens de  $\text{CaO}_2$ , abrangendo uma gama entre 1,0 e 5,0 g  $\text{L}^{-1}$ . Durante os 20 minutos iniciais, o potencial elétrico foi mantido em 2,0 V, ao final do tempo de adição do  $\text{CaO}_2$ , o potencial

elétrico foi reduzido para 1,0 V nos 40 minutos restantes do ensaio. Após este período, a amostra foi centrifugada para a separação de fases.

Foram realizados vários ensaios com a adição de diferentes quantidades de  $\text{CaO}_2$ . Além disso, foi realizado um ensaio de eletrocoagulação sem a adição de  $\text{CaO}_2$ , mantendo-se as condições experimentais. Neste caso, em vez do agente oxidante, foram gotejados 50 mL de água destilada com auxílio de uma bureta.

Tabela 3.4 – Condições experimentais dos ensaios de eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química, no tratamento da água-ruça (AR-2) e do efluente têxtil (T-1)

| Condição                            | Eletrocoagulação                          | Eletrocoagulação + Oxidação Química        |
|-------------------------------------|---|--|
| Efluentes                           | AR-2 e T-1                                |  |
| Volume de efluente                  | 200 mL                                    |  |
| Ânodo-Cátodo                        | Fe-Aço                                    |  |
| Agitação                            | 300 rpm                                   |  |
| Potencial e tempo de aplicação      | 2,0 V (20 min), seguido de 1,0 V (40 min) |  |
| Adição de $\text{CaO}_2$            | Não                                       | Sim (50 mL por gotejamento)                |
| Quantidade de $\text{CaO}_2$        | -   | 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 g L <sup>-1</sup> |
| Início da adição de $\text{CaO}_2$  | -   | Após 5 min do início do potencial          |
| Duração da adição de $\text{CaO}_2$ | -   | 15 min                                     |
| Centrifugação                       | 5000 rpm (5 min)                          |  |

Após a realização dos ensaios de eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química, foram efetuados ensaios adicionais apenas de oxidação química com  $\text{CaO}_2$ . O objetivo foi avaliar se a combinação da eletrocoagulação com a adição de peróxido de cálcio trouxe vantagens em comparação com os métodos isolados, mantendo as condições experimentais.

No início do ensaio, retiraram-se 10 mL da amostra inicial e, com os 200 mL restantes, iniciou-se o tratamento. O ensaio teve uma duração de 1 hora, durante a qual a agitação foi mantida constante a 300 rpm. A adição da suspensão de  $\text{CaO}_2$  foi feita por gotejamento durante 15 minutos e, no final do gotejamento, a amostra permaneceu sob agitação até completar 1 hora de ensaio. A dosagem de  $\text{CaO}_2$  utilizada foi a considerada otimizada nos ensaios de eletrocoagulação combinada com oxidação química, fixada em 4,0 g L<sup>-1</sup> de  $\text{CaO}_2$ , e aplicada a ambos os efluentes. No final do ensaio, o efluente foi centrifugado a 5000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, foram realizadas análises para determinar as

concentrações de CQO e COD, bem como para medir o pH, a condutividade elétrica e a turbidez.

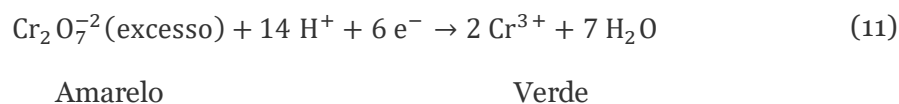
Todas as amostras foram analisadas em duplicado, e os valores apresentados nos resultados e discussão correspondem às médias dos dados obtidos.

### **3.4. Metodologias analíticas**

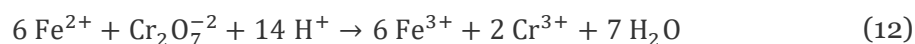
Foram utilizadas várias metodologias analíticas para caracterizar os efluentes e avaliar a eficácia dos processos de tratamento aplicados. Estas metodologias incluíram as determinações da carência química de oxigênio, do carbono orgânico dissolvido, do carbono total, do carbono inorgânico, do azoto total e da concentração de peróxido de hidrogênio, bem como medições do pH, da condutividade elétrica e da turbidez.

#### **3.4.1. Determinação da carência química de oxigênio**

A Carência Química de Oxigênio é uma medida que permite quantificar a quantidade de oxidante químico necessária para reagir com as frações orgânica e inorgânica de uma amostra, que são suscetíveis de serem oxidadas por via química. No entanto, na maioria dos casos, a componente orgânica é predominante e de maior interesse. A quantidade de oxidante consumido durante a reação é expressa em termos de oxigênio equivalente. Neste estudo, a análise foi realizada segundo o método titulométrico em refluxo fechado, descrito no Standard Methods 5220 (Eaton et al., 2005). Este método consiste na oxidação da matéria orgânica por dicromato de potássio em meio fortemente ácido, adicionando-se à amostra ácido sulfúrico concentrado, com adição prévia de sulfato de prata ao ácido sulfúrico, que atua como catalisador da oxidação. O processo ocorre a uma temperatura próxima do ponto de ebulição da mistura reacional (aproximadamente 150 °C), durante 2 horas, resultando na conversão da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, com redução do dicromato hexavalente a crómio trivalente, indicado pela mudança de cor de amarelo para verde (Equação 11).

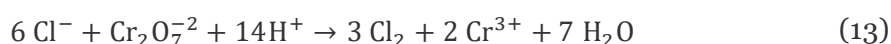


Após a oxidação, o excesso de dicromato que não reagiu é titulado com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (SFA). Pela Equação 12, observa-se que ocorre a oxidação dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e a redução do dicromato hexavalente a crómio trivalente, indicado pela viragem de azul-esverdeado para vermelho-acastanhado mediante a adição de gotas de ferroína (indicador redox à base de ortofenantrolina).



A coloração vermelho-acastanhado da ferroína no ponto de equivalência é atribuída à formação de um complexo entre o ião ferroso e a fenantrolina. Este complexo forma-se quando todo o dicromato é reduzido a Cr (III). Assim, um excesso de sulfato ferroso amoniacal resulta num excesso de Fe (II).

Algumas substâncias inorgânicas oxidáveis presentes na amostra podem interferir nos resultados (Equação 13). De modo a eliminar esta interferência, adiciona-se sulfato de mercúrio à solução de digestão de dicromato (Equação 14).



Experimentalmente, a digestão da amostra foi realizada pela adição de 1 mL de solução de digestão de dicromato de potássio, 1,5 mL de amostra, previamente diluída, e 2 mL da solução  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4$  (usando um doseador Socorex Acurex 501) em tubos de CQO, tendo sido preparados duplicados. Em seguida, os tubos foram fechados, homogeneizados no vortex (VO5 series Ibx instruments) e colocados no digestor (Merck Spectroquant TR 420) a 148 °C durante 2 horas. Após esse período, os tubos foram retirados e deixados a arrefecer. Quando arrefecidos, o conteúdo e a água de lavagem dos tubos foram transferidos para erlenmeyers. Posteriormente, foram adicionadas 3 gotas de indicador de ferroína e titulado o excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal, utilizando o titulador automático (Metrohm 775 Dosimat).

Em cada conjunto de amostras, foram preparados três tubos com o branco e dois com uma solução padrão, seguindo o mesmo procedimento, mas substituindo os 1,5 mL de amostra por 1,5 mL de água destilada e 1,5 mL de padrão, respetivamente. A solução padrão foi preparada com hidrogenoftalato de potássio, apresentando uma CQO de 500 mg  $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$ , devido à sua estabilidade em solução e completa oxidação sob as condições de análise (Eaton et al., 2005).

### **3.4.2. Determinação do carbono orgânico total**

Neste estudo, a análise do teor em carbono total, inorgânico e orgânico total das amostras foi realizada pelo método da combustão e oxidação catalítica a alta temperatura, com detecção por infravermelho não dispersivo, seguindo o procedimento descrito no Standard Methods 5310 (Eaton et al., 2005). Utilizou-se um analisador de TOC do modelo TOC-V CSH, da Shimadzu, acoplado a um amostrador automático do modelo ASI-V, com aquisição automática de dados através do software TOC-ControlV versão 2.40.

O carbono total (*Total Carbon* – TC) corresponde à quantidade de carbono dissolvido, tanto orgânico como inorgânico, sendo independente do estado de oxidação da matéria orgânica. O carbono inorgânico (*Inorganic Carbon* – IC) refere-se apenas ao carbono inorgânico dissolvido. O carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* – TOC) refere-se à quantidade total de carbono orgânico presente na amostra, permitindo avaliar a oxidação completa da matéria orgânica a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e iões inorgânicos ao longo dos tratamentos de efluentes.

Durante a análise, as amostras foram injetadas numa câmara de combustão a 680 °C, sob um fluxo de ar puro e na presença de um catalisador de partículas de platina adsorvidas em esferas de óxido de alumínio, o que oxidou o carbono existente nas amostras a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O CO<sub>2</sub> resultante da oxidação do carbono orgânico e inorgânico passou por um desumidificador e foi transportado pelo gás de arraste até um detetor de gás de infravermelho não dispersivo. Para a determinação do IC, a amostra foi injetada numa câmara de reação onde foi acidificada, convertendo todo o carbono inorgânico em CO<sub>2</sub>, que foi então analisado pelo detetor. Os valores de TC e IC são fornecidos diretamente pelo equipamento em mg L<sup>-1</sup>, e o TOC é obtido pela subtração do IC ao TC.

As determinações de TC e IC foram realizadas utilizando retas de calibração. Para o TC, as retas foram feitas com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio, enquanto para o IC, foram utilizadas soluções padrão de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio.

Antes de realizar a medição destes parâmetros no equipamento, as soluções foram diluídas 25 vezes e, filtradas a vácuo utilizando filtros de fibra de vidro com porosidade de 1,2 µm, da marca LABSOLUTE. Devido à filtração realizada, determinou-se o carbono orgânico dissolvido (COD). Assim, no Capítulo 4 serão apresentados os resultados do COD.

### **3.4.3. Determinação do teor em azoto total**

O azoto total (*Total Nitrogen* – TN) mede a quantidade total de azoto (orgânico e inorgânico) presente numa amostra, de modo a avaliar a potencial eliminação de azoto da solução devido à formação de uma das suas espécies gasosas.

Neste trabalho, a análise do conteúdo de azoto total das amostras seguiu o protocolo descrito no Standard Methods 5310 (Eaton et al., 2005), utilizando um analisador de TN, do modelo TNM-1, acoplado ao equipamento descrito no ponto anterior. O TN também foi analisado com base no princípio da combustão a alta temperatura, utilizando a câmara de combustão mencionada anteriormente, porém a uma temperatura de 720 °C. Neste processo, o azoto presente nas amostras foi oxidado a monóxido de azoto e a dióxido de azoto. Em seguida, estas espécies reagiram com o ozono gerado no aparelho, formando dióxido de azoto num estado excitado, que, ao regressar ao estado fundamental, emite radiação. Esta radiação foi analisada por um detetor de quimioluminescência. A determinação do TN foi realizada com retas de calibração feitas com soluções padrão de nitrato de potássio.

#### **3.4.4. Peróxido de hidrogénio**

A concentração de peróxido de hidrogénio foi determinada através de um método espectrofotométrico com metavanadato, conforme descrito por Nogueira et al. (2005). Este método baseia-se na reação de peróxido de hidrogénio com metavanadato de amónio, em meio ácido, resultando na formação de peroxovanádio. Este composto apresenta uma absorvância máxima de 450 nm.

O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro UV-Vis de feixe duplo da Shimadzu, modelo UV-180, com aquisição automática de dados através do software UVProbe Versão 2.70. A calibração analítica foi realizada com uma solução comercial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram adicionados 1 mL de amostra e 1 mL de uma solução de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> a 0,06 mol L<sup>-1</sup> em meio ácido a um balão volumétrico de 10 mL, completando-se o volume com água destilada. Após 15 minutos de reação, a absorvância desta solução foi medida a 450 nm.

A absorvância das amostras experimentais foi medida com e sem a adição de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, para remover possíveis interferências da matriz da amostra.

#### **3.4.5. pH**

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico, uma técnica que mede o potencial elétrico entre um eléctrodo indicador e um eléctrodo de referência. Para isso, utilizou-se o medidor automático SevenEasy da Mettler-Toledo AG em conjunto com o sensor de pH InLab Expert Pro, cobrindo uma faixa de pH de 0 a 14 e uma faixa de temperatura de 0 a 100 °C. A calibração do aparelho foi realizada com soluções tampão de pH 4, 7 e 10.

### **3.4.6. Condutividade elétrica**

A condutividade elétrica de uma solução é uma medida da sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íões dissolvidos, da sua concentração e mobilidade, sendo também influenciada pela temperatura. Para determinar este parâmetro, utilizou-se um medidor automático (SevenEasy da Mettler-Toledo AG) em conjunto com um sensor de condutividade da Mettler Toledo, modelo InLab 731, com uma gama de condutividade elétrica de 0,01 a 1000 mS cm<sup>-1</sup> e uma gama de temperatura de 0 a 100 °C. A calibração foi efetuada com padrões de 147, 1413 e 12880 μS cm<sup>-1</sup>.

### **3.4.7. Turbidez**

A turbidez é uma medida da quantidade de partículas sólidas em suspensão que conferem um aspeto opaco ou turvo a um líquido. Neste estudo, a medição foi realizada utilizando um turbidímetro TB 350 da Lovibond, usando suspensões padrão de formazinha com turbidez de 5, 20, 800, 2000 e 4000 NTU, para a calibração. Este aparelho emite um feixe de luz, geralmente na faixa do infravermelho próximo ou visível, através da amostra, e deteta a quantidade de luz dispersa ou absorvida pelas partículas sólidas em suspensão. Os valores de turbidez obtidos são expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU – *Nephelometric Turbidity Unit*).

