



M 2021

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE BRUTO DA EPTARI E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO PARA DESCARGA

JOANA MARGARIDA MONTEIRO SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Caracterização química do efluente bruto da EPTARI e otimização do processo de tratamento para descarga

Dissertação de Mestrado

de

Joana Margarida Monteiro Silva

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

IKEA Industry

IKEA Industry Pacos de Ferreira



Orientador na FEUP: Prof. Dr. Adrián Manuel Tavares da Silva

Coordenador na IKEA Industry: Eng. Jorge Mano



julho de 2021

Agradecimentos

Aos meus pais, por todo o apoio incondicional ao longo de todo o meu percurso. À minha irmã, pelo exemplo que é para mim, pela motivação e por me encorajar em tudo.

Ao meu namorado, por aturar todas as minhas crises, pela paciência e pelo apoio desmedido.

À minha família pelos princípios que me transmitiram e me tornaram na pessoa que sou hoje. Espero ser motivo de orgulho e corresponder às expectativas.

Ao professor Doutor Adrián Silva, pela disponibilidade, simpatia e orientação prestada.

À Engenheira Liliana Pereira pelo apoio na realização das experiências.

À Doutora Marta Barbosa, pelo apoio a nível teórico em certas partes e pela amizade.

Ao meu orientador de estágio na Ikea Industry, Jorge Mano, pelo voto de confiança para que integrasse a sua equipa e pelo contributo no meu crescimento profissional.

À Catarina e ao Bruno, pelo companheirismo ao longo desta etapa. São excelentes profissionais e estiveram sempre presentes nos momentos mais difíceis. Gostaria também de expressar a minha gratidão à restante equipa da empresa que me acolheu sempre muito bem.

A todos os meus amigos, por todo o apoio e carinho demonstrados. Sempre souberam reconfortar-me, dar a palavra certa no momento certo. Obrigada por me acompanharem neste percurso.

Resumo

A presente dissertação realizou-se no âmbito do estágio curricular do curso de Mestrado Integrado de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), e foi executada na IKEA Industry - Paços de Ferreira - em colaboração com a FEUP.

Quando as águas residuais apresentam uma elevada carência química (CQO) e bioquímica (CBO) de oxigénio, estas águas têm de ser tratadas adequadamente para evitar efeitos adversos nas características físicas, químicas e biológicas do ambiente. Em particular, compostos não-biodegradáveis têm consequências nefastas no meio ambiente. Assim, há uma preocupação crescente em relação ao tratamento das águas residuais.

A indústria do mobiliário dispõe de uma grande quantidade de colas (resíduo não-biodegradável). Na IKEA é usado o acetato de polivinil (PVAc). O efluente resultante desta atividade é caracterizado por valores elevados de CQO, e posto isto, é necessário um processo de pré-tratamento antes de encaminhar estes resíduos químicos para a rede de esgotos.

O efluente gerado pelo processo de produção do PVAc foi caracterizado qualitativamente, analisando-se eventuais opções de tratamento para que este efluente apresente valores abaixo dos máximos admissíveis por lei para descarga nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais de Paços de Ferreira.

Verificou-se que um tratamento de coagulação/floculação não era suficiente para que os parâmetros analisados estivessem em conformidade com os valores admissíveis para descarga, nomeadamente a CQO, a qual tem um limite de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , sendo que o valor obtido por este processo de tratamento foi de aproximadamente $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Neste contexto, foi realizado um estudo para se adicionar um processo de oxidação avançada com reagente Fenton, após o processo de coagulação/floculação utilizado, obtendo-se um valor de CQO de $928 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

Assim, nas condições estudadas, considera-se viável a aplicação deste novo processo para a descarga do efluente nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais.

Palavras-Chave:

PVAc; Efluente Industrial, Processos Físico-Químicos; CQO.

Abstract

The present dissertation was performed in the scope of the curricular internship of the course of Integrated Master of Chemical Engineering of the Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), and it was executed at IKEA Industry - Paços de Ferreira - in collaboration with FEUP.

Waste waters presenting high chemical (COD) and biochemical (BOD) oxygen demands have to be treated properly since they have adverse effects on the physical, chemical and biological characteristics of the environment. In particular, non-biodegradable compounds cause harmful consequences to the environment. Thus, there is also a growing concern regarding the treatment of waste waters.

The furniture industry uses a large amount of adhesives (non-biodegradable waste) in their processes. At IKEA, polyvinyl acetate (PVAc) is used. The effluent resulting from this activity is characterized by high values of COD and, therefore, a pre-treatment process is necessary before discharging these chemical wastes to the sewage system.

The effluent generated by the PVAc production process was characterised qualitatively, analysing possible treatment options so that it would be below the maximum permissible values by law for discharge into the in the Drainage and Wastewater Treatment Systems of Paços de Ferreira. It was found that a coagulation/flocculation treatment process was not enough for achieving the values to be in accordance with the admissible requirements for discharge, namely the COD, which has a limit of $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$, whereas the value obtained by the treatment process was approximately $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Therefore, a study was carried out to add an advanced oxidation process with Fenton reagent after the coagulation/flocculation step, obtaining a COD value of $928 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

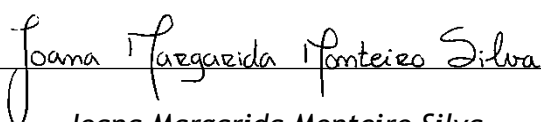
Thus, the application of this new process was considered viable in the conditions studied, for its discharge into the sewer system.

Keywords:

PVAc; Industrial Wastewater, Physico-Chemical Processes; COD.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.


Joana Margarida Monteiro Silva

05 de julho de 2021

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento do tema e objetivo do trabalho	1
1.2	Apresentação da empresa	1
1.3	Organização da Dissertação	2
1.4	Contribuições do autor	3
2	Estado da Arte	5
2.1	Necessidade do Controlo de Descargas	5
2.2	Legislação Europeia e Nacional	5
2.3	Condições específicas de descarga	7
2.4	Definição de PVAc	9
2.5	Para que é utilizado o PVAc	10
2.6	Tratamento do Efluente	11
2.7	Processo Biológico	11
2.8	Processo Físico-Químico	12
2.8.1	Processo de coagulação/floculação.....	12
2.8.2	Processo de eletrocoagulação e eletroflutuação	13
2.9	Processo avançado de oxidação: degradação de compostos orgânicos pelo reagente (ou processo) de Fenton	14
3	Descrição do Processo da IKEA Industry.....	19
3.1	Funcionamento da EPTARI	19
3.2	Esquema do Processo.....	21
4	Caracterização do efluente industrial.....	23
4.1	Métodos	24
4.2	Análise e discussão dos resultados	28
5	Otimização do processo de tratamento.....	33
5.1	Métodos	33
5.2	Análise de Resultados	33

5.2.1	DoE (<i>Design of Experiments</i>).....	38
5.2.2	Análise Económica do processo avançado de oxidação	43
5.3	Análise Económica Final	43
6	Conclusão.....	45
7	Avaliação do trabalho realizado.....	46
7.1	Objetivos realizados.....	46
7.2	Propostas de trabalho futuras.....	46
7.3	Apreciação final.....	47
8	Bibliografia	48
9	Apêndice.....	51