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo, inicialmente é apresentada a caracterização físico-química dos efluentes usados, bem como os resultados obtidos durante o trabalho laboratorial focado no seu tratamento.

Inicialmente, o trabalho centrou-se na oxidação química, onde se estudou o efeito da concentração de peróxido de cálcio e do tempo de sedimentação na remoção de matéria orgânica presente numa água-ruça. Em seguida, avaliou-se a eficácia da eletrocoagulação, tanto isolada como combinada com a oxidação química com peróxido de cálcio, utilizando diferentes concentrações de peróxido de cálcio. Este processo foi aplicado não só às águas-ruças, mas também ao efluente têxtil, possibilitando uma comparação da eficácia destes tratamentos em diferentes tipos de efluentes.

### 4.1. Caracterização dos efluentes industriais

A Tabela 4.1 resume as principais características físico-químicas dos efluentes usados, provenientes das indústrias de azeite (água-ruça) e têxtil.

Tabela 4.1 – Caracterização físico-química das águas-ruças (AR-1 e AR-2) e do efluente têxtil (T-1)

|                                     | AR-1            | AR-2          | T-1             |
|-------------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Parâmetro                           | Valor médio     | Valor médio   | Valor médio     |
| CQO / g L <sup>-1</sup>             | 2,122 ± 0,004   | 3,4 ± 0,1     | 1,133 ± 0,001   |
| COD / g L <sup>-1</sup>             | 1,032 ± 0,002   | 0,89 ± 0,02   | 0,329 ± 0,001   |
| TN / g L <sup>-1</sup>              | 0,0266 ± 0,0003 | 0,016 ± 0,001 | 0,0426 ± 0,0002 |
| TC / g L <sup>-1</sup>              | 1,0908 ± 0,0001 | 0,90 ± 0,02   | 0,361 ± 0,003   |
| IC / g L <sup>-1</sup>              | 0,0588 ± 0,0005 | 0,008 ± 0,001 | 0,0313 ± 0,0001 |
| pH                                  | 5,30 ± 0,01     | 5,35 ± 0,01   | 9,08 ± 0,01     |
| Condutividade / mS cm <sup>-1</sup> | 1,70 ± 0,01     | 2,04 ± 0,01   | 0,8 ± 0,8       |
| Turbidez / NTU                      | 66,0 ± 0,1      | 62,9 ± 0,2    | 28,0 ± 0,1      |

Segundo a literatura, a composição dos efluentes provenientes das indústrias de azeite e têxtil pode variar consideravelmente, tanto em termos qualitativos quanto quantitativos (Ghaly & Ananthashankar, 2014; Hassen et al., 2023). Para as águas-ruças, os valores típicos de CQO variam entre 45 e 220 g L<sup>-1</sup>, COD em torno de 37 g L<sup>-1</sup>, um pH entre 4,5 e 5,0 e uma condutividade próxima de 10 mS cm<sup>-1</sup> (Karahan Özgün et al., 2016; Hassen et al.,

2023). Já os efluentes têxteis apresentam CQO entre 0,150 e 12,0 g L<sup>-1</sup> e um pH entre 6 e 10 (Ghaly & Ananthashankar, 2014).

Ao comparar os resultados obtidos conforme apresentados na Tabela 4.1 com estes valores de referência, observa-se que os efluentes AR-1 e AR-2 apresentam valores de CQO, DOC e condutividade significativamente inferiores aos valores típicos reportados para as águas-ruças. Esta diferença pode ser explicada por vários fatores, como a variedade da azeitona processada, o método de cultivo, a maturidade da azeitona, as condições climáticas, o sistema de produção do azeite, entre outros. Por outro lado, o efluente T-1 encontra-se dentro dos intervalos esperados tanto para a CQO quanto para o pH, conforme os valores da literatura.

De acordo com o Decreto-Lei nº236/98, de 1 de agosto, que regulamenta os limites legais para a emissão de águas residuais industriais, incluindo as provenientes das indústrias de azeite e têxtil, devem ser respeitados parâmetros específicos para o descarte no meio aquático. Entre estes parâmetros, destacam-se a CQO máxima de 0,150 g L<sup>-1</sup>, pH entre 6 e 9, e azoto total de 0,015 g L<sup>-1</sup>. A análise dos resultados apresentados na Tabela 4.1 revela que os valores de CQO dos efluentes AR-1, AR-2 e T-1 excedem os limites legais estabelecidos, enquanto o pH dos efluentes AR-1 e AR-2 se encontra abaixo do intervalo aceitável. Estes resultados destacam a necessidade de implementar um tratamento adequado para esses efluentes antes de serem descartados no meio ambiente. Além disso, a possibilidade de reutilização desses efluentes tratados para outras finalidades deve ser considerada, desde que sejam submetidos a tratamentos adequados (Chaâri et al., 2022; Afonso et al., 2023) .

#### **4.2. Oxidação química com peróxido de cálcio**

A primeira parte deste trabalho centrou-se na oxidação química com peróxido de cálcio, com o objetivo principal de avaliar a eficácia deste processo no tratamento de efluentes provenientes das indústrias de azeite (águas-ruças). O estudo focou-se na avaliação do impacto da concentração de peróxido de cálcio e do tempo de sedimentação na redução da matéria orgânica e da matéria particulada em suspensão presente nestes efluentes. Para tal, foram testadas diferentes dosagens de CaO<sub>2</sub> (4,0; 5,0 e 6,0 g L<sup>-1</sup>), mantendo o tempo de sedimentação de 24 horas, para avaliar a eficácia redução da CQO e da turbidez, entre outros parâmetros, do efluente AR-1.

Os resultados relativos ao efeito da dosagem de peróxido de cálcio na redução da CQO são apresentados na Figura 4.1. O valor inicial de CQO do efluente bruto foi de 2,45 g L<sup>-1</sup>, utilizado como valor de referência para comparar a eficácia do tratamento com CaO<sub>2</sub>. Após a adição do peróxido de cálcio e um período de sedimentação de 24 horas, verificou-se uma

redução máxima de 2,19 g L<sup>-1</sup> de CQO, correspondendo a uma remoção de 11%, obtida com as dosagens de 5,0 e 6,0 g L<sup>-1</sup>. Contudo, essa redução não foi significativamente superior à obtida com a concentração de 4,0 g L<sup>-1</sup>, que resultou numa diminuição de 9%. A semelhança nos valores de CQO para as concentrações de 4,0, 5,0 e 6,0 g L<sup>-1</sup> sugere que o aumento da quantidade de peróxido de cálcio além de 4,0 g L<sup>-1</sup> não trouxe melhorias significativas na remoção da matéria orgânica, sugerindo que 4,0 g L<sup>-1</sup> pode ser a dosagem mais eficiente em termos de custo-benefício.

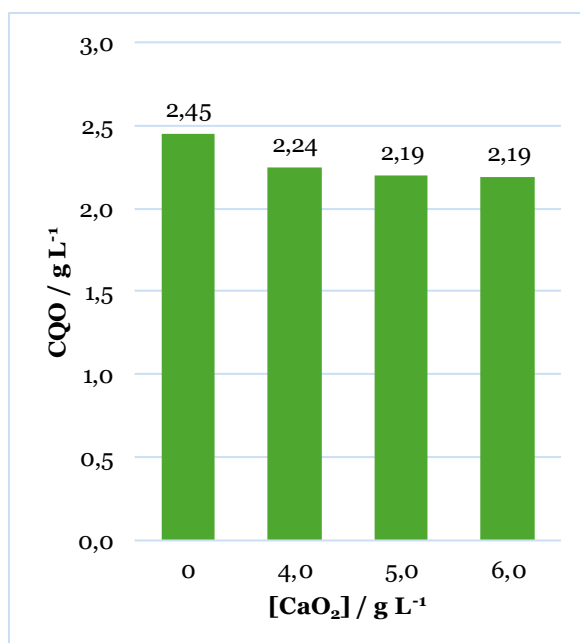


Figura 4.1 – Valores de CQO após oxidação química com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub> no efluente AR-1

Pela análise da Figura 4.2, que representa os resultados obtidos para o COD, verifica-se que o valor inicial para o efluente bruto foi 0,82 g L<sup>-1</sup>. Após o tratamento, as reduções do COD foram pouco significativas, indicando que o processo de oxidação química aplicado não promoveu uma mineralização substancial dos compostos orgânicos presentes. Os valores obtidos de COD foram de 0,75, 0,76 e 0,73 g L<sup>-1</sup> para as concentrações de 4,0, 5,0 e 6,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, respetivamente. Embora com a dosagem de 6,0 g L<sup>-1</sup> se tenha obtida a maior redução (11%), a diferença em relação à concentração de 4,0 g L<sup>-1</sup> (8%) não foi significativa para justificar o uso de doses mais elevadas de peróxido de cálcio.

Embora tanto a CQO quanto o COD tenham mostrado alguma redução, os resultados indicam que o processo de oxidação química com peróxido de cálcio, adicionado na forma de suspensão, não resultou numa eliminação significativa da matéria orgânica, como refletido pelos valores obtidos em ambos os parâmetros. Com estes resultados concluiu-se que aumentar a concentração de CaO<sub>2</sub> além de 4,0 g L<sup>-1</sup> não proporcionou um ganho significativo na remoção da matéria orgânica.

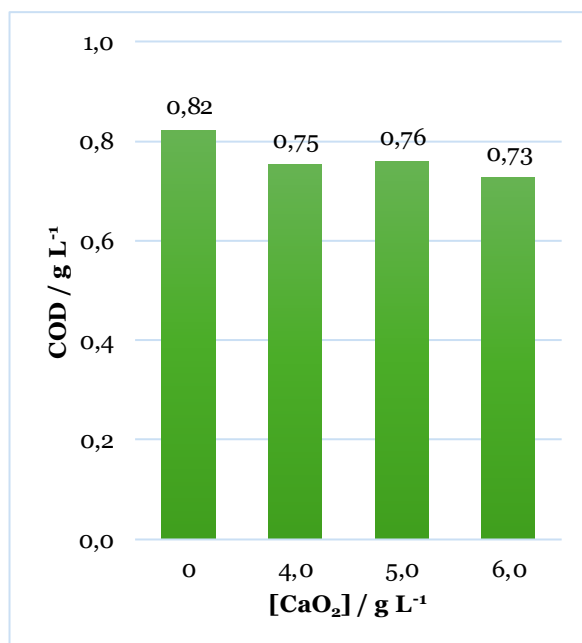


Figura 4.2 – Valores de COD após oxidação química com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub> no efluente AR-1

Na Figura 4.3 são apresentados os valores de pH, condutividade e turbidez do ensaio realizado. Ao comparar os valores de CQO, COD, pH, condutividade e turbidez do efluente bruto AR-1 com as amostras recolhidas no dia dos ensaios, observou-se uma discrepância na CQO (2,122 g L<sup>-1</sup> versus 2,45 g L<sup>-1</sup>) e no COD (1,032 g L<sup>-1</sup> versus 0,82 g L<sup>-1</sup>), provavelmente devido à heterogeneidade do efluente e à acumulação de sólidos. Os restantes parâmetros mostraram resultados consistentes.

No que diz respeito ao pH (Figura 4.3 (A)), observou-se que, enquanto o valor inicial do efluente era de 5,3, este subiu para valores entre 12,9 e 13,1, independentemente da dosagem de CaO<sub>2</sub>, refletindo a formação de compostos alcalinos, como o Ca(OH)<sub>2</sub> (Equação 7), que naturalmente aumentou o pH para valores entre 10 e 12 (Lu et al., 2017). Em relação à condutividade (Figura 4.3 (B)), o valor inicial do efluente era 1,7 mS cm<sup>-1</sup> e aumentou com o incremento da dosagem de CaO<sub>2</sub>, devido à maior quantidade de iões em solução, atingindo o valor de 5,2 mS cm<sup>-1</sup> para a concentração mais baixa (4,0 g L<sup>-1</sup>) e 8,5 mS cm<sup>-1</sup> para a concentração mais alta (6,0 g L<sup>-1</sup>). No que diz respeito à turbidez (Figura 4.3 (C)), ao final de 24 horas de sedimentação, o valor inicial do efluente de 67 NTU, reduziu para 6 NTU com 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub> e para 8 e 9 NTU com 5,0 g L<sup>-1</sup> e 6,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, respetivamente.

Estes resultados sugerem que a utilização de 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub> foi mais eficiente na clarificação do efluente, tendo-se obtido uma redução da turbidez com 4,0 g L<sup>-1</sup> de 91%, mantendo-se como a escolha mais adequada em termos de custo-benefício.