Lista de Figuras

Figura 1 - IKEA Industry - Paços de Ferreira.	2
Figura 2 - Formação do PVAc e seus polímeros.....	10
Figura 3 - Consumo Mundial de PVAc	11
Figura 4 - Processo de coagulação/floculação	13
Figura 5 - Esquema simplificado do tratamento do efluente bruto	21
Figura 6 - Curva de calibração de CQO	25
Figura 7 - Curva de calibração - Ácido Gálico para determinação de fenóis totais	28
Figura 8 - Gráfico com os valores de pH obtidos e os valores limites	28
Figura 9 - Gráfico dos valores de CQO obtidos e o valor limite	29
Figura 10 - Gráfico dos valores de CBO obtidos e o valor limite	29
Figura 11 - Gráfico dos valores de SST obtidos e o valor limite.....	30
Figura 12 - Gráfico dos valores de TOC obtidos	31
Figura 13 - Gráfico dos valores de Fenóis obtidos e o valor limite	31
Figura 14 - Comparação dos valores de CQO obtidos para diferentes coagulantes/floculantes	35
Figura 15 - Análise económica ($\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$) de cada sistema de coagulantes/floculantes	35
Figura 16 - Gráfico do valor de pH obtido e o valor limite	36
Figura 17 - Gráfico do valor de CQO obtido e o valor limite	36
Figura 18 - Gráfico do valor de CBO obtido e o valor limite.....	36
Figura 19 - Gráfico do valor de SST obtido e o valor limite	37
Figura 20 - Gráfico do valor de TOC obtido	37
Figura 21 - Gráfico do valor de fenóis obtido e o valor limite	37
Figura 22 - Gráfico de Dispersão de Resposta (% de Remoção da CQO) versus Valores Previstos	40
Figura 23 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus H_2O_2 (mmol); Fe (mmol)	41
Figura 24 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus H_2O_2 (mmol); Fe (mmol) ...	41

Figura 25 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus Fe (mmol); Tempo (min).....	41
Figura 26 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus Tempo (min); Fe (mmol)...	42
Figura 27 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus H ₂ O ₂ (mmol); Tempo (min).....	42
Figura 28 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus Tempo (min); H ₂ O ₂ (mmol)	42
Figura 30 - Alteração do processo simplificado da EPTARI	44

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores Limites Admissível para a Descarga do Efluente	8
Tabela 2 - Valores de pH obtidos experimentalmente	28
Tabela 3 - Valores de CQO obtidos experimentalmente	29
Tabela 4 - Valores de CBO obtidos experimentalmente	29
Tabela 5 - Valores de SST obtidos experimentalmente	30
Tabela 6 - Valores de TOC obtidos experimentalmente	30
Tabela 7 - Valores de Fenóis obtidos experimentalmente	31
Tabela 8 - Resultados dos coagulantes e floculantes testados	34
Tabela 9 - Valores limites e centrais dos variáveis do processo independentes	39
Tabela 10 - Experiências realizadas para a obtenção do ponto ótimo	39
Tabela 11 - Dados do ponto ótimo	43
Tabela 12 - Análise Económica da Oxidação Química Avançada	43

Notação e Glossário

Índices

$i; j$ Índice ou contador

Lista de Siglas

AdPF	Águas de Paços de Ferreira
AG	Ácido Gálico
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
ARI	Águas Residuais Industriais
BBD	Desenho Experimental de <i>Box-Behnken</i>
BOF	<i>Board On Frame</i>
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias, a 20 °C
CE	Comunidade Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
CQO	Carência Química em Oxigénio
DoE	Desenho de Experiências
DQA	Diretiva Quadro da Água
EC	Eletrocoagulação
EC-EFP	Processo de Eletrocoagulação e Eletrofloculação
EF	Eletroflutuação
EPTARI	Estação de Pré-Tratamento de Águas Residuais Industriais
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos
GAC	Carvão Ativado Granular
IBC's	Recipiente de Capacidade Intermédia
IC	Carbono Inorgânico
NTU	Unidade de Turvação Nefelométrica
PAC	Policloreto de Alumínio
PCIP	Diretiva Prevenção e Controlo Integrado da Poluição
PFF	<i>Pigment Furniture Factory</i>
POA	Processos de Oxidação Avançada
PVA	Álcool de Polivinilo
PVAc	Acetato de Polivinilo
PVB	Butiral de Polivinilo
SST	Sólidos Suspensos Totais
TC	Carbono Total
TOC	Carbono Orgânico Total
UE	União Europeia
VAM	Monómero de Acetato de Vinilo
VMA	Valor Máximo Admissível

1 Introdução

1.1 Enquadramento do tema e objetivo do trabalho

São introduzidos, cada vez mais, compostos não-biodegradáveis no meio ambiente, criando consequências nefastas para o mesmo. Assim, existe uma preocupação crescente em relação ao tratamento das águas residuais, as quais são posteriormente descarregadas nos cursos de água.

Uma vez que certas águas residuais têm alta carência química (CQO) e bioquímica (CBO) de oxigénio, estes fatores contribuem cada vez mais para a poluição ambiental e têm geralmente efeitos adversos nas características físicas, químicas e biológicas do ambiente.

A indústria, como grande produtora deste tipo de resíduos, assume, desta forma, uma grande importância na reciclagem dos mesmos e na proteção do ambiente. O tratamento das águas residuais industriais torna-se assim essencial, de modo a alcançar os padrões ambientais desejados.

A indústria do mobiliário dispõe de uma grande quantidade de colas (resíduo não-biodegradável) que melhoram o processo produtivo e garantem a segurança e idoneidade dos produtos acabados. Os sistemas adesivos para móveis são usados para criar ligações entre tecidos, espumas, madeira, metais e plásticos. Simplificando, quase todas as peças de mobiliário usam colas em algum momento durante o seu processo de fabrico. Na IKEA é usado o acetato de polivinil (PVAc).

Efluentes das indústrias que usam acetato de polivinil (PVAc) apresentam elevados valores de CQO, por conseguinte, estes efluentes são de difícil tratamento por processos convencionais. Assim, é necessário um processo de pré-tratamento antes de transportar estes resíduos químicos para a rede de esgotos. Deste modo a IKEA necessita de tratar previamente o seu efluente antes de efetuar a sua descarga na rede de esgotos municipal.

Dentro deste contexto, esta dissertação tem como objetivos caracterizar o efluente que provém do PVAc, otimizar o processo de tratamento já existente e, caso se justifique, propor processos alternativos.

1.2 Apresentação da empresa

O Grupo IKEA trabalha em quatro grandes áreas, sendo elas: estratégia de alcance e desenvolvimento de produto, produção, fornecimento e retalho. A empresa-mãe do Grupo de Empresas IKEA, INGKA Holding B.V., é propriedade da Stichting INGKA Foundation na Holanda.

A Fundação Stichting INGKA foi criada em 1982 pelo fundador da IKEA, Ingvar Kamprad, para estabelecer uma estrutura de propriedade e uma organização que defendia a independência e adotava uma abordagem de longo prazo. Tem duas finalidades - reinvestir no Grupo IKEA e financiar instituições de caridade através da Stichting IKEA Foundation (*Sobre a IKEA*, 2021).

A IKEA reconhece que o seu negócio tem um grande impacto nas questões sociais e ambientais, em particular nas condições de trabalho dos seus colaboradores, bem como no ambiente, tanto a nível local como global.

Assim, a empresa rege-se pelos seguintes princípios:

- O que é do melhor interesse para o trabalhador?
- O que é melhor para o meio ambiente?

e por meio destes princípios, é possível seguir o caminho para a sustentabilidade (*Mais Sustentável a Cada Dia - IKEA*, 2021).

Na Figura 1 está representada parte das instalações da IKEA Industry em Paços de Ferreira.



Figura 1 - IKEA Industry - Paços de Ferreira.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos distintos, sendo o atual capítulo referente à Introdução, onde é feito um enquadramento da mesma e onde é identificado o seu objetivo. Neste capítulo encontra-se, também, uma breve apresentação da empresa IKEA.

No Capítulo 2, apresenta-se uma pesquisa bibliográfica da legislação relativa à descarga de efluentes industriais. É também neste capítulo que está explicado o que é o PVAc (acetato de polivinilo) e para que este é utilizado. Ainda neste capítulo apresentam-se quais os processos existentes para o tratamento de efluentes que contêm o PVAc.

No Capítulo 3, é realizada uma apresentação da estação de pré-tratamento de águas residuais industriais (EPTARI) existente na IKEA e do processo que esta utiliza para o tratamento do efluente, assim como dos químicos utilizados.

De seguida, no Capítulo 4, apresentam-se os métodos utilizados para a caracterização do efluente em questão e os resultados obtidos.

No Capítulo 5, faz-se uma abordagem à otimização do processo existente na EPTARI, testando diferentes coagulantes e floculantes, e posteriormente foi adicionado um novo processo.

No Capítulo 6, apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado

Por último, no Capítulo 7, apresentam-se os objetivos realizados, propõe-se temáticas para o desenvolvimento de futuros projetos, de maneira a pensar numa forma mais sustentável e realiza-se uma apreciação final desta dissertação.

Esta dissertação é ainda composta por cinco Anexos, sendo eles o Anexo XXII do Decreto-Lei nº 236/98, as propriedades do PVAc, a Checklist da EPTARI, a Análise Económica no processo de coagulação/floculação e por último os cálculos para o processo avançado de oxidação.

1.4 Contributos da autora para o Trabalho

Todos os procedimentos descritos foram realizados pela autora desta dissertação, como são exemplo a realização dos ensaios de coagulação, CQO, CBO e SST. Também a curva de calibração utilizada para determinação de fenóis totais foi realizada pela autora, incluindo a preparação de todas as soluções-padrão, para a determinação da mesma. Para além disso, todas as amostras foram recolhidas em campo pela própria.

2 Estado da Arte

2.1 Necessidade do Controlo de Descargas

As Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) municipais não foram concebidas para remover substâncias com risco significativo presentes nas águas residuais industriais. Os efluentes provenientes das águas residuais industriais causam impactos significativos nos sistemas de drenagem, nas ETAR, sendo assim estes são sujeitos a um pré-tratamento para que nas ETAR não haja geração de lamas com características tóxicas e perigosas que põem em causa a saúde dos trabalhadores e para garantir que os mesmos possam ser eliminados em segurança e de um modo ecologicamente aceitável, para garantir que o equipamento não é danificado, para não existir a inibição dos processos de tratamento, entre outros.

Assim, pelos motivos anteriormente descritos, é imprescindível o desenvolvimento e implementação de uma metodologia assertiva para descarga de águas residuais não domésticas nos coletores municipais.

2.2 Legislação Europeia e Nacional

No final do século XX, a Comunidade Europeia deu os primeiros passos para um controlo maior da poluição, devido à crescente preocupação com o meio ambiente. Assim, nesta época, começaram a ser criadas as primeiras Diretivas Comunitárias. Contudo, e dado que, a maior parte dessas Diretivas encontravam-se descontextualizadas com a atual política de ambiente seguida pela Comunidade Europeia, surgiu a necessidade da criação de novas diretivas.

Deste modo, foram concebidas várias Diretivas que são importantes na legislação de descargas de águas residuais industriais (ARI), destacando-se a Diretiva 91/271/CEE, Diretiva Quadro da Água (DQA) e a Diretiva Prevenção e Controlo Integrado da Poluição (PCIP).

Diretiva 91/271/CEE

A Diretiva 91/271/CEE engloba a recolha, tratamento e descarga de águas residuais referentes a determinados setores de atividade e ao tratamento e descarga de águas residuais urbanas.

Nesta Diretiva aparecem estabelecidas as principais definições de alguns conceitos importantes (Diretiva 91/271/CEE, 1991):

“Águas residuais industriais: todas as águas residuais provenientes de instalações utilizadas para todo o tipo de comércio ou indústria que não sejam de origem doméstica ou de escoamento pluvial.”

“Sistema coletor: o sistema de condutas de recolha e condução das águas residuais urbanas.”

“Tratamento primário: o tratamento das águas residuais urbanas por um processo físico e/ou químico que envolva a decantação das partículas sólidas em suspensão, ou por outro processo em que o CBO₅ das águas recebidas seja reduzido de, pelo menos, 20 % antes da descarga e o total de partículas sólidas em suspensão das águas recebidas seja reduzido de, pelo menos, 50 %.”

“Tratamento secundário: o tratamento das águas residuais urbanas por um processo que envolve geralmente um tratamento biológico com decantação secundária ou outro processo em que sejam respeitados os requisitos constantes do quadro I do anexo I desta diretiva.”

“Tratamento apropriado: o tratamento de águas residuais urbanas por qualquer processo e/ou sistema de eliminação que, após a descarga, permita que as águas recetoras satisfaçam os objetivos de qualidade que se lhes aplicam e as disposições pertinentes da presente e de demais diretivas comunitárias.”

“Lamas: as lamas residuais, tratadas ou não, provenientes de estações de tratamento de águas residuais urbanas.”

Diretiva 2000/60/CE

A diretiva 2000/60/CE, Diretiva Quadro da Água (DQA), foi definida para determinar o enquadramento para a gestão sustentável da água, estabelecendo um quadro de ação comunitária onde estão incluídos todos os estados-membros da União Europeia. Assim, esta tem como grande objetivo (Diretiva 2000/60/CE, 2014):

“Estabelecer um enquadramento para a proteção das águas de superfície interiores, das águas de transição, das águas costeiras e das águas subterrâneas para que:

- a) evite a continuação da degradação e proteja e melhore o estado dos ecossistemas aquáticos, e também dos ecossistemas terrestres e zonas húmidas diretamente dependentes dos ecossistemas aquáticos, no que respeita às suas necessidades em água;
- b) promova um consumo de água sustentável, baseado numa proteção a longo prazo dos recursos hídricos disponíveis;
- c) vise uma proteção reforçada e um melhoramento do ambiente aquático, nomeadamente através de medidas específicas para a redução gradual das descargas, das emissões e perdas de substâncias prioritárias e da cessação ou eliminação por fases de descargas, emissões e perdas dessas substâncias prioritárias;
- d) assegure a redução gradual da poluição das águas subterrâneas e evite a agravação da sua poluição.”

Diretiva 2008/1/CE

A Diretiva 2008/1/CEE, Prevenção e Controlo Integrado de Poluição (PCIP), tem como principal objetivo a prevenção e controlo integrado da poluição proveniente das atividades constantes do anexo I da mesma, e prevê medidas destinadas a evitar e, quando tal não seja possível, a reduzir as emissões das referidas atividades para o ar, a água e o solo, de modo a alcançar-se um nível elevado de proteção do ambiente considerado no seu todo. Assim, as próprias instalações das respetivas atividades económicas possuem requisitos que devem ser cumpridos, necessários também para o licenciamento das instalações, particularmente (Diretiva 2008/1/CE, 2008):

- Valores-limite de emissão para substâncias poluentes (com exceção de emissões de gases com efeito estufa se o sistema de comércio de licenças de emissão for aplicado);
- Medidas a aplicar para proteção do solo, água ou atmosfera;
- Medidas de gestão dos resíduos e sua monitorização;
- Medidas a aplicar em situações excecionais (fugas, derrames, interrupções, etc.);
- Minimização da poluição a longa distância.

Decreto Lei n.º 236/98

O Decreto-Lei n.º 236/98 entrou em vigor a 1 de agosto de 1998 e revogou o Decreto-Lei n.º 74/90. Neste Decreto-Lei pretende-se elaborar uma perspetiva de proteção da saúde pública, de preservação do ambiente e de gestão integrada dos recursos. Também tem em vista elucidar as competências das várias entidades intervenientes no domínio da qualidade da água, tal como conciliar esta matéria com alterações legislativas que ocorreram com a entrada em vigor do diploma em apreço e que com ele se relacionam.

O principal objetivo deste decreto é estabelecer critérios, normas e objetivos de qualidade com o propósito de proteger o meio aquático e ao mesmo tempo aprimorar a qualidade das águas em função da sua utilidade (Decreto-Lei n.º 236/98, 1998).