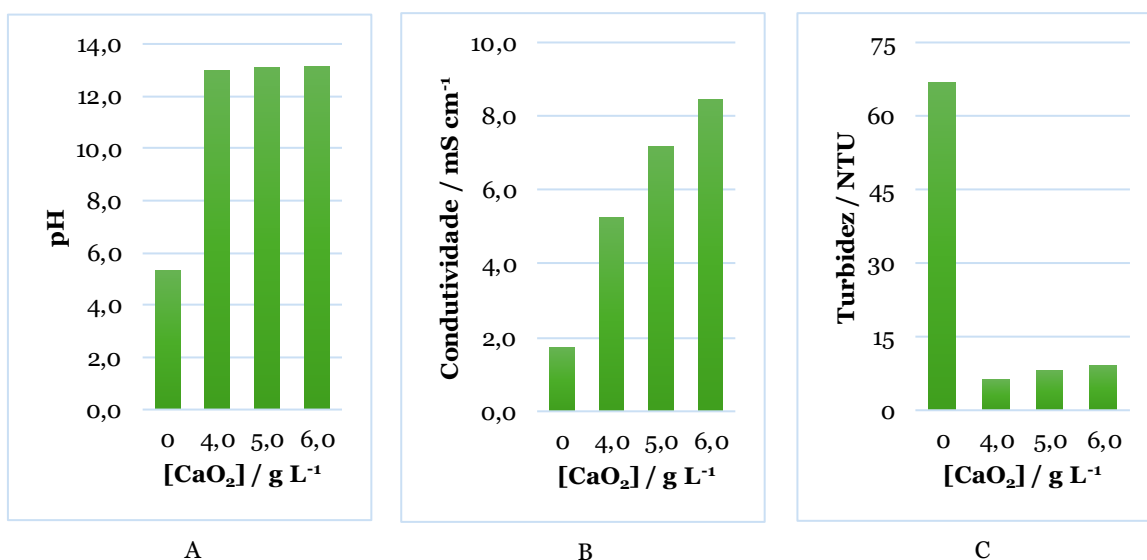


Figura 4.3 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$  no efluente AR-1

Dando continuidade ao estudo, após a tentativa de otimização da concentração de peróxido de cálcio, considerando o valor de 4,0  $\text{g L}^{-1}$ , foi analisado o efeito do tempo de sedimentação na remoção de matéria orgânica. O objetivo desta etapa foi identificar o período ideal de sedimentação para maximizar a eficácia do tratamento. A Figura 4.4 apresenta os resultados da porcentagem de remoção da CQO para tempos de sedimentação de 18, 24 e 48 horas. Os dados revelam que o tempo de sedimentação de 24 horas resultou na maior remoção, alcançando aproximadamente 9% de redução de CQO. Comparativamente, o período de sedimentação de 18 horas resultou numa remoção de 7% e o prolongamento do tempo de sedimentação para 48 horas não trouxe benefícios adicionais, com uma remoção de 8%, ligeiramente inferior ao obtido em 24 horas. Estes resultados sugerem que, após 24 horas, a maior parte da sedimentação já ocorreu, indicando que períodos mais longos não oferecem vantagens significativas.

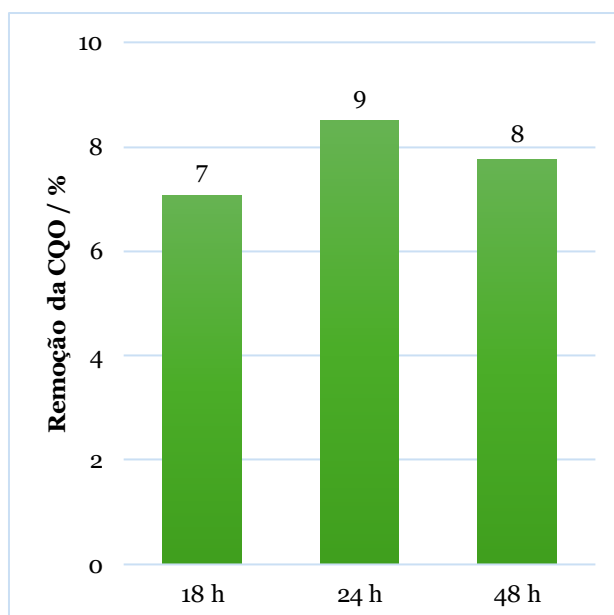


Figura 4.4 – Valores de remoção da CQO após oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$  com diferentes tempos de sedimentação no efluente AR-1

A Figura 4.5 apresenta os valores de pH, condutividade e turbidez em relação aos diferentes tempos de sedimentação estudados. Sobre o pH (Figura 4.5 (A)), observou-se que este subiu de 5,3 para cerca de 12,9 após o tratamento com  $\text{CaO}_2$ , novamente devido à formação de compostos alcalinos. A condutividade (Figura 4.5 (B)) aumentou de  $1,7 \text{ mS cm}^{-1}$  para 5,5, 5,2 e  $5,3 \text{ mS cm}^{-1}$  após 18, 24 e 48 horas de sedimentação, respectivamente. A ligeira diminuição na condutividade entre 18 e 24 horas pode ser atribuída à sedimentação de partículas que retiraram sais da solução. Quanto à turbidez (Figura 4.5 (C)), o valor inicial de 67 NTU reduziu-se para cerca de 5 NTU após 18 horas de sedimentação, indicando uma significativa remoção de partículas. Após 24 horas, houve um pequeno aumento para 6 NTU, possivelmente devido à re-suspensão de partículas finas, mas após 48 horas, a turbidez caiu para 1 NTU, mostrando a máxima remoção de partículas.

Embora o tempo de sedimentação de 48 horas tenha proporcionado a menor turbidez, não resultou em melhorias significativas na remoção da CQO em comparação com o tratamento de 24 horas. Portanto, 24 horas de sedimentação apresenta um equilíbrio entre a redução da turbidez e a eficiência do tratamento, tornando-se a opção mais prática para otimizar o processo sem prolongar desnecessariamente o tempo de operação.

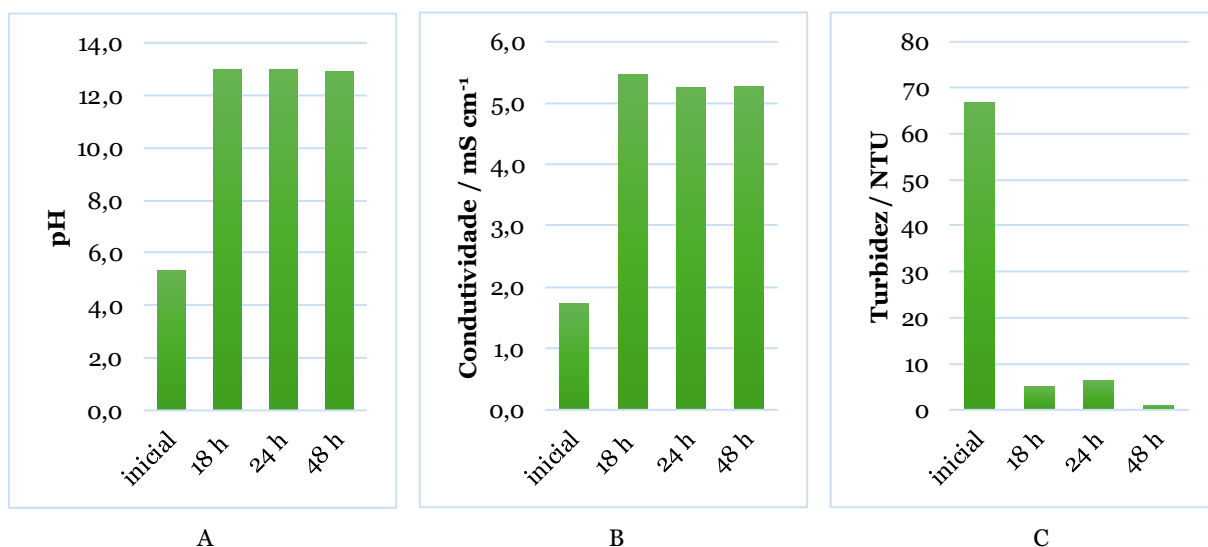


Figura 4.5 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub> com diferentes tempos de sedimentação no efluente AR-1

A oxidação química com 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, após 24 horas de sedimentação, resultou numa remoção máxima de 9% de CQO, um valor inferior ao de Moura (2023), que alcançou uma remoção de 29,3% utilizando a mesma concentração de CaO<sub>2</sub> e o mesmo tempo de sedimentação no pré-tratamento de um efluente da indústria do azeite. Essa discrepância pode ser explicada devido às características específicas do efluente.

Devido à baixa eficiência observada nos ensaios iniciais, foram realizados testes adicionais para explorar novas condições de tratamento, visando melhorar a remoção da matéria orgânica por meio da oxidação química. Foram testadas dosagens mais elevadas de CaO<sub>2</sub> (10,0 e 15,0 g L<sup>-1</sup>), utilizando o reagente na forma sólida em vez de em suspensão. Além disso, o efluente AR-2 foi previamente filtrado para eliminar sólidos de maior dimensão e submetido a centrifugação após o tratamento.

Apesar das alterações realizadas, as percentagens de remoção da CQO permaneceram inferiores a 10% (Figura 4.6). Dessa forma, surgiu a hipótese de que o CaO<sub>2</sub> não estaria a decompor-se em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que poderia estar a limitar o processo de oxidação. Para estudar esta possibilidade, quantificou-se a quantidade de peróxido de hidrogénio no final dos ensaios, obtendo-se 1,01 g L<sup>-1</sup> e 4,50 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para as dosagens de 10,0 g L<sup>-1</sup> e 15,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, respetivamente. Estes resultados parecem indicar que a decomposição do peróxido de cálcio gerou quantidades suficientes de peróxido de hidrogénio, eliminando a hipótese de um problema com a decomposição do reagente. Após confirmar a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi realizado um novo ensaio, desta vez com uma dosagem mais elevada de CaO<sub>2</sub> (24,0 g L<sup>-1</sup>), para avaliar se a remoção de matéria orgânica poderia ser melhorada.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a remoção de CQO e COD, respectivamente, em função das dosagens de  $\text{CaO}_2$  utilizadas, que foram  $10,0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $15,0 \text{ g L}^{-1}$  e  $24,0 \text{ g L}^{-1}$ . A análise dos resultados revela que tanto a remoção de CQO como a de COD aumentaram ligeiramente com o aumento da dosagem de peróxido de cálcio. Para a concentração de  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , a remoção de CQO foi de aproximadamente 5,8%, enquanto a remoção de COD foi de cerca de 10%. À medida que a concentração aumentou para  $15,0 \text{ g L}^{-1}$ , a remoção de CQO subiu ligeiramente para 6%, acompanhada por um incremento mais significativo na remoção de COD, que atingiu 13%. Na maior concentração testada,  $24,0 \text{ g L}^{-1}$ , a remoção de CQO alcançou 8%, enquanto a remoção de COD subiu para 17%. Estes resultados sugerem que a eficiência na remoção de CQO e COD aumenta ligeiramente com a concentração de peróxido de cálcio. No entanto, mais uma vez, o ganho em eficiência de remoção não é suficientemente expressivo, levantando questões sobre o custo-benefício da utilização de concentrações elevadas, uma vez que o aumento no consumo de reagente não justifica as melhorias observadas.

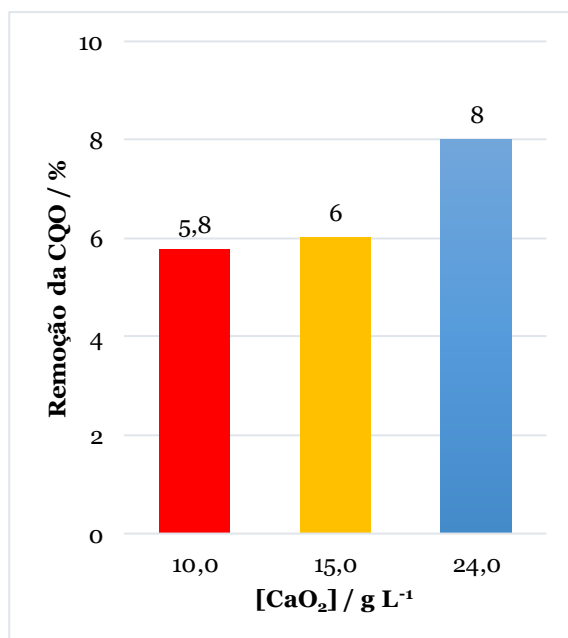


Figura 4.6 – Valores de remoção da CQO após oxidação química com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$  no efluente AR-2 filtrado

Normalmente, a CQO é superior ao COD, pois a CQO mede a quantidade de oxigénio necessário para oxidar tanto a matéria orgânica dissolvida como a matéria particulada no efluente, enquanto o COD mede apenas o carbono orgânico dissolvido, uma vez que as soluções são filtradas antes da análise. O aumento mais acentuado no COD em relação à CQO sugere que o peróxido de cálcio teve uma ação mais eficaz sobre a matéria orgânica dissolvida.

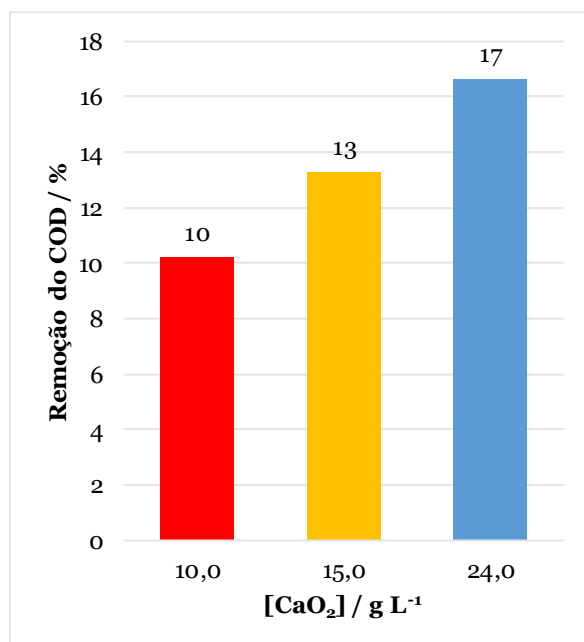


Figura 4.7 – Valores de remoção do COD após oxidação química com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub> no efluente AR-2 filtrado

A Figura 4.8 apresenta os valores de pH (A), da condutividade (B) e da turbidez (C), em função da dosagem de 10,0, 15,0 e 24,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>. A adição de peróxido de cálcio elevou novamente o pH para todas as concentrações testadas, tendo obtido valores entre 12,6 e 12,7. A condutividade elétrica aumentou à medida que a concentração de peróxido de cálcio também aumentou. O valor inicial de condutividade do efluente era de 2,0 mS cm<sup>-1</sup> e subiu para 11,4 mS cm<sup>-1</sup> na concentração mais elevada (24,0 g L<sup>-1</sup>), resultado da dissociação do CaO<sub>2</sub> em íões de cálcio e, além disso, a maior quantidade de oxidante disponível permitiu mais reações com as partículas presentes no efluente, libertando uma maior quantidade de sais. Quanto à turbidez, o valor inicial do efluente era de aproximadamente 3 NTU, refletindo a baixa quantidade de partículas em suspensão, devido à filtração do efluente realizada antes do tratamento. No entanto, a turbidez aumentou para 9 NTU e 11 NTU, nas concentrações de 10,0 e 15,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, respetivamente, indicando uma possível re-suspensão de partículas finas, resultando numa turbidez residual mais alta. Por outro lado, na concentração de 24,0 g L<sup>-1</sup>, a turbidez diminuiu para cerca de 2 NTU, alinhando-se com a maior remoção de matéria orgânica observada para esta concentração.

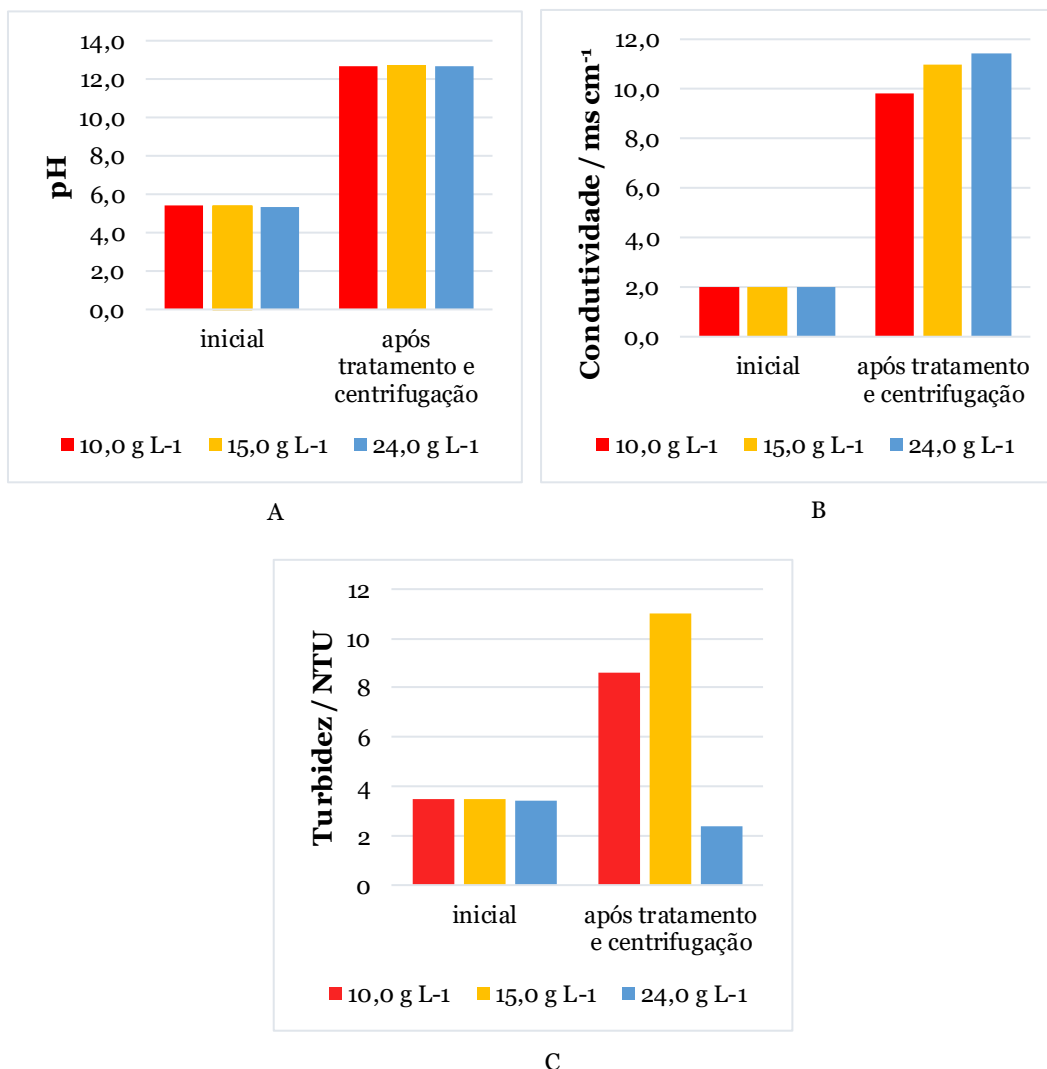


Figura 4.8 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após oxidação química com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$  no efluente AR-2 filtrado

Os resultados indicam que o uso de peróxido de cálcio na forma sólida, a filtração do efluente e o aumento das concentrações de  $\text{CaO}_2$  não proporcionaram melhorias significativas na remoção da matéria orgânica. Assim, a persistência de baixos valores de remoção sugere que podem ser necessárias abordagens complementares ou alternativas para alcançar uma degradação mais eficaz da matéria orgânica.

### **4.3. Eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com oxidação química**

Os resultados da oxidação química com peróxido de cálcio, discutidos anteriormente, sugerem que explorar a sinergia entre diferentes processos de tratamento pode ser uma abordagem promissora. Neste contexto, o objetivo desta parte do trabalho foi avaliar a eficácia da eletrocoagulação com ânodo de ferro, bem como a sua combinação com a oxidação química utilizando peróxido de cálcio em diferentes concentrações, no tratamento de efluentes provenientes das indústrias de azeite e têxtil.

#### **4.3.1. Tratamento da água-ruça**

A primeira parte deste trabalho centrou-se na otimização da diferença de potencial a aplicar no processo de eletrocoagulação, com o objetivo de avaliar o seu efeito na remoção da matéria orgânica presente na água-ruça. Para tal, foram testadas diferentes diferenças de potencial: aplicação contínua de 1,0 V durante 1 hora, aplicação contínua de 2,0 V durante 1 hora e uma variação de potencial ao longo do ensaio, com os primeiros 20 minutos a 2,0 V, seguidos de 40 minutos a 1,0 V. A Figura 4.9 apresenta a percentagem de remoção da CQO do efluente AR-2 para as três diferenças de potencial testadas. A aplicação contínua de 1,0 V resultou numa remoção de 24%, que aumentou para 33% com a aplicação de 2,0 V, e diminuiu ligeiramente para 30% na combinação de 2,0 V seguidos de 1,0 V. Com base nos resultados obtidos, observa-se que, apesar da aplicação contínua de 2,0 V ter levado à maior remoção de matéria orgânica, a combinação de 2,0 V e 1,0 V revelou-se como a opção mais vantajosa. Esta abordagem permitiu reduzir o consumo energético sem comprometer significativamente a eficácia do processo, proporcionando um equilíbrio entre desempenho e custos operacionais. Assim, a combinação de 2,0 V e 1,0 V foi selecionada como a diferença de potencial ideal para ser aplicada tanto no tratamento de eletrocoagulação isolada como na eletrocoagulação com oxidação química.

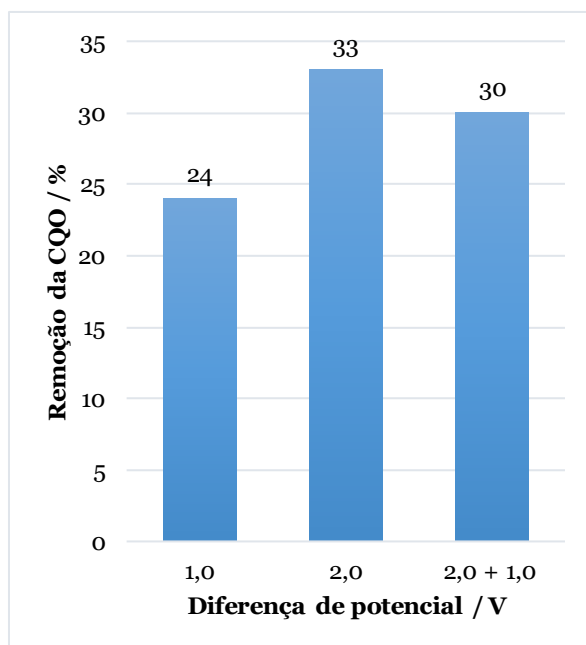


Figura 4.9 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação com diferentes diferenças de potencial no efluente AR-2

Após a otimização da diferença de potencial, realizaram-se os ensaios de eletrocoagulação combinada com oxidação química, nos quais foram testadas diferentes dosagens de peróxido de cálcio, para avaliar se esta sinergia poderia resultar em remoções de matéria orgânica mais eficazes do que a eletrocoagulação e a oxidação química utilizadas isoladamente. A Figura 4.10 apresenta a percentagem de remoção da CQO do efluente AR-2, comparando a eletrocoagulação isolada com a eletrocoagulação combinada com a oxidação química, usando diferentes dosagem de  $\text{CaO}_2$ . As dosagens testadas foram 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , com as amostras analisadas após uma hora de tratamento seguido de centrifugação.

Os resultados indicam que a adição de peróxido de cálcio aumentou a remoção da CQO. Sem a adição de  $\text{CaO}_2$ , a percentagem de remoção da CQO foi de 30%, enquanto com 1,0  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$  subiu para 42%. Contudo, ao aumentar para 2,0  $\text{g L}^{-1}$ , a remoção manteve-se praticamente igual. Para 3,0  $\text{g L}^{-1}$ , a eficiência de remoção aumentou para 44% e para 47% em 4,0  $\text{g L}^{-1}$ , mas reduziu para 40% em 5,0  $\text{g L}^{-1}$ . Assim, estes resultados sugerem que a utilização de  $\text{CaO}_2$  é benéfica na eletrocoagulação, com uma dosagem ideal de 4,0  $\text{g L}^{-1}$ .

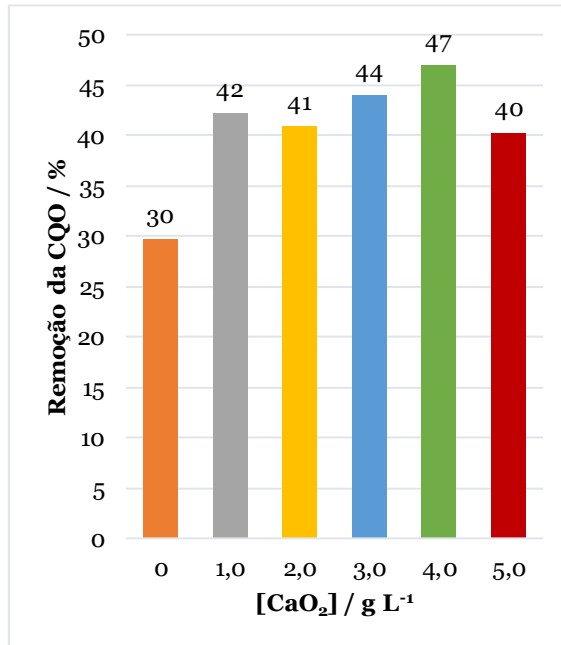


Figura 4.10 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>, no efluente AR-2

A Figura 4.11 apresenta as percentagens de remoção do COD em função de diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>. As percentagens de remoção variaram entre 22% e 28%. No entanto, os valores não diferem significativamente entre si, sugerindo que, apesar das variações na dosagem de CaO<sub>2</sub>, a remoção de carbono orgânico não variou de forma significativa.

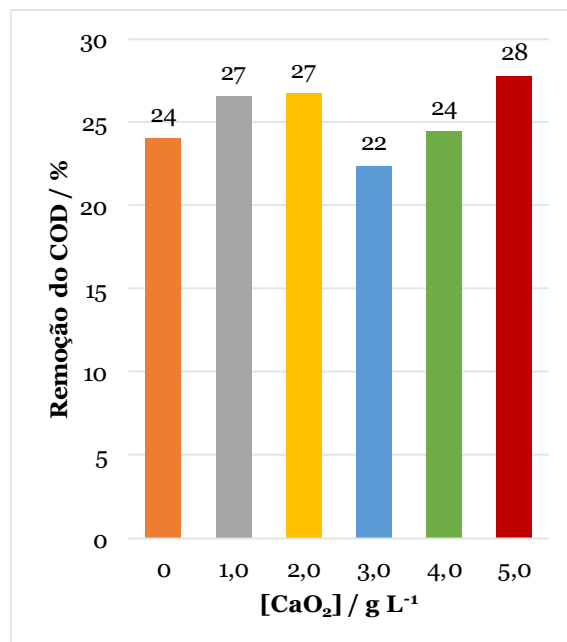


Figura 4.11 – Valores de remoção do COD após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>, no efluente AR-2

Outros parâmetros analisados nos ensaios foram o pH, a condutividade e a turbidez. Os resultados destes parâmetros são apresentados na Figura 4.12, que mostram a variação dos valores do efluente após tratamento por eletrocoagulação e eletrocoagulação com a oxidação química com a adição de diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ . Na Figura 4.12 (A), verifica-se que o pH inicial da água-ruça se encontrava entre 5,7 e 5,9. Após tratamento o pH não sofreu alterações significativas no processo de eletrocoagulação isolada. Em contraste, nas amostras tratadas com eletrocoagulação com a oxidação química com adição de  $\text{CaO}_2$ , observou-se um aumento do pH para todas as concentrações estudadas, atingindo valores de 11,2 para a concentração mais baixa ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) e 12,1 para a concentração mais elevada ( $5,0 \text{ g L}^{-1}$ ). Este aumento considerável do pH deve-se à formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , de acordo com a Equação 7, tal como também foi observado nos ensaios de oxidação química.