2.3 Condições específicas de descarga

Os limites de qualidade admissíveis para a descarga de efluentes industriais, que devem ser verificados imediatamente a montante da ligação à rede pública, nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais de Paços de Ferreira, são indicados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores Limites Admissível para a Descarga do Efluente

Parâmetros	Expressão dos resultados	Valor máximo admissível (VMA)
pH	Escala de Sorensen	5,5 < pH < 9,5
Temperatura	°C	30
Carência Química em Oxigênio (CQO)	mg·L ⁻¹ O ₂	1000
Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO ₅)	mg·L ⁻¹ O ₂	500
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg·L ⁻¹	1000
Detergentes	mg·L ⁻¹	50,0
Cloro Residual Livre	mg·L ⁻¹	0,5
Cloro Residual Total	mg·L ⁻¹	1,0
Arsênio Total	mg·L ⁻¹ As	1,0
Cádmio Total	mg·L ⁻¹ Cd	0,2
Chumbo Total	mg·L ⁻¹ Pb	1,0
Cianetos Totais	mg·L ⁻¹ CN	0,5
Cobre Total	mg·L ⁻¹ Cu	1,0
Crômio Hexavalente	mg·L ⁻¹ Cr(VI)	0,1
Crômio Total	mg·L ⁻¹ Cr	2,0
Mercúrio Total	mg·L ⁻¹ Hg	0,05
Níquel Total	mg·L ⁻¹ Ni	2,0
Prata Total	mg·L ⁻¹ Ag	0,1
Zinco Total	mg·L ⁻¹ Zn	5,0
Metais (Total)	mg·L ⁻¹	10,0
Hidrocarbonetos	mg·L ⁻¹	15,0
Fenóis	mg·L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e Gorduras	mg·L ⁻¹	50,0
Sulfuretos	mg·L ⁻¹ S	5,0

- VMA - Valor máximo admissível para a descarga de efluentes industriais nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais de Paços de Ferreira, a serem verificados à saída da indústria ou Estação de Pré-Tratamento, caso esta exista.
- Os parâmetros são determinados tendo em conformidade com os métodos analíticos de referência do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, anexo XXII, (Apêndice A).

2.4 Definição de PVAc

O acetato de polivinilo (PVAc) é um polímero sintético, termoplástico, insípido e inodoro conhecido desde o início do século XX, assim como os seus polímeros correspondentes, o álcool polivinilo (PVA) e o butiral polivinil (PVB).

Em 1912, o cientista alemão, Dr. Fritz Klatte, conseguiu polimerizar o acetato de vinilo para obter uma resina sólida, assim aconteceu a primeira descrição de um éster vinílico polimérico (Klatte, 1913). Contudo, nessa altura, não foi visto o potencial desses materiais. Além disso, a reação de polimerização enfrentou graves problemas que resultou em produtos com baixa massa molecular e propriedades químicas pouco satisfatórias. Só no ano de 1917 é que Staudinger introduziu os conceitos de polimerização e macromoléculas (Staudinger, 1920).

No entanto, pouco tempo depois, Wacker Chemie desenvolveu métodos para a produção em grande escala do monómero de acetato de vinilo (VAM) e superou também as limitações sintéticas que existiam na produção do PVAc através do VAM (Wacker Chemie, 2021). O PVAc é um polímero sintético e um termoplástico. Assim sendo, este polímero foi considerado adequado para a utilização na indústria para a produção de cola de madeira, tinta, materiais de construção, entre outros.

Nos anos seguintes, foi explorada a química do PVAc. Em 1924, Hermann e Haehnel conseguiram hidrolisar o PVAc e obter como produto o PVA (Herman & Haehnek, 1924). Devido ao monómero de PVA ser muito instável, não é viável o PVA ser sintetizado a partir do mesmo.

A via de síntese para polímeros à base de ésteres vinílicos a partir do etileno é apresentada na Figura 2. O monómero básico para o PVAc e seus polímeros relacionados é o VAM. Como se pode ver na Figura 2, basicamente só são necessários etileno e ar para a produção de PVAc e dos seus produtos análogos poliméricos PVA e PVB (Amann & Minge, 2012).

O VAM pode ser produzido a partir do etileno, que é convertido em ácido acético via acetaldeído por duas etapas sequenciais de oxidação (reações 1 e 2 na Figura 2). O ácido acético é então convertido em VAM por adição de etileno ao ácido acético na fase gasosa utilizando catalisadores heterogéneos normalmente baseados em paládio, cádmio, ouro e suas ligas (reação de vinilação 3 na Figura 2) suportados em sílica (Weissermel & Arpe, 1997) - (Apêndice B).

A polimerização do VAM (reação 4 na Figura 2) pode ser realizada utilizando diferentes tipos de técnicas de polimerização sendo de salientar a polimerização por emulsão, suspensão e solução, que produz dispersões aquosas ou resinas sólidas (Kricheldorf et al., 2005). Dependendo do método de polimerização utilizado, o PVAc apresenta diferentes tipos de massa molecular ou de distribuição da massa molecular e também varia a quantidade de ramificações por reações

laterais. Estas propriedades têm grande importância quando se trata de biodegradação. Por norma, o peso molecular dos sistemas polimerizados por emulsão é muito elevado, enquanto os sistemas polimerizados por suspensão e solução apresentam geralmente massas moleculares relativamente baixas. Para obter PVA, o PVAc é saponizado numa reação análoga de polímero usando hidróxido de sódio metanólico.

O PVA pode ser posteriormente acetalizado (reação 6 na Figura 2) com aldeídos, sendo o mais importante deles, o aldeído butírico, levando ao PVB. No entanto, o PVB desempenha um papel menor, tanto em função do volume total produzido como do número de aplicações.

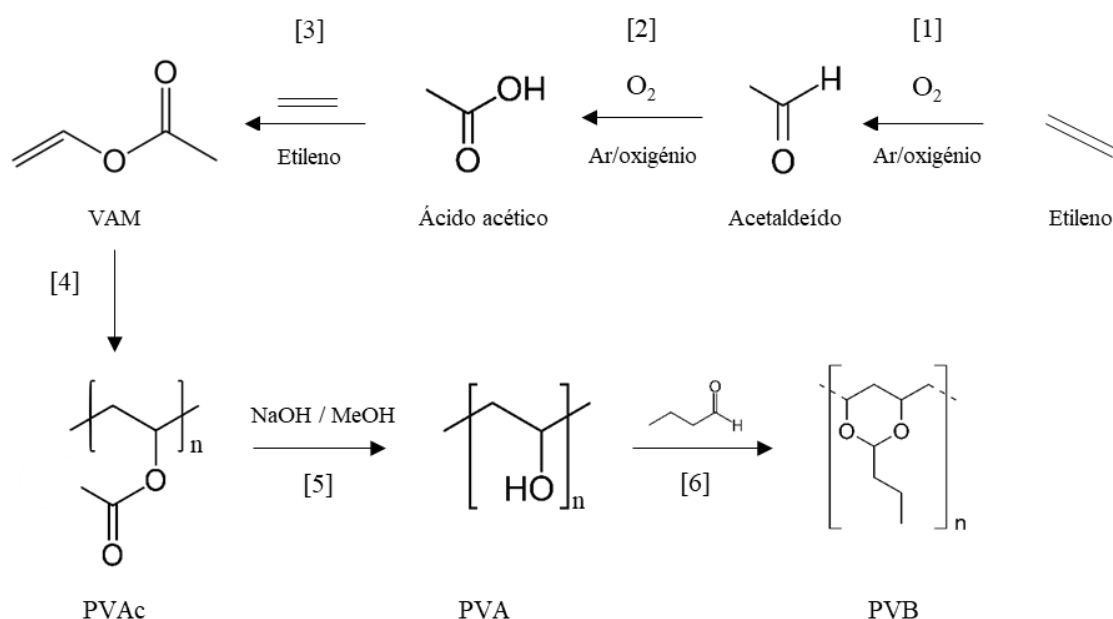


Figura 2 - Formação do PVAc e seus polímeros
(adaptada de "Biodegradability of Poly(vinyl acetate and Related Polymers" de M. Amann and O. Minge, 2012, *Advances in Polymer Science*, pag. 140.)

2.5 Para que é utilizado o PVAc

A utilização mais comum do PVAc é na indústria da construção e dos adesivos. Os aglomerados poliméricos são utilizados como aditivos para melhorar as propriedades de, por exemplo, adesivos para azulejos, argamassas e compostos autonivelantes. As dispersões de PVAc são também utilizadas em muitas outras formulações adesivas. As colas de madeira (cola branca) são frequentemente baseadas em PVAc. É também normalmente utilizado como aglutinante na indústria do papel e como aglutinante em tintas de látex, embora os aglutinantes baseados em acrílicos sejam muito mais comuns na tecnologia das tintas. Quase um terço do PVAc produzido vai para aplicações de aglutinante e adesivo. Uma vez que o PVAc é aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA), também tem várias utilizações na indústria alimentar. O PVAc também pode ser encontrado na maioria das pastilhas elásticas. É um componente importante

na chamada "base da goma", uma mistura de diferentes polímeros que em combinação com açúcar, edulcorantes, sabores, e outros aditivos compõem uma pastilha elástica (*Polyvinyl Acetate - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit, 2020*).

Na figura 2 está representado o consumo mundial de acetato de polivinilo.

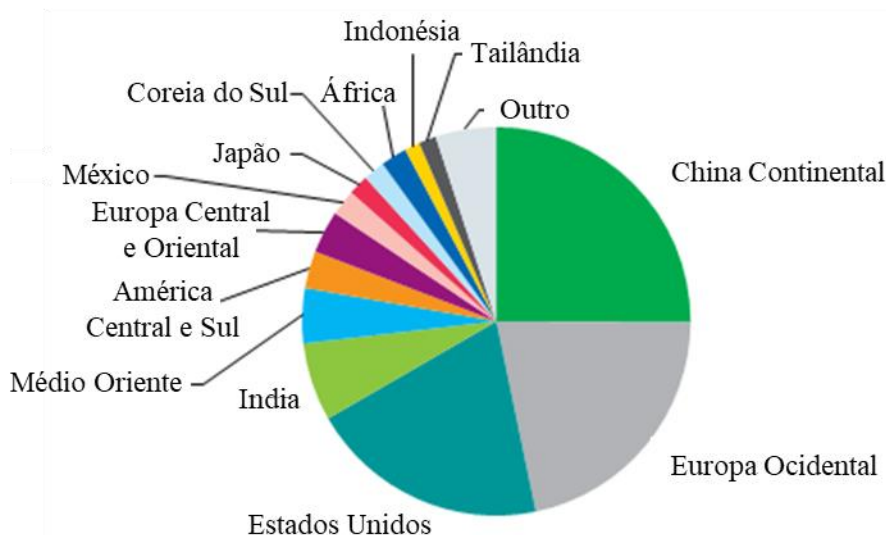


Figura 3 - Consumo Mundial de PVAc
(adaptada IHS Markit, 2020)

2.6 Tratamento do Efluente

Há uma variedade de métodos para tratar efluentes industriais, alguns dos métodos mais utilizados incluem tratamento biológico, precipitação química, adsorção em materiais de carbono, ultrafiltração, e processos avançados de oxidação.

O efluente que resulta do processo produtivo do PVAc tem um elevado teor de carência química de oxigénio (CQO) e sólidos suspensos totais (SST).

Tanto quanto se sabe, foram feitos poucos estudos sobre a remoção de PVAc de águas residuais industriais. Alguns estudos utilizaram a coagulação/floculação, processo combinado de Fenton e de consórcio de fungos, processo de biodegradação, processo de eletro-oxidação, e processo de eletrocoagulação e eletroflutuação (EC-EFP).

2.7 Processo Biológico

O processo biológico consiste em usar microrganismos para remover a matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão e parte da matéria inorgânica. Este pode ocorrer de forma aeróbica (lodo ativado, lagoa aeróbia, filtros biológicos, entre outros) ou anaeróbia (biodigestores, lagoas anaeróbicas, entre outros).

Alguns processos biológicos foram desenvolvidos para encontrar um sistema ecológico para a remoção do PVAc à temperatura ambiente e sem a necessidade da regulação de muitos parâmetros. Foram identificados vários microrganismos para a biodegradação do PVAc. Para se obter a biodegradação completa do PVAc com culturas mistas de estirpes de bactérias, foi relatado que a degradação do mesmo exigia a sinergia de duas estirpes (B. C. Kim et al., 2003). O *Fusarium lini* foi o primeiro microrganismo conhecido capaz de degradar o PVAc, produzindo dióxido de carbono e água. No entanto, devido à complexidade do efluente, a degradação biológica do PVAc necessita de uma aclimação a longo prazo da população microbiana. Em alguns casos, necessita de ser degradado em condições de desnitrificação (Marušincová et al., 2013).

Assim, foi necessário o uso de pré-tratamento químico das águas residuais industriais. Vários estudos avaliaram a eficácia da oxidação química do PVAc, como pré-tratamento, combinada com o tratamento biológico. De facto, a oxidação eficaz do PVAc com ativação de persulfato utilizando Fe^{2+} e ferro com valência zero foi sugerida como uma opção para melhorar a biodegradabilidade de efluentes contendo PVAc (Oh et al., 2009).

Apesar da otimização das condições de tratamento das águas residuais, a composição complexa das águas residuais industriais pode limitar o crescimento dos microrganismos e as suas capacidades de biodegradação. A bioestimulação foi amplamente estudada a fim de melhorar as atividades dos microrganismos. Os nutrientes mais utilizados para aumentar a degradação de poluentes eram o azoto, o fósforo e o extrato de levedura. (Das et al., 2015).

2.8 Processo Físico-Químico

O processo físico-químico é propício para a remoção de matéria orgânica, odor, turvação, cor, ácidos, metais pesados, entre outros, de águas residuais industriais. Este processo elimina parte dos sólidos dissolvidos e sólidos em suspensão através da destabilização coloidal e formação de microflocos. Assim, estas substâncias podem ser eliminadas por sedimentação ou flotação (Haller, 1993).

2.8.1 Processo de coagulação/floculação

O processo de coagulação/floculação, Figura 4, é comum para o tratamento de águas residuais industriais, com o objetivo de remover partículas em suspensão da água. Geralmente, os sólidos em suspensão nas águas residuais possuem carga negativa o que faz com que estes se repelem entre si evitando assim a sua aglomeração.

As águas residuais são tratadas pelo processo de coagulação para a remoção das partículas contaminantes utilizando para isso coagulantes catiónicos, como por exemplo o sulfato ferroso, o cloreto férrico, alumínio, policloreto de alumínio (PAC), cal e polieletrólito (Asilian et al., 2006). Qualquer que seja o coagulante, existe um ponto isoelétrico ótimo, ou seja, um pH para que a coagulação seja máxima (Nemerow, 1977).

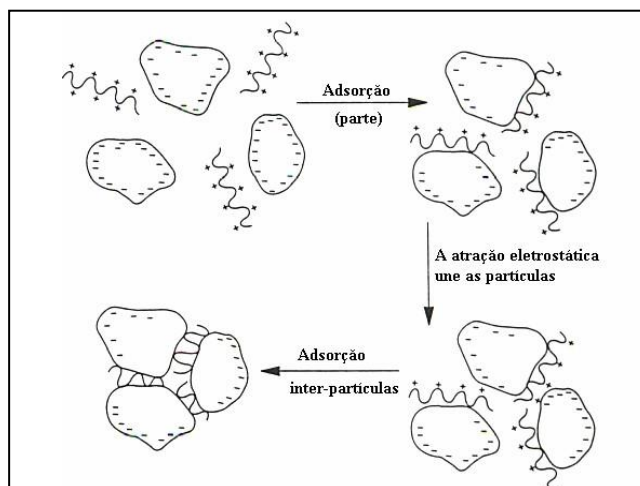


Figura 4 - Processo de coagulação/floculação
(adaptada de "Pollution control in the textile industry - the chemical auxiliary manufacturer's role", P. I. Norman e R. Seddon, 1991, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, pag 217)

A escolha do coagulante é feita com base no tipo de efluente a tratar, o custo do coagulante e a fácil aquisição do mesmo. Para se conseguir determinar a dosagem com elevada precisão, é necessário realizar testes, utilizando equipamentos como o *jar test*, com o efluente em questão.