Os resultados da condutividade elétrica, apresentados na Figura 4.12 (B), indicam que a condutividade inicial era aproximadamente de  $2,0 \text{ mS cm}^{-1}$ , aumentando progressivamente com a adição de maiores concentrações de  $\text{CaO}_2$ . Este aumento é justificado pela maior quantidade de íons libertados em solução, que contribuem para o aumento da condutividade. Por outro lado, no tratamento por eletrocoagulação, verificou-se uma ligeira diminuição da condutividade, embora não tenha sido significativa.

Na Figura 4.12 (C), observa-se que o efluente antes de ser submetido ao tratamento de eletrocoagulação, apresentava uma turbidez de 57 NTU e, após uma hora de tratamento e após centrifugação, desceu para 32 NTU. No entanto, quando se combinou a eletrocoagulação com a oxidação química com a adição de  $\text{CaO}_2$ , registou-se uma redução substancial da turbidez em todas as concentrações testadas. O valor inicial de turbidez rondou os 50 NTU e, após o tratamento, os valores estabilizaram em torno de 12 NTU para as concentrações de 2,0, 3,0 e 4,0  $\text{g L}^{-1}$ , enquanto para 1,0  $\text{g L}^{-1}$  a turbidez foi de 16 NTU, e para a concentração mais elevada (5,0  $\text{g L}^{-1}$ ), verificou-se uma redução mais acentuada, atingindo 9 NTU. Estes resultados demonstram que a eletrocoagulação promove a redução da quantidade de partículas sólidas em suspensão, uma vez que, durante o processo, os hidróxidos metálicos formados pela interação dos íons de ferro libertados no ânodo com os íons  $\text{OH}^-$  gerados no cátodo ligam-se aos poluentes, formando flocos maiores e mais facilmente removíveis, o que contribui para a redução da turbidez. Além disso, no tratamento de eletrocoagulação com a oxidação química com a adição de  $\text{CaO}_2$  mostrou-se ainda mais eficaz, uma vez que, com a adição de  $\text{CaO}_2$ , a diminuição da turbidez foi significativamente maior. Isto sugere que o peróxido de cálcio pode ajudar a estabilizar os flocos formados, facilitando a sua remoção por centrifugação.

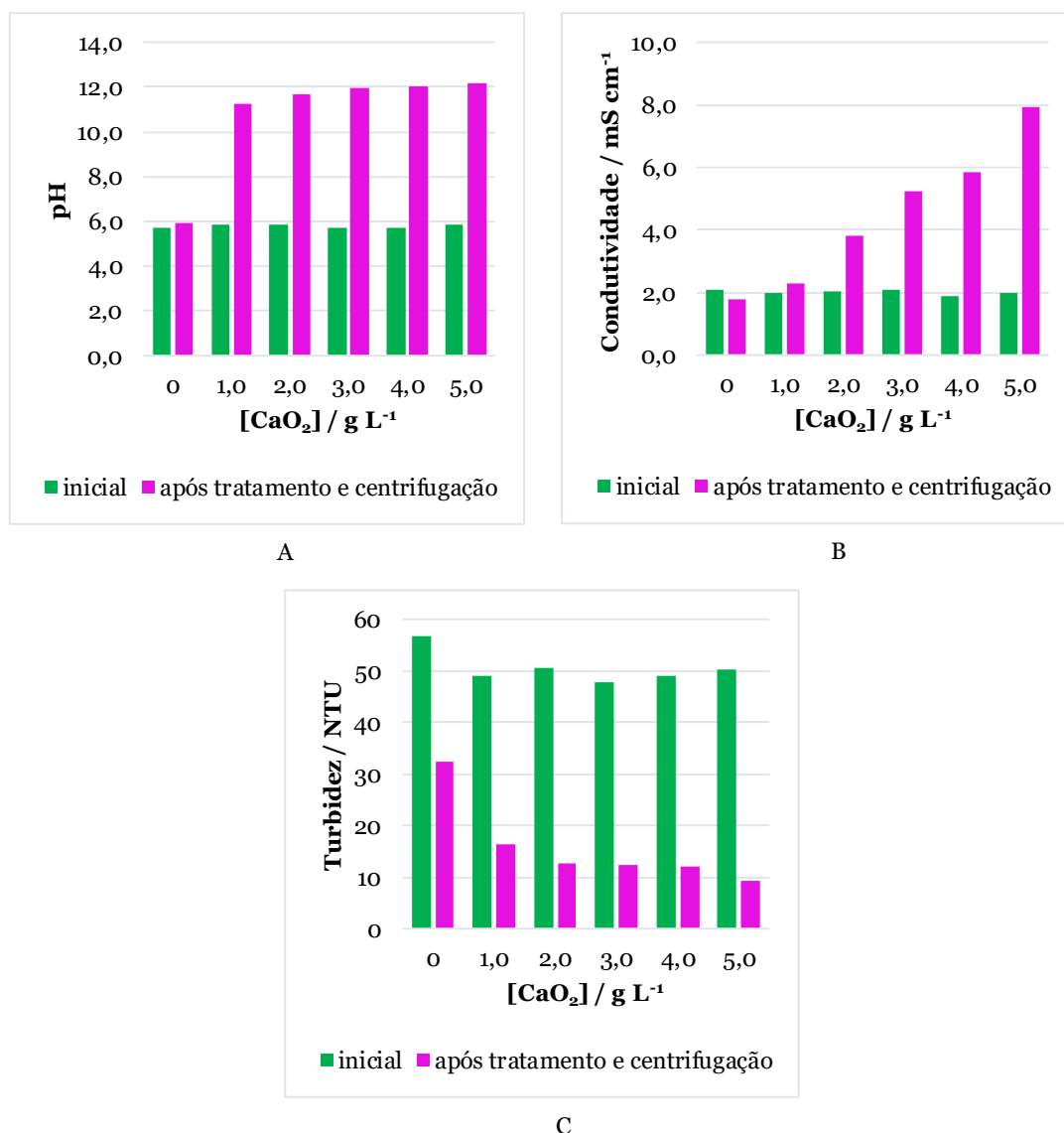


Figura 4.12 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>, no efluente AR-2

Em suma, a análise dos parâmetros avaliados permitiu concluir que a dosagem ideal de CaO<sub>2</sub> para a remoção da matéria orgânica e da turbidez na água-ruça AR-2 foi de 4,0 g L<sup>-1</sup>, tal como observado anteriormente nos ensaios de oxidação química com a água-ruça AR-1. Esta dosagem revelou-se a mais eficaz, possibilitando a remoção de 47% da CQO, 24% do COD e 76% da turbidez no efluente AR-2.

Ao comparar estes resultados com a literatura, destaca-se o estudo de Tezcan et al. (2006), que utilizou a combinação de eletrocoagulação com a adição de 1,2% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de águas-ruças. Após 3 horas de eletrólise, a uma densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup>, obtiveram uma remoção de 64% da CQO. Apesar da maior remoção de CQO observada no estudo mencionado, é importante notar que o tempo de eletrólise foi significativamente mais longo. Assim, o uso de CaO<sub>2</sub>, conforme testado neste trabalho, mostrou-se eficiente

com um tempo de tratamento mais curto, podendo ser uma alternativa mais simples e económica, considerando o menor custo e a maior estabilidade do  $\text{CaO}_2$  em relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para comparar a eficácia dos tratamentos eletrocoagulação, oxidação química e eletrocoagulação com oxidação química, foi realizado um novo ensaio de oxidação química utilizando a dosagem de peróxido de cálcio de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ . Neste ensaio, foram aplicadas as mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente, incluindo a adição da suspensão de  $\text{CaO}_2$  por gotejamento durante os primeiros 15 minutos, seguida de centrifugação ao final de 1 hora de tratamento. Neste ensaio, obteve-se remoções de 25% da CQO, 23% do COD e 81% da turbidez. O pH aumentou de 5,3 para 12,3 e a condutividade subiu de aproximadamente  $2,0 \text{ mS cm}^{-1}$  para  $7,1 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Comparando estes resultados com os do ensaio de oxidação química do efluente AR-1, apresentados na secção 4.2, onde toda a suspensão de  $\text{CaO}_2$  foi adicionada logo no início do ensaio, a remoção da CQO foi apenas de 9% utilizando a mesma dosagem de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ . Em contrapartida, com o efluente AR-2, onde se usou a mesma dosagem e a adição por gotejamento, a remoção da CQO atingiu 25%. Esta diferença de remoção pode ser atribuída ao método de adição do  $\text{CaO}_2$ . No tratamento do efluente AR-1, a adição única poderá ter resultado na decomposição rápida e menos controlada do peróxido de cálcio, reduzindo a eficácia do  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado. Por outro lado, a adição por gotejamento poderá ter permitido uma decomposição gradual do peróxido de cálcio, aumentando a disponibilidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a oxidação da matéria orgânica ao longo de todo o ensaio. Além disso, as variações nas características dos efluentes AR-1 e AR-2, como a carga de matéria orgânica, podem ter influenciado os resultados, enfatizando a necessidade de otimizar as condições de tratamento conforme as particularidades de cada efluente.

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados comparativos dos resultados obtidos com os três métodos de tratamento aplicados ao efluente AR-2: oxidação química utilizando  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , eletrocoagulação isolada e a combinação de eletrocoagulação com oxidação química, também com a mesma dosagem de  $\text{CaO}_2$  ( $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ). A oxidação química resultou na remoção de 25% da CQO, demonstrando uma eficiência moderada na redução dos contaminantes orgânicos. No que se refere à turbidez, o método foi muito eficaz, com uma remoção de 81%, indicando a capacidade do peróxido de cálcio em aglomerar partículas suspensas. Com eletrocoagulação obteve-se uma remoção ligeiramente superior da CQO. No entanto, a remoção da turbidez foi apenas de 43%, sugerindo que a eletrocoagulação não foi tão eficaz na clarificação do efluente. A combinação dos dois métodos mostrou-se a mais eficaz, resultando na remoção de 47% da CQO e 76% da turbidez. A remoção da CQO aumentou significativamente em comparação com os métodos isolados. A combinação de

eletrocoagulação e oxidação química provou ser a abordagem mais eficaz para a remoção de CQO e turbidez.

Tabela 4.2 – Valores de remoção de CQO, COD e turbidez após oxidação química com 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>, eletrocoagulação, e eletrocoagulação com oxidação química (4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub>), no efluente AR-2

| Método                              | Remoção da CQO / % | Remoção do COD / % | Remoção da Turbidez / % |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Oxidação química                    | 25                 | 23                 | 81                      |
| Eletrocoagulação                    | 30                 | 24                 | 43                      |
| Eletrocoagulação + Oxidação Química | 47                 | 24                 | 76                      |

#### 4.3.2. Tratamento do efluente têxtil

Após a análise do tratamento do efluente proveniente da indústria de azeite, a próxima etapa deste estudo centra-se na eficácia da eletrocoagulação aplicada ao efluente da indústria têxtil. Neste segmento, serão comparados os resultados da eletrocoagulação isolada com os da eletrocoagulação combinada com a adição de peróxido de cálcio. Para esta comparação, foi seguida a mesma metodologia adotada no tratamento da água-ruça AR-2. A Figura 4.13 apresenta as percentagens de remoção da CQO no efluente têxtil, comparando a eletrocoagulação isolada com a eletrocoagulação combinada com a oxidação química usando diferentes dosagens de peróxido de cálcio (1,0 a 5,0 g L<sup>-1</sup>). O tratamento por eletrocoagulação resultou numa remoção de 33% da CQO. Com a eletrocoagulação combinada com a oxidação química, a remoção aumentou com o aumento da dosagem, tendo atingido o valor de 59% com 4,0 g L<sup>-1</sup>. Contudo, ao aumentar para 5,0 g L<sup>-1</sup>, a remoção manteve-se em cerca de 60%, indicando que concentrações superiores de CaO<sub>2</sub> não resultam em ganhos adicionais significativos. Assim, 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub> é a dosagem ideal, oferecendo a melhor relação custo-benefício no tratamento do efluente têxtil.

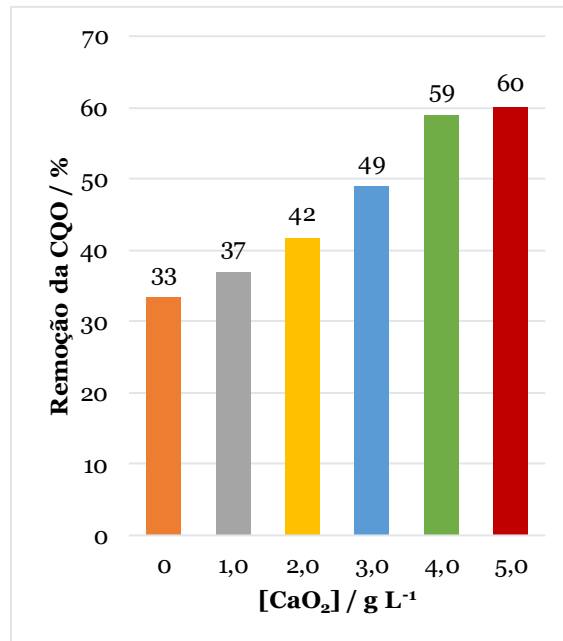


Figura 4.13 – Valores de remoção da CQO após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>, no efluente T-1

Na análise da Figura 4.14, observa-se que a remoção do COD aumenta com o aumento da concentração de CaO<sub>2</sub>, com exceção da concentração de 1 g L<sup>-1</sup> que foi inferior ao ensaio de eletrocoagulação. Para as concentrações mais elevadas de CaO<sub>2</sub>, obteve-se uma remoção de 45% com 4,0 g L<sup>-1</sup> e 51% com 5,0 g L<sup>-1</sup>. Contudo, o aumento da eficiência de remoção entre essas concentrações não é suficientemente expressivo, e tendo em conta os resultados de remoção da CQO, a escolha pela concentração de 4,0 g L<sup>-1</sup> de CaO<sub>2</sub> mostra-se como a mais adequada, oferecendo um equilíbrio satisfatório entre eficiência e consumo de reagente.