A separação dos flocos ocorre por sedimentação. Este processo consiste na deposição das partículas através da gravidade. Ou seja, as partículas são mais pesadas que a água o que faz com que as mesmas fiquem depositadas e formem lamas. É um processo simples e não é necessário utilizar eletricidade uma vez que é um processo natural.

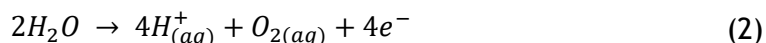
A cor residual na água pode ainda ser melhor removida pelo processo de adsorção utilizando o carvão ativado granular (GAC - *granular activated carbon*) como adsorvente económico (Islam & Guha, 2013).

2.8.2 Processo de eletrocoagulação e eletroflutuação

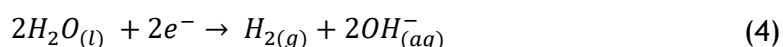
Os principais mecanismos de remoção em processos eletroquímicos incluem a eletrocoagulação (EC), eletroflutuação (EF), eletro-oxidação, e a combinação destes mecanismos. Os reatores utilizados neste processo denominam-se de células de eletrólise. Cada uma destas células é

formada por um multieletródo como ânodo e cátodo, um eletrólito, e um tanque, onde ocorre o processo (Mahvi et al., 2007). Na eletrocoagulação tanto a floculação como a sedimentação não se realizam através da adição de coagulantes químicos no sistema, mas sim através dos elétrodos no reator. O mecanismo de remoção do PVAc pode assim ser através de eletrocoagulação, coagulação, e flutuação usando elétrodos de ferro ou alumínio. Neste processo, os flóculos começam a flutuar e, então, são separados do efluente. Estes processos podem ser utilizados eficazmente devido ao alto desempenho, fácil fabrico e baixos custos, assim como baixo consumo de energia em comparação com os métodos tradicionais. O processo da EC envolve a geração de iões positivos (Al^{3+} ou Fe^{2+}) nos ânodos, na solução de águas residuais, e a produção simultânea de hidrogénio no cátodo (Chen, 2004):

No ânodo:



No cátodo:



Neste mecanismo, M representa o elétrodo pretendido e n é o número de eletrões. Na eletrocoagulação, a coagulação dos iões é produzida *in situ* e o processo de geração inclui estas etapas consecutivas como a dissolução da formação do ânodo dos iões OH , H_2 nas reações catódico-eletrolíticas nas superfícies dos elétrodos - formação de polímeros e monómeros (responsáveis pela desestabilização dos coloides), e remoção dos queloides por sedimentação e flutuação (Chakinala et al., 2008).

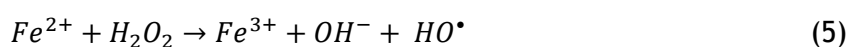
2.9 Processo avançado de oxidação: degradação de compostos orgânicos pelo reagente (ou processo) de Fenton

Dentre as diversas tecnologias de tratamento de efluentes disponíveis, métodos de tratamento químico envolvendo a geração de radicais hidroxilo, conhecidos como processos avançados de oxidação (AOP - *Advanced Oxidation Processes*), têm sido aplicados com sucesso para a redução da CQO de efluentes. Um dos AOP mais amplamente estudados e aplicados é o processo de Fenton que se baseia na geração do radical hidroxilo ($HO^{\bullet}$) a partir do peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que é utilizado como agente oxidante, e iões de ferro (como iões ferrosos - Fe^{2+}) que atuam como catalisador em pH ácido (Bautista et al., 2008).

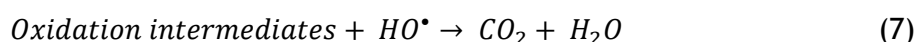
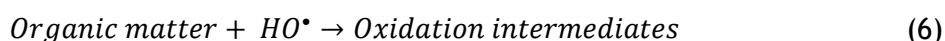
As vantagens do processo de Fenton são, por exemplo, a possível aplicação em condições normais de pressão e temperatura. Além disso, a não seletividade dos radicais hidroxilo assegura que vários tipos de efluentes podem ser tratados por este processo. Além disso, este processo tipicamente requer tempos de reação curtos, e outra vantagem é que utiliza reagentes de fácil manuseio (Rossi, 2014).

Mecanismo de reação e cinética.

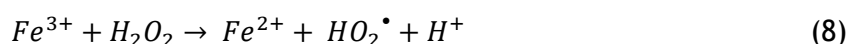
Pesquisas mostram que o processo de Fenton inclui mais de 20 reações químicas, contudo, parece ser geralmente aceite que a reação entre os íons ferrosos e o H_2O_2 produzem radicais hidroxilo com alto poder oxidativo, de acordo com a equação 5 (Zhang et al., 2019).



Esses radicais hidroxilo reagem com os compostos orgânicos presentes em efluente gerando diversos produtos ou intermediários da oxidação (equação 6) e, se a oxidação for completa, a reação pode prosseguir até à formação de dióxido de carbono e água, além de outros sais inorgânicos, conforme descrito na equação 7.



Por outro lado, o Fe^{2+} é regenerado pela reação entre H_2O_2 e Fe^{3+} , conforme descrito na equação 8 ou a partir da reação de Fe^{3+} com radicais orgânicos intermediários. Desta forma, o íon ferroso é restaurado, agindo como catalisador no processo de tratamento.



No entanto, uma série de reações competitivas também podem ocorrer, o que afeta negativamente o processo de oxidação, de modo que os radicais hidroxilo não são consumidos apenas para degradar a matéria orgânica, mas também para produzir outros radicais, com menor poder oxidativo (equação 9), ou mesmo outras espécies (Zhang et al., 2019).



Fatores que afetam a reação / desempenho do processo.

A eficiência da reação de Fenton depende de alguns fatores como a temperatura, o pH, as concentrações de peróxido de hidrogénio e ferro e o tempo de reação (Bautista et al., 2008).

- Temperatura:

A temperatura é um fator importante no processo de Fenton, uma vez que com o aumento da temperatura de operação também aumenta a velocidade de reação entre o peróxido de hidrogénio e os íons ferrosos e, conseqüentemente, a formação do radical hidroxilo também

aumenta. Porém, simultaneamente, esse aumento de temperatura também provoca a decomposição ineficiente do peróxido de hidrogênio em espécies inativas, como a água e o oxigênio, perdendo parte da eficácia. Desta forma, temperaturas na gama de 20 a 40 °C são normalmente utilizadas (Bautista et al., 2008).

Neste estudo foi selecionada a temperatura ambiente, ~ 20 °C.

- pH:

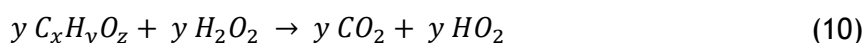
O controle do pH no meio reacional é outro parâmetro crucial que deve ser controlado entre 2,8 - 3,0. Quando o pH é superior a 3, os íons de ferro começam a precipitar, como por exemplo na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e o H_2O_2 começa a decompor-se em O_2 e H_2O . Por outro lado, a regeneração de Fe^{2+} através da reação de Fe^{3+} com H_2O_2 (equação 8) é inibida a valores de pH muito ácidos (Bautista et al., 2008).

Neste estudo, o pH manteve-se constante a ~ 2,8.

- Concentração de peróxido de hidrogênio:

A concentração de H_2O_2 necessária depende da concentração inicial de poluentes. É frequente usar uma quantidade de H_2O_2 correspondendo ao H_2O_2 teórico, determinado estequiometricamente, equação 10, para a relação da carência química de oxigênio (CQO), embora dependa da resposta dos contaminantes específicos à oxidação. Além disso, a quantidade de H_2O_2 também depende dos critérios de qualidade que se pretendem para a descarga. Se houver uma concentração excessiva de H_2O_2 , a fração residual de peróxido de hidrogênio não reagido contribui para aumentar a CQO da mistura e também pode capturar radicais $\text{HO}\cdot$, reduzindo a eficiência do processo (Babuponnusami & Muthukumar, 2014) - (Apêndice E).

Reação química:



Neste estudo, foram consideradas várias concentrações de H_2O_2 .

- Concentração de íons ferrosos:

Aumentando a concentração de Fe^{2+} , esperam-se velocidades de reação mais elevadas até ser atingida uma determinada concentração máxima a partir da qual um aumento na concentração de ferro dissolvido torna-se ineficiente. Além disso, um aumento excessivo na concentração de Fe^{2+} contribui para concentrações mais elevadas de sólidos dissolvidos totais, o que pode ser problemático para as etapas de tratamento ou descarga e também pode levar ao aparecimento de reações parasitárias entre o Fe^{2+} e radicais hidroxilo. A alta variabilidade da matriz da água

e dos próprios poluentes, bem como as condições de reação, fazem com que a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ deva ser determinada empiricamente para cada efluente.

Em geral, para maior concentração de íon ferroso (Fe^{2+}) a taxa de reação aumentará, mas não afetará seu desempenho. Por outro lado, aumentando a concentração de H_2O_2 no meio de reação resulta em um aumento da eficiência de oxidação, mas sem influenciar a velocidade de reação. Consequentemente, é necessário determinar a proporção ideal entre as concentrações de ambos os reagentes para que haja uma eficiência máxima de reação (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

- Tempo de reação:

O processo de degradação do poluente através da reação de Fenton ocorre em duas etapas. A etapa inicial é onde ocorre a oxidação de grande parte do poluente, sendo a equação 5 a equação predominante, esta ocorre de forma rápida. A etapa seguinte é caracterizada por haver um decréscimo na degradação do poluente sendo que a reação que prevalece é a equação 9. Ou seja, são formados radicais com um poder oxidativo inferior ao do hidroxilo e consequentemente a degradação do poluente ocorre lentamente (Chu et al., 2004).

O desempenho do processo é então determinado pela quantificação da remoção de carga orgânica obtida (eficiência de remoção de CQO) e o consumo correspondente de reagentes.

3 Descrição do Processo da IKEA Industry

3.1 Funcionamento da EPTARI

A EPTARI que se encontra instalada atualmente, recebe o resíduo de água com cola PVAc da *Board On Frame* (BOF), fábrica responsável pela construção das prateleiras, secretárias, tampo, entre outros, por tubagem direta. Os mesmos resíduos provenientes da *Pigment Furniture Factory* (PFF), responsável pela construção das frentes de cozinha, são transportados pela *Estação Ambiental* (responsável pelo armazenamento dos resíduos) em contentores de 1 m³ devidamente identificados e equipados. Também recebe resíduos do camião de colas após a lavagem quando este descarrega o PVAc. A verificação do bom funcionamento da EPTARI está a cargo da *Manutenção BOF* que, uma vez por turno, se desloca ao local verificar alguns parâmetros identificados numa *Checklist* (ver Apêndice C).

Sistema de acumulação.

O efluente resultante do processo de produção é armazenado num tanque de acumulação de 10 m³, onde se promove a homogeneização e oxidação aeróbia (sistema microbolha) de alguns compostos orgânicos voláteis. Através de uma bomba hidráulica o efluente é enviado para o sistema de tratamento.

Para evitar o risco de os tanques de acumulação transbordarem, foi instalada uma boia de nível máximo no tanque de efluente bruto. Esta boia funciona como “alarme” em caso de falha elétrica.

Caso o efluente bruto atinja o nível máximo do tanque de acumulação, é emitido um alarme visível para a BOF, tal como era feito até agora com os tanques de resíduo, para que não seja enviado mais efluente para a EPTARI.

Sistema de tratamento físico-químico.

Os passos para o tratamento físico-químico pressupõem a oxidação, neutralização, coagulação e floculação, com o intuito de agregar as partículas/poluentes existentes no efluente em causa, este processo é realizado num único reator.

A oxidação do efluente é promovida pela adição de um produto químico oxidante forte, permitindo reduzir a carga orgânica existente no efluente, incidindo o seu efeito oxidante na quebra de ligações do composto ativo predominante, o PVAc.

É necessário que a carga orgânica presente no efluente bruto seja reduzida ao máximo antes do processo de coagulação/floculação. A coagulação e floculação de um efluente promove a redução dos valores de CQO, CBO e SST no efluente.

Neste processo, a coagulação e floculação do efluente industrial é promovida apenas por um único produto, uma mistura de bentonites com poliacrilamida. Este composto consegue as duas funções desfasadas no tempo, mesmo estando numa só fase sólida. Ou seja, a coagulação promove-se com a destabilização das partículas por diferenças de potencial electrostático, e a agregação dessas partículas destabilizadas, em flocos (lama) de considerável dimensão. Esta lama arrastará assim, numa fase sólida os poluentes presentes no efluente. Neste processo existe um controlo automático do pH, este controlo é necessário para se manter o pH do efluente dentro dos valores limites, sendo que quando este se encontra ácido é adicionado hidróxido de sódio ou, por outro lado, se por alguma razão o pH for básico é adicionado ácido sulfúrico. É também essencial este controlo para que o processo descrito anteriormente possa decorrer.

Posteriormente, o efluente terá duas fases diferenciadas, uma que consiste no efluente tratado, sendo este líquido, e a outra fase que é uma lama, resíduo sólido. De seguida estas duas fases são separadas por sedimentação natural, gravidade.

Sistema de desidratação de lamas.

As lamas produzidas são retiradas automaticamente do reator, sendo enviadas para um sistema de desidratação e armazenamento de lamas por tela filtrante.

Apesar do filtro de prensa ser por norma o equipamento mais viável para a desidratação de lamas, não é o mais indicado para o tipo de lamas provenientes deste efluente. Desta forma, o sistema utilizado para a desidratação destas lamas é um sistema por tela filtrante. Assim, o resultado obtido poderá ser superior ao do filtro de prensa, o que por si só já é uma mais-valia.

O resíduo das lamas formado é posteriormente encaminhado para o Gestor de Resíduo, onde tem lugar o devido tratamento.

Produtos químicos utilizados.

- Coagulante / floculante - mistura de bentonites com poliacrilamida;
- Inibidor de corrosão - ácido fosfórico (H_3PO_4);
- Anti espuma - emulsão anti espuma à base de silicone;
- Desinfetante - mistura aquosa à base de compostos quaternários de amónio (polímero de cloreto de N,N-dimetil-2-hidroxipropilo de amónio);
- Correção de pH -hidróxido de sódio e ácido sulfúrico.

3.2 Esquema do Processo

Na Figura 5 está representado, de forma esquemática, o processo efetuado na EPTARI, descrito no subcapítulo anterior.

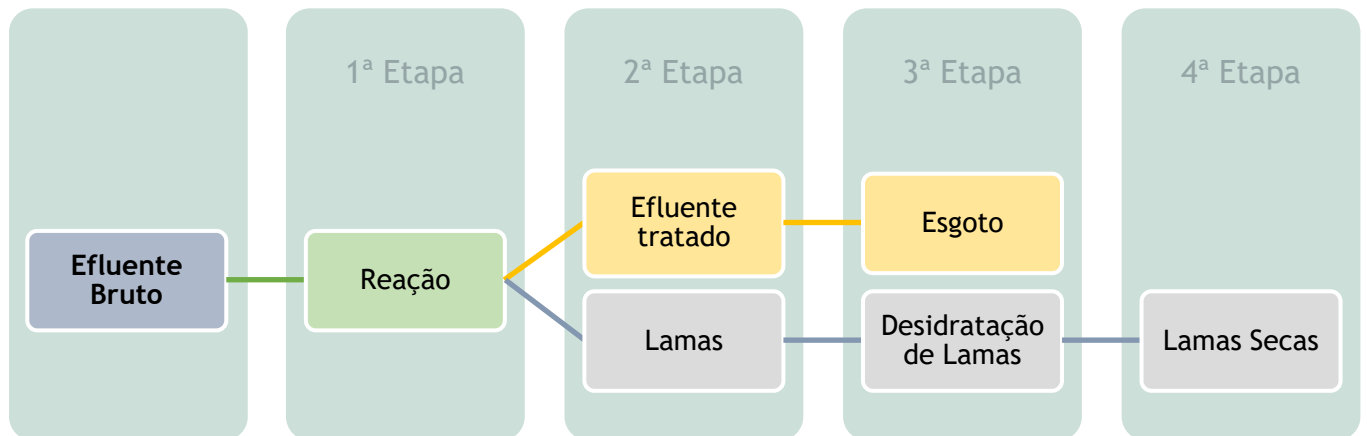


Figura 5 - Esquema simplificado do tratamento do efluente bruto

4 Caracterização do efluente industrial

Os efluentes industriais são todos os resíduos que são gerados nas diversas etapas de um processo produtivo. Cada um destes é distinto, tendo cada um as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, tendo em conta que estas estão relacionadas com a matéria-prima e o ramo de atividade.