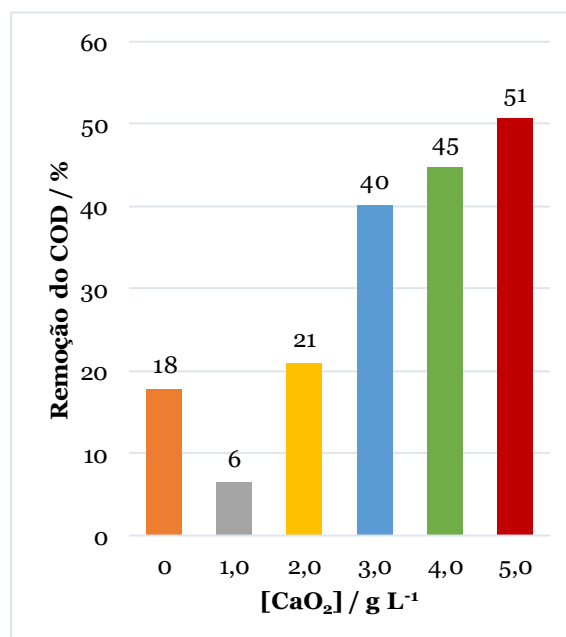


Figura 4.14 – Valores de remoção do COD após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de CaO<sub>2</sub>, no efluente T-1

Na Figura 4.15 são apresentados os valores de pH, condutividade e turbidez dos ensaios realizados. Na Figura 4.15 (A), o pH inicial do efluente têxtil foi de 7,2 e manteve-se praticamente inalterado após o tratamento de eletrocoagulação. No entanto, com a eletrocoagulação combinada com oxidação química com  $\text{CaO}_2$  o pH aumentou para valores entre 11,9 e 12,5, independentemente da dosagem usada, indicando a alcalinização do efluente tratado. A condutividade inicial do efluente, entre 0,88 e 0,90  $\text{mS cm}^{-1}$ , o que indica uma baixa quantidade de íões em solução no efluente, também aumentou com o aumento da dosagem de  $\text{CaO}_2$ , atingindo o valor de 6,6  $\text{mS cm}^{-1}$  para 4,0  $\text{g L}^{-1}$  e 8,1  $\text{mS cm}^{-1}$  para 5,0  $\text{g L}^{-1}$  (Figura 4.15 (B)). Quanto à turbidez (Figura 4.15 (C)), o valor inicial do efluente de 33 NTU, reduziu para 13 NTU após o tratamento por eletrocoagulação. No caso da eletrocoagulação combinada com oxidação química com  $\text{CaO}_2$ , a turbidez diminuiu progressivamente com o aumento da dosagem de  $\text{CaO}_2$ , exceto para a concentração de 3,0  $\text{g L}^{-1}$ , atingindo os valores mais baixos de 4 e 3 NTU para as dosagens de 4,0  $\text{g L}^{-1}$  e 5,0  $\text{g L}^{-1}$ , respetivamente.

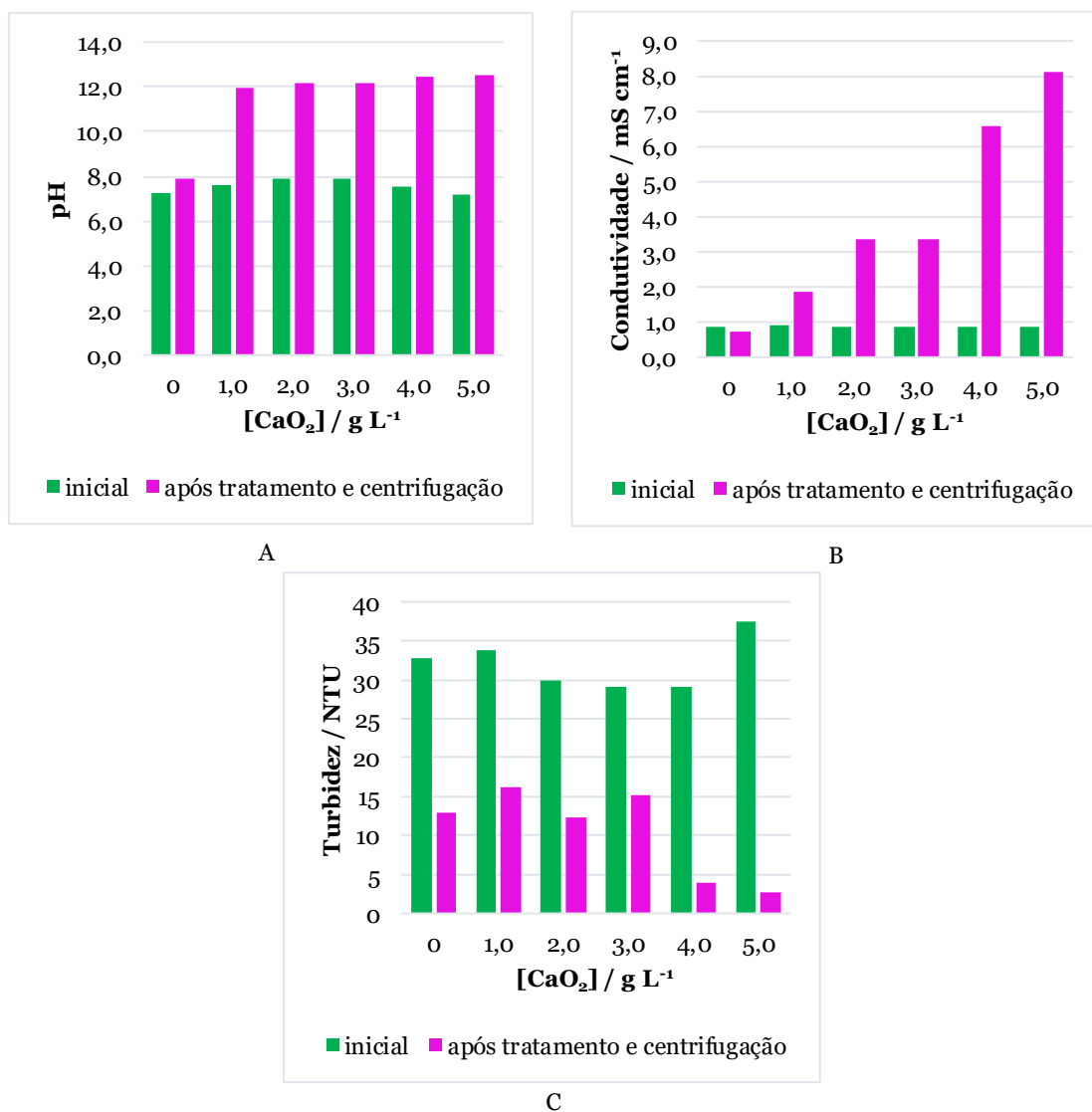


Figura 4.15 – Valores de: A) pH, B) condutividade elétrica e C) turbidez, após eletrocoagulação, e eletrocoagulação com diferentes concentrações de  $\text{CaO}_2$ , no efluente T-1

Em suma, assim como no tratamento da água-ruça, a dosagem ideal de  $\text{CaO}_2$  para o efluente têxtil foi de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ . Essa dosagem resultou em remoções de 59% da CQO, 45% do COD e 86% da turbidez, comprovando ser a mais eficiente em termos de custo-benefício para melhorar significativamente a qualidade do efluente tratado. Ao comparar estes resultados com os da literatura, um estudo realizado por Darvishi et al. (2020) utilizou a combinação de eletrocoagulação com peróxido de hidrogénio e ultrassom no tratamento de um efluente têxtil, alcançando uma remoção de 86,7% da CQO, com uma intensidade de corrente de 30 mA, 30 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ultrassom a 37 kHz e 60 minutos de eletrólise. Esse valor é superior ao obtido neste trabalho com  $\text{CaO}_2$ , mas é importante realçar que a composição do efluente e as condições operacionais desse estudo diferem das aplicadas aqui, o que deve ser considerado na análise comparativa. Apesar disso, a combinação de  $\text{CaO}_2$  com eletrocoagulação demonstrou resultados significativos, apresentando-se como uma alternativa promissora em relação ao uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Adicionalmente, foi realizado um ensaio como efluente têxtil aplicando a oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , nas mesmas condições experimentais utilizadas no processo anterior, para possibilitar a comparação entre os métodos. Os resultados mostraram remoções de 38% da CQO, 49% do COD e 87% da turbidez. O pH inicial aumentou de 7,5 para 12,1 e a condutividade aumentou de  $0,86 \text{ mS cm}^{-1}$  para  $5,8 \text{ mS cm}^{-1}$ . Portanto, conclui-se que, mais uma vez que, a combinação da eletrocoagulação com oxidação química apresentou os melhores resultados em termos de remoção de matéria orgânica, conforme demonstrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de remoção de CQO, COD e turbidez após oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , eletrocoagulação, e eletrocoagulação com oxidação química ( $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ ), no efluente T-1

|  | <b>Remoção da CQO /<br/>%</b> | <b>Remoção do COD /<br/>%</b> | <b>Remoção da Turbidez /<br/>%</b> |
|--|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| <b>Oxidação química</b>                        | 38                            | 49                            | 87                                 |
| <b>Eletrocoagulação</b>                        | 33                            | 18                            | 60                                 |
| <b>Eletrocoagulação +<br/>Oxidação Química</b> | 59                            | 45                            | 86                                 |

### 4.3.3. Análise comparativa dos resultados obtidos no tratamento da água-ruça e do efluente têxtil

A Figura 4.16 apresenta uma comparação das percentagens de remoção da CQO e do CQO removido, utilizando três métodos de tratamento, aplicados aos dois efluentes estudados, água-ruça (AR-2) e efluente têxtil (T-1): oxidação química com  $4 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , eletrocoagulação e a combinação de eletrocoagulação com oxidação química, também com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ . A análise dos resultados indica diferenças significativas na eficácia dos métodos de tratamento na remoção da carga orgânica entre os dois tipos de efluentes. O efluente AR-2 apresenta um valor inicial médio de CQO de  $3,4 \text{ g L}^{-1}$ , e o efluente T-1 possui valor de CQO significativamente mais baixo, de  $0,78 \text{ g L}^{-1}$ . Embora as percentagens de remoção da CQO sejam superiores para o efluente têxtil em todos os tratamentos, a análise da CQO removida permite chegar a outras conclusões. Para os efluentes água-ruça, as quantidades absolutas de CQO removida são substancialmente mais elevadas, refletindo a maior carga inicial de poluentes presentes.

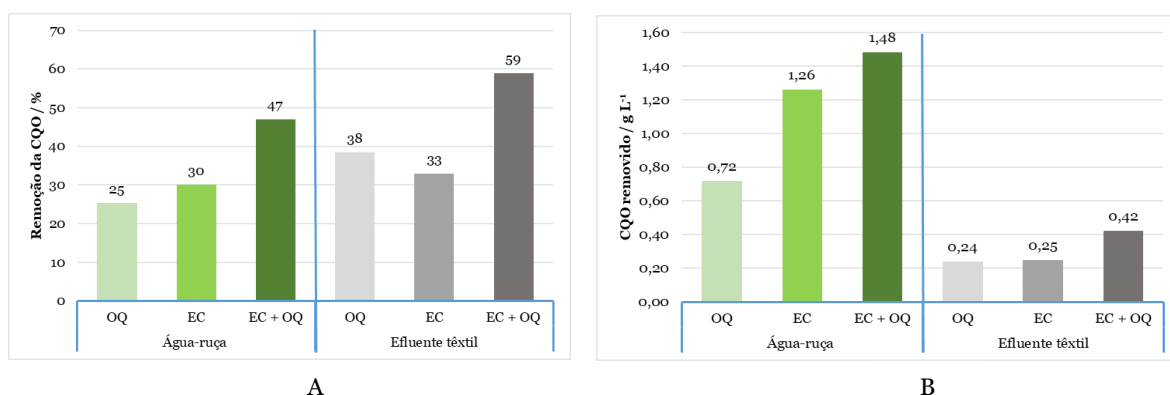


Figura 4.16 – Comparação da (A) percentagem de remoção da CQO e (B) CQO removido nos tratamentos de Oxidação Química (OQ) com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , Eletrocoagulação (EC) e Eletrocoagulação combinada com Oxidação Química (EC + OQ) com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , para água-ruça (AR-2) e efluente têxtil (T-1)

Embora as remoções de CQO tenham sido significativas no tratamento combinado de eletrocoagulação e oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , os valores finais de CQO dos efluentes tratados continuam a ser preocupantes. Para a água-ruça, o valor final de CQO é de  $1,7 \text{ g L}^{-1}$ , enquanto para o efluente têxtil, o valor é de  $0,29 \text{ g L}^{-1}$ . Ambos permanecem acima do limite máximo estipulado pelo Decreto-Lei nº 236/98, que estabelece  $0,150 \text{ g L}^{-1}$  para a descarga de efluentes industriais no meio aquático. Embora o efluente têxtil apresente um valor de CQO de  $0,29 \text{ g L}^{-1}$ , que ainda supera o limite regulamentar, está relativamente mais próximo do valor limite em comparação ao efluente água-ruça. Essa proximidade sugere que, com um aumento no tempo de tratamento, seria possível facilitar a degradação da matéria orgânica remanescente, potencialmente reduzindo a carga de CQO a níveis aceitáveis. Em contraste, a água-ruça, tratada com uma carga de CQO significativamente mais elevada, apresenta uma complexidade maior na remoção de

poluentes. Para o AR-2, mesmo com um tratamento prolongado, alcançar os padrões regulamentares não seria tão simples, podendo exigir a implementação de etapas adicionais ou métodos complementares.

O Decreto-Lei também exige que o pH dos efluentes esteja entre 6 e 9, no entanto, tanto nos tratamentos por oxidação química como na combinação com eletrocoagulação, o pH dos efluentes tratados aumentou significativamente, variando entre 12 e 13. Para resolver este problema, a adição de um agente acidificante pode ser utilizada para baixar o pH e adequá-lo aos limites legais, garantindo assim a conformidade com as normas estabelecidas.

Assim, enquanto o efluente têxtil parece ter um caminho mais viável para a conformidade com as normas ambientais através do aumento do tempo de tratamento, o efluente água-ruça representa um desafio maior, podendo necessitar de soluções mais robustas, como o uso de outras tecnologias de tratamento, como pré ou pós-tratamento. A abordagem para cada tipo de efluente deve, portanto, ser adaptada às suas características específicas, garantindo assim a proteção ambiental e a eficácia dos tratamentos realizados.

## Capítulo 5 - Conclusões e Perspetivas de Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo investigar a eficácia de diferentes métodos de tratamento para a remoção da carga orgânica e a diminuição da turbidez em efluentes industriais, águas-ruças e efluentes têxteis, utilizando oxidação química com peróxido de cálcio, eletrocoagulação e a combinação destes dois métodos. Com base nos resultados obtidos, destacam-se as seguintes conclusões:

- Os resultados preliminares deste estudo mostram que o tratamento da água-ruça (AR-1) por oxidação química com peróxido de cálcio tem uma eficácia limitada. A dosagem de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$ , durante 1 hora de tratamento, combinada com 24 horas de sedimentação, foi a mais eficiente em termos de custo-benefício, mas as remoções de CQO e COD foram apenas de 9% e 8%, respetivamente. Por outro lado, a redução da turbidez foi significativa, alcançando os 91%.
- A análise da combinação de eletrocoagulação com oxidação química revelou uma melhoria considerável na eficácia do tratamento, tanto para a água-ruça como para o efluente têxtil. A dosagem de  $\text{CaO}_2$  otimizada foi de novo  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ .
- No caso da água-ruça, a combinação de eletrocoagulação e oxidação química resultou em uma remoção de 47% da CQO e 76% da turbidez. Em comparação, com a eletrocoagulação isolada, obtiveram-se remoções de 30% da CQO e 43% da turbidez. Por sua vez, com a oxidação química aplicada de forma isolada, obteve-se 25% de remoção da CQO e uma significativa redução de 81% na turbidez.
- No caso do efluente têxtil, esta combinação resultou numa remoção de 59% da CQO e 86% da turbidez. Em comparação, com a eletrocoagulação isolada obteve remoções de 33% da CQO e 60% da turbidez, enquanto a oxidação química alcançou 38% de remoção da CQO e 87% da turbidez.
- Os resultados indicaram que, para os dois efluentes analisados, a combinação de eletrocoagulação e oxidação química com  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}_2$  resultou nas maiores percentagens de remoção da CQO e na redução significativa da turbidez. A comparação entre os efluentes revelou que, embora o efluente têxtil tenha alcançado uma percentagem de remoção superior, a quantidade total de CQO removida da água-ruça foi consideravelmente maior. Isso destaca a eficácia dessa metodologia, bem como a necessidade de otimizações e abordagens de tratamento específicas para cada tipo de efluente.

- O facto de os valores de CQO após os tratamentos permanecerem acima dos limites legais ressalta a necessidade de prolongar o tempo de tratamento ou implementar medidas adicionais para garantir a conformidade com as normas ambientais.

Como propostas para trabalhos futuros, sugere-se:

- A realização de estudos voltados para a otimização de outros parâmetros operacionais, como duração do tratamento, pH e potencial aplicado, entre outros, a fim de maximizar a eficiência dos processos de tratamento.
- A análise da biodegradabilidade e toxicidade dos efluentes tratados é essencial para garantir que sejam seguros para reutilização ou descarte.
- Considerar a aplicação de pós-tratamentos de afinação, utilizando métodos mais avançados, como a oxidação anódica, para aumentar a remoção de contaminantes.
- Avaliar a viabilidade da reutilização dos subprodutos gerados durante o tratamento, promovendo uma abordagem mais sustentável e económica, contribuindo assim para a proteção ambiental.

## Referências Bibliográficas

- Abu-Dalo, M., Abdelnabi, J., Al-Rawashdeh, N. A. F., Albiss, B., & Al Bawab, A. (2022). Coupling coagulation-flocculation to volcanic tuff-magnetite nanoparticles adsorption for olive mill wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100626.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100626>
- Afonso, A. (2017). *Desenvolvimento de processos físico-químicos de precipitação e oxidação para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite*. Instituto Politécnico de Beja.
- Afonso, A., Regato, M., Patanita, M., Luz, S., Carvalho, M. J., Fernandes, A., Lopes, A., Almeida, A., Costa, I., & Carvalho, F. (2023). Reuse of Pretreated Agro-Industrial Wastewaters for Hydroponic Production of Lettuce. *Water*, 15(10), 1856.  
<https://doi.org/10.3390/w15101856>
- Aires, C. M. G. L. S. (2007). *Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extracção de azeite em solos agrícolas*. [Universidade Técnica de Lisboa]. <https://www.repository.utl.pt/handle/10400.5/1160>
- Aldalbahi, A., El-Naggar, M., El-Newehy, M., Rahaman, M., Hatshan, M., & Khattab, T. (2021). Effects of Technical Textiles and Synthetic Nanofibers on Environmental Pollution. *Polymers*, 13(1), 155. <https://doi.org/10.3390/polym13010155>
- Almeida, P. N. (2011). *Manual de Produção + Limpa da Indústria Têxtil*.  
[http://www.pofc.qren.pt/ResourcesUser/2013/Publicacoes/BenchMark\\_AE\\_Manual\\_ProducaoMaisLimpa\\_Textil1.pdf](http://www.pofc.qren.pt/ResourcesUser/2013/Publicacoes/BenchMark_AE_Manual_ProducaoMaisLimpa_Textil1.pdf)
- Amerhaider, N., Md. Jamil, S. N. A., Choong, T. S. Y., Mat Azmi, I. D., Abdul Romli, N. A., Abdullah, L. C., Chiang, P.-C., & Li, F. (2023). Synthesis of Calcium Peroxide Nanoparticles with Starch as a Stabilizer for the Degradation of Organic Dye in an Aqueous Solution. *Polymers*, 15(5), 1327. <https://doi.org/10.3390/polym15051327>
- Ammar, S., Oturan, M. A., Labiadh, L., Guersalli, A., Abdelhedi, R., Oturan, N., & Brillas, E. (2015). Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst. *Water Research*, 74, 77–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.006>

- Ammar, S., Zribi, A., Mansour, A. Ben, Ayadi, M., Abdelhedi, R., & Bouaziz, M. (2014). Effect of Processing Systems on the Quality and Stability of Chemlali Olive Oils. *Journal of Oleo Science*, 63(4), 311–323. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13180>
- ATP. (2019). *Directorio Fashion From Portugal 4.0*.
- Australia Olive Oil Association. (2014). *Olive Oil Production | Olive Oil Australia*. <https://oliveoilaustralia.com/tree-to-table/olive-oil-production/>
- Azanaw, A., Birlie, B., Teshome, B., & Jemberie, M. (2022). Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100230. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230>
- Azzam, M. O. J., Al-Malah, K. I., & Abu-Lail, N. I. (2004). Dynamic Post-treatment Response of Olive Mill Effluent Wastewater Using Activated Carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(1), 269–280. <https://doi.org/10.1081/ESE-120027383>
- Balci, B., Elcin Erkurt, F., Budak, F., Zaimoglu, Z., Basibuyuk, M., & Kivanc Yesiltas, H. (2022). Degradation of a basic textile dye by inactivated calcium peroxide. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 258, 111–122. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28419>
- Behera, M., Nayak, J., Banerjee, S., Chakraborty, S., & Tripathy, S. K. (2021). A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>
- Benaddi, R., Osmane, A., Zidan, K., El Harfi, K., & Ouazzani, N. (2023). A review on Processes for olive mill waste water treatment. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 24(7), 196–207. <https://doi.org/10.12912/27197050/169876>
- Brás, M. M. (2003). *Biodegradação anaeróbia de corantes azo com culturas mistas e metanogénicas*. Universidade da Beira Interior.
- Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P., & Zanoni, M. V. B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent

- bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 694–699.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>
- Chaâri, L., Alsaiari, N. S., Amari, A., Ben Rebah, F., Kallel, M., & Mechichi, T. (2022). Soil Responses to High Olive Mill Wastewater Spreading. *Agronomy*, 12(4), 972.  
<https://doi.org/10.3390/agronomy12040972>
- Chen, F., Zhang, Y.-S., Bai, C.-W., Huang, X.-T., Sun, Y.-J., & Chen, X.-J. (2024). Ozone meets peroxides: A symphony of hybrid techniques in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 483, 149129.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149129>
- Cheunbarn, T., Cheunbarn, S., & Khumjai, T. (2008). Prospects of Bacterial Granule for Treatment of Real Textile Industrial Wastewater. *Internacional Journal of Agriculture & Biology*, 689–692. <http://www.fspublishers.org>
- Clodoveo, M. L. (2012). Malaxation: Influence on virgin olive oil quality. Past, present and future – An overview. *Trends in Food Science & Technology*, 25(1), 13–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.11.004>
- Comissão Europeia. (sem data). *Ecosistema Têxtil – Indústrias têxteis, vestuário, couro e calçados*. Obtido 21 de Agosto de 2024, de [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/textiles-ecosystem\\_en?prefLang=pt](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/textiles-ecosystem_en?prefLang=pt)
- Comissão Europeia. (2020). *Azeite - Comissão Europeia*.  
[https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/olive-oil\\_pt](https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/olive-oil_pt)
- Copaciu, F., Opreș, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles, Carotenoids and Physiology in Wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(3), 1478. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>
- Dahdouh, A., Khay, I., Le Brech, Y., El Maakoul, A., & Bakhouya, M. (2023). Olive oil industry: a review of waste stream composition, environmental impacts, and energy valorization paths. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(16), 45473–45497. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25867-z>

- Darvishi, R., Jorfi, S., Alavi, S., Astereki, P., & Momeni, F. (2020). Electrocoagulation of textile wastewater in the presence of electro-synthesized magnetite nanoparticles: simultaneous peroxi- and ultrasonic-electrocoagulation. *Separation Science and Technology*, 55(5), 945–954. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1574827>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48(10), 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Domingues, E., Gomes, J., Quina, M., Quinta-Ferreira, R., & Martins, R. (2018). Detoxification of Olive Mill Wastewaters by Fenton's Process. *Catalysts*, 8(12), 662. <https://doi.org/10.3390/catal8120662>
- Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., Banerjee, D., Ganguly, A., Nanda, S., & Rajak, P. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>
- Eddaoukhi, A., Berradi, M., El Rhayam, Y., Rissouli, L., Grou, M., El Yacoubi, A., Bouraada, K., Zerrouk, M. H., El Bachiri, A., & Nassali, H. (2024). Characterizing and optimizing adsorption for olive mill wastewater processing in Loukkos, Morocco. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(1), 25. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-12179-5>
- El-Emam, D. A. (2023). Olive Mill Wastewater: Treatment and Valorization. *Em Wastewater from Olive Oil Production* (pp. 27–59). Springer Water . [https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1_2)
- 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>
- Ergüder, T. H., Güven, E., & Demirer, G. N. (2000). Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, 36(3), 243–248. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00205-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00205-3)
- Erkurt, F. E., & Mert, A. (2023). Eco-friendly oxidation of a reactive textile dye by CaO<sub>2</sub>: effects of specific independent parameters. *Environmental Technology*, 44(21), 3294–3315. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2229943>

- Erraib, F., & El Ass, K. (2021). Optimizing the removal of COD and Phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation using experimental design. *Moroccan Journal of Chemistry*, 9(1), 85–89.  
<http://revues.imist.ma/?journal=morjchem&page=login>
- 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>
- Favaro, S., Miranda, C., Lima, K., Shinzato, N., Iago, L., Gambetta, R., & Rodrigues, D. (2022). *Princípios da extração sem solvente e tecnologias potenciais para obtenção de óleos vegetais*. [www.embrapa.br/fale](http://www.embrapa.br/fale)
- Ferraz, M. (2012). *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite* [Universidade Nova de Lisboa].  
<https://core.ac.uk/download/pdf/303718158.pdf>
- Fleyfel, L. M., Leitner, N. K. V., Deborde, M., Matta, J., & El Najjar, N. H. (2022). Olive oil liquid wastes—Characteristics and treatments: A literature review. *Process Safety and Environmental Protection*, 168, 1031–1048.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.035>
- Flores, N., Brillas, E., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Garrido, J. A., & Sirés, I. (2018). Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 58–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.059>
- Frankel, E., Bakhouch, A., Lozano-Sánchez, J., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2013). Literature Review on Production Process To Obtain Extra Virgin Olive Oil Enriched in Bioactive Compounds. Potential Use of Byproducts as Alternative Sources of Polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(22), 5179–5188. <https://doi.org/10.1021/jf400806z>
- Ganzenko, O., Huguenot, D., van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater

- treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8493–8524. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2770-6>
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Ghaly, A., & Ananthashankar, R. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Giovachino, L., Sestili, S., & Vincenzo, D. (2002). Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9–10), 587–601. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M)
- González-González, A., & Cuadros, F. (2015). Effect of aerobic pretreatment on anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMWW): An ecoefficient treatment. *Food and Bioproducts Processing*, 95, 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.10.005>
- Halalsheh, M., Kassab, G., & Shatanawi, K. (2021). Impact of legislation on olive mill wastewater management: Jordan as a case study. *Water Policy*, 23(2). <https://doi.org/10.2166/wp.2021.171>
- Hande GURSOY-HAKSEVENLER, B., & ARSLAN-ALATON, I. (2014). Treatment of olive mill wastewater by chemical processes: effect of acid cracking pretreatment. *Water Science and Technology*, 69(7), 1453–1461. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.042>
- Hassan, M. M., & Carr, C. M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>
- Hassen, W., Hassen, B., Werhani, R., Hidri, Y., Jedidi, N., & Hassen, A. (2023). Processes of Valorization and Management of Olive By-Products: The Pomace and Olive Mill Wastewater. In *Wastewater from Olive Oil Production* (pp. 1–25). Springer Water. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1_1)

- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, *182*, 351–366.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., & Karpuzcu, M. (2004). Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, *36*(1), 23–31. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00148-5)
- Islam, M. T., Al Mamun, Md. A., Halim, A. F. M. F., Peila, R., & Sanchez Ramirez, D. O. (2024). Current trends in textile wastewater treatment—bibliometric review. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(13), 19166–19184.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-024-32454-3>
- Issa, A., El Riachy, M., Bou-Mitri, C., Doumit, J., Skaff, W., & Karam, L. (2023). Influence of geographical origin, harvesting time and processing system on the characteristics of olive-mill wastewater: A step toward reducing the environmental impact of the olive oil sector. *Environmental Technology & Innovation*, *32*, 103365.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103365>
- Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Em Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 7, Número 1, pp. 1–26). <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>
- Karahan Özgün, Ö., Pala Özkök, İ., Kutay, C., & Orhon, D. (2016). Characteristics and biodegradability of olive mill wastewaters. *Environmental Technology*, *37*(10), 1240–1248. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1110204>
- Khan, S., & Malik, A. (2018). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(5), 4446–4458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0783-7>
- Khan, W., Ahmed, S., Dhoble, Y., & Madhav, S. (2023). A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. *Journal of the Indian Chemical Society*, *100*(1), 100829.  
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100829>

- Khatib, A., Aqra, F., Yaghi, N., Subuh, Y., Hayeek, B., Musa, M., Basheer, S., & Sabbah, I. (2009). Reducing the Environmental Impact of Olive Mill Wastewater. *American Journal of Environmental Sciences*, 5(1), 1–6. <https://doi.org/10.3844/ajes.2009.1.6>
- Khdair, A. I., Abu-Rumman, G., & Khdair, S. I. (2019). Pollution estimation from olive mills wastewater in Jordan. *Heliyon*, 5(8), 02386. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02386>
- Klepacz-Smółka, A., Sójka-Ledakowicz, J., Paździor, K., & Ledakowicz, S. (2010). Application of anoxic fixed film and aerobic CSTR bioreactor in treatment of nanofiltration concentrate of real textile wastewater. *Chemical Papers*, 64(2), 230–236. <https://doi.org/10.2478/s11696-009-0115-6>
- Koutsos, T. M., Chatzistathis, T., & Balampekou, E. I. (2018). A new framework proposal, towards a common EU agricultural policy, with the best sustainable practices for the re-use of olive mill wastewater. *Science of The Total Environment*, 622–623, 942–953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.073>
- Kozak, J., & Włodarczyk-Makula, M. (2018). Photo-oxidation of PAHs with calcium peroxide as a source of the hydroxyl radicals. *E3S Web of Conferences*, 30, 02009. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183002009>
- Kul, S., Boncukcuoğlu, R., Ekmekyapar Torun, F., Reçber, Z., Sözüdoğru, O., & Aladağ, E. (2022). Investigation of the Treatment of Olive Mill Wastewater by Electrooxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(10), 421. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05894-1>
- 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>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lu, S., Zhang, X., & Xue, Y. (2017). Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 337, 163–177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.064>

- Lu, X. G., Lin, P., & Jie, Q. W. (2014). Study of Pretreatment of Textile Wastewater Using CaO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Advanced Fenton-Like Oxidation Technology. *Applied Mechanics and Materials*, 675–677, 568–573.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.568>
- Mahmoud, M., Janssen, M., Haboub, N., Nassour, A., & Lennartz, B. (2010). The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil and Tillage Research*, 107(1), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.01.002>
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in Public Health*, 8. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
- Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents. *Environment International*, 31(2), 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.005>
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2011). Comparison of Advanced Oxidation Processes (AOPs) based on O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the Remediation of Real Wastewaters. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14(2). <https://doi.org/10.1515/jaots-2011-0214>
- Martins, R. C., Rossi, A. F., & Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 716–721.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.098>
- Meftah, O., Guergueb, Z., Braham, M., Sayadi, S., & Mekki, A. (2019). Long term effects of olive mill wastewaters application on soil properties and phenolic compounds migration under arid climate. *Agricultural Water Management*, 212, 119–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.07.029>
- Michael, I., Panagi, A., Ioannou, L. A., Frontistis, Z., & Fatta-Kassinou, D. (2014). Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Research*, 60, 28–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.032>
- Ministério do Ambiente. (1998). *Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto*.  
<https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/236-1998-430457>

- Moazeni, K., Mirzaei, M., Baghdadi, M., & Torabian, A. (2023). Sequential Treatment of Textile Industry Wastewater Using Electrocoagulation and Photo electro-Fenton Processes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 413. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06406-5>
- Moura, L. (2023). *Utilização do peróxido de cálcio para o pré-tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite*.
- Nawab, Y., & Shaker, K. (2023). *Textile Engineering* (Y. Nawab & K. Shaker, Eds.; 2nd ed.). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110799415>
- Nogueira, R., Oliveira, M., & Paterlini, W. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66(1), 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>
- Ochando-Pulido, J. M., Pimentel-Moral, S., Verardo, V., & Martinez-Ferez, A. (2017). A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 179, 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.004>
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(9), 1475–1485. <https://doi.org/10.1002/jctb.1553>
- Parlamento Europeu. (2020). *O impacto da produção têxtil e dos resíduos no ambiente (infografia)*. <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographics>
- Periyasamy, A. P. (2024a). Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(2), 495. <https://doi.org/10.3390/su16020495>
- Periyasamy, A. P. (2024b). Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(2), 495. <https://doi.org/10.3390/su16020495>
- Pinto, C. V. M. G. (2023). *Tratamento de efluentes têxteis, por processos eletroquímicos, para a reutilização em processos de tingimento*. Universidade da Beira Interior.

- Prazeres, A. R., Fernandes, F., Madeira, L., Luz, S., Albuquerque, A., Simões, R., Beltrán, F., Jerónimo, E., & Rivas, J. (2019). Treatment of slaughterhouse wastewater by acid precipitation ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HNO}_3$ ) and oxidation ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{CaO}_2$ ). *Journal of Environmental Management*, 250, 109558. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109558>
- Presidência do Conselho de Ministros. (2019). *Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto*. <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/119-2019-124097549>
- Procházková, M., Touš, M., Horňák, D., Miklas, V., Vondra, M., & Máša, V. (2023). Industrial wastewater in the context of European Union water reuse legislation and goals. *Journal of Cleaner Production*, 426, 139037. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139037>
- Ramos, M. D. N., Santana, C. S., Velloso, C. C. V., da Silva, A. H. M., Magalhães, F., & Aguiar, A. (2021). A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 155, 366–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.029>
- Ribeiro, M. C. M., Starling, M. C. V. M., Leão, M. M. D., & de Amorim, C. C. (2017). Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6165–6175. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6921-9>
- Roa-Morales, G., Campos-Medina, E., Aguilera-Cotero, J., Bilyeu, B., & Barrera-Díaz, C. (2007). Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing. *Separation and Purification Technology*, 54(1), 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.08.025>
- Roth, J., Zerger, B., De Geeter, D., Gómez Benavides, J., & Roudier, S. (2023). *Best available techniques (BAT) reference document for the Textiles Industry* (Número KJ-NA-31-392-EN-N (online)). Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2760/355887> (online)
- Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>
- Sebastian, S. L., Kalivel, P., Subbiah, K., Murphy, M. S. A., David, J. J., & Palanichamy, J. (2024). Assessing titanium vs. aluminium electrodes for wastewater remediation in

- the small-scale industries (SSI) textile sector. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 21, 100950.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100950>
- Sen, S., Prajapati, A. K., Bannatwala, A., & Pal, D. (2019). Electrocoagulation treatment of industrial wastewater including textile dyeing effluent – a review. *Desalination and Water Treatment*, 161, 21–34. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24302>
- Shabir, S., Ilyas, N., Saeed, M., Bibi, F., Sayyed, R. Z., & Almalki, W. H. (2023). Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. *Environmental Research*, 216, 114399. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114399>
- Shahawy, A. El, Ahmed, I. A., Nasr, M., Ragab, A. H., Al-Mhyawi, S. R., & Elamin, K. M. A. (2021). Organic Pollutants Removal from Olive Mill Wastewater Using Electrocoagulation Process via Central Composite Design (CCD). *Water*, 13(24), 3522. <https://doi.org/10.3390/w13243522>
- Singh, Z., & Chadha, P. (2016). Textile industry and occupational cancer. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 11(1), 39. <https://doi.org/10.1186/s12995-016-0128-3>
- Solomakou, N., & Goula, A. M. (2021). Treatment of olive mill wastewater by adsorption of phenolic compounds. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(3), 839–863. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09585-x>
- Soto, D. M. C. P. (2018). *Caracterização ambiental do setor têxtil em Portugal*. Universidade de Aveiro.
- Souilem, S., El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A., Sayadi, S., & Galanakis, C. M. (2017). Olive oil production sector: environmental effects and sustainability challenges. Em *Olive Mill Waste* (pp. 1–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00001-7>
- Stefan, D. S., Bosomoiu, M., & Stefan, M. (2022). Methods for Natural and Synthetic Polymers Recovery from Textile Waste. *Polymers*, 14(19), 3939. <https://doi.org/10.3390/polym14193939>
- Syam, D., Anantha, T. S., Nidheesh, P. V., & Suresh Kumar, M. (2020). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process. *Separation Science and Technology*, 55(17), 3195–3227. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1671866>

- Tahreen, A., Jami, M. S., & Ali, F. (2020). Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101440. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101440>
- Tamimi, N. (2016). *Effects of seasonal olive mill wastewater application on soil: field experiment in Bait Reema village, Palestine*. Universität Koblenz, Universitätsbibliothek.
- Tang, S., Wang, Z., Yuan, D., Zhang, C., Rao, Y., Wang, Z., & Yin, K. (2020). Ferrous ion-tartaric acid chelation promoted calcium peroxide fenton-like reactions for simulated organic wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 268, 122253. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122253>
- Telke, A. A., Joshi, S. M., Jadhav, S. U., Tamboli, D. P., & Govindwar, S. P. (2010). Decolorization and detoxification of Congo red and textile industry effluent by an isolated bacterium *Pseudomonas* sp. SU-EBT. *Biodegradation*, 21(2), 283–296. <https://doi.org/10.1007/s10532-009-9300-0>
- Tezcan, Ü., Uğur, S., Koparal, A. S., & Bakır Ögütveren, Ü. (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.029>
- Torreillas, C., & Martínez, C. (2022). Patterns of specialisation by country and sector in olive applications. *Technology in Society*, 70, 102003. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2022.102003>
- Tsagaraki, E., Lazarides, H. N., & Petrotos, K. B. (2007). Olive Mill Wastewater Treatment. *Em Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry* (pp. 133–157). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-35766-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-0-387-35766-9_8)
- Tsioulpas, A., Dimou, D., Iconomou, D., & Aggelis, G. (2002). Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp. in respect to their phenol oxidase (laccase) activity. *Bioresource Technology*, 84(3), 251–257. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00043-3)
- União Europeia. (2000). *Diretiva 2000/60/CE*. 2000. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A02000L0060-20141120>
- União Europeia. (2020). *Regulamento (UE) 2020/741*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32020R0741>

- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
- Wang, H., Zhao, Y., Li, T., Chen, Z., Wang, Y., & Qin, C. (2016). Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, 303, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.123>
- Xu, Q., Huang, Q.-S., Wei, W., Sun, J., Dai, X., & Ni, B.-J. (2020). Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide. *Water Research*, 187, 116440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116440>
- Yazici Guvenc, S., & Tunc, S. (2023). Alternative treatment of olive mill wastewater by combined sulfate radical-based advanced electrocoagulation processes. *Water Environment Research*, 95(12). <https://doi.org/10.1002/wer.10951>
- Zhai, J., & Jiang, C. H. (2014). Synthesis of Calcium Peroxide Microparticles and its Application in Glyphosate Wastewater Pretreatment. *Advanced Materials Research*, 881–883, 1139–1143. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1139>