Para que seja possível adotar medidas para a melhoria e otimização do processo utilizado na EPTARI em estudo, é necessário proceder à caracterização do efluente bruto e do efluente tratado pelo sistema de tratamento descrito na seção anterior. Assim, a caracterização do efluente consiste em determinar as principais propriedades físicas, químicas e biológicas da amostra recolhida. É necessário o registo sistemático das características do efluente tratado para que se verifique se este cumpre os valores limites estabelecidos.

Assim, para que se consiga uma visão geral sobre a qualidade deste efluente, é necessário fazer uma análise de amostras recolhidas em 2 pontos, do efluente bruto e do efluente após o tratamento de coagulação/floculação, na presente dissertação designado como efluente tratado, mas cuja amostragem foi realizada num ponto a montante da coluna de carvão ativado. A recolha das amostras foi realizada em garrafas de 1,5 L, estas foram previamente limpas e antes da recolha foi feita uma lavagem das mesmas com o respetivo efluente. As garrafas foram identificadas com a data e local da amostragem.

Os processos fabris responsáveis pela libertação de poluentes líquidos são as linhas das máquinas de cola (PVAc), assim o efluente proveniente das máquinas de cola da BOF vai por canalização direta para a EPTARI, já o da PFF é descarregado para IBC's de capacidade de 1 m³ e estes são transportados pela Estação Ambiental até à EPTARI e posteriormente descarregado. Existe também o efluente proveniente da lavagem dos tanques de cola, este vai diretamente para a estação.

Resumindo, os parâmetros que podem ser relevantes para a caracterização do efluente da IKEA são:

- Hidrocarbonetos;
- Fenóis;
- Ácidos e bases;
- Carência química de oxigénio (CQO);
- Carência bioquímica de oxigénio (CBO₅);
- Sólidos suspensos totais (SST).

Dado não ser possível realizar análises a estes seis parâmetros optou-se por fazer análise a:

- pH;
- Carência química de oxigénio (CQO);
- Carência bioquímica de oxigénio (CBO₅);
- Sólidos suspensos totais (SST);
- Carbono orgânico total (TOC);
- Fenóis.

4.1 Métodos

- pH

O pH é uma escala numérica adimensional, pode variar entre 0 e 14 e assim caracterizar se a solução é ácida, neutra ou básica. É possível assim, conhecer a concentração dos iões H⁺ presentes na solução, sendo que esta relação é dada por:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (11)$$

Após homogeneização, o efluente transfere-se para um goblé onde é introduzido o eletrodo para realizar diretamente a leitura do pH (Clesceri et al., 1999).

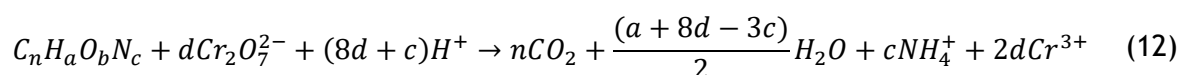
- Carência química de oxigénio (CQO)

A análise dos valores da CQO é um dos fatores mais relevantes para determinar o grau de poluição de uma água ou efluente. A CQO é uma medida da quantidade de matéria orgânica, sendo o seu valor dado, em condições controladas, pela quantidade de oxidante que é consumida durante a reação. A quantidade de oxidante consumida é expressa em termos da sua equivalência em oxigénio. A CQO expressa-se em mg·L⁻¹ de O₂.

Existem dois métodos para a medição da CQO, o método do refluxo aberto, que é adequado para uma vasta gama de resíduos em que uma amostra de grande dimensão é preferível e o método do refluxo fechado, que é mais económico na utilização de reagentes, e requer uma homogeneização de amostras contendo sólidos em suspensão para obter resultados reprodutíveis (Clesceri et al., 1999).

Método do refluxo fechado

Vários compostos orgânicos podem ser oxidados pelo dicromato de potássio, em meio ácido, à temperatura de ebulição e este método baseia-se nesse princípio.



Onde,

$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \quad (13)$$

No decorrer da digestão do crómio, este passa do seu estado hexavalente (VI) para o seu estado trivalente (III). Através da espectrofotometria quantifica-se o crómio que reagiu com a matéria orgânica tirando assim partido do ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), que absorve fortemente a $\lambda = 420 \text{ nm}$, que durante a oxidação da matéria orgânica se transforma em Cr^{3+} , que absorve a $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Quando a CQO se encontra entre 100 e $900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, determina-se o aumento de Cr^{3+} na região dos 600 nm . A quantidade de matéria orgânica oxidável é calculada em termos de equivalentes de oxigénio.

Por outro lado, quando estes valores de CQO são inferiores a $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, podem ser determinados seguindo a diminuição do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a 420 nm . De salientar que, a uma absorção de 420 nm , o Cr^{3+} apresenta também um pequeno pico de absorção, contudo o seu efeito é eliminado no procedimento de calibração.

A CQO na amostra é calculada a partir da curva de calibração disponível no laboratório do DEQ na FEUP, sendo normalmente apresentada em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

Curva de Calibração

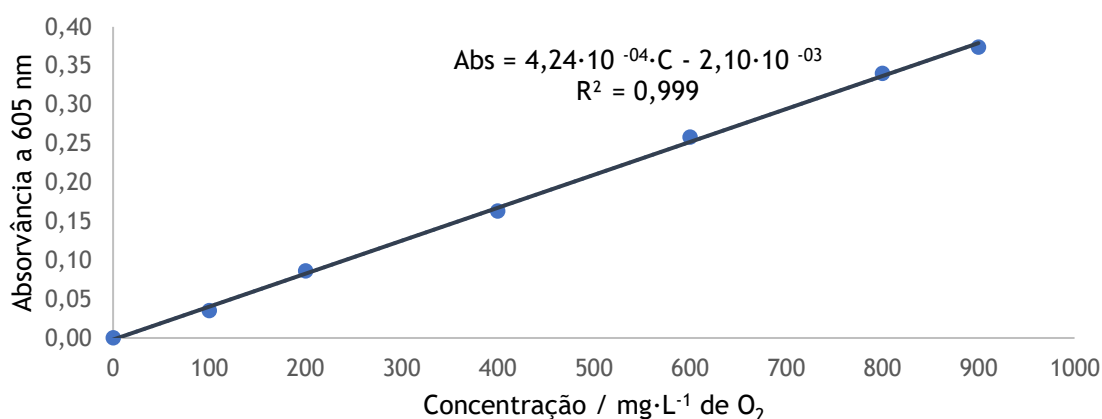


Figura 6 - Curva de calibração de CQO

- **Carência bioquímica de oxigénio (CBO_5)**

A análise da CBO_5 é um teste empírico no qual são utilizados procedimentos laboratoriais padronizados para estabelecer as necessidades relativas de oxigénio de águas e águas residuais (Clesceri et al., 1999) .

Os testes de determinação da CBO_5 medem a biodegradabilidade do carbono orgânico. A CBO_5 é por definição a quantidade de oxigénio necessária para a estabilização da matéria orgânica

oxidável presente numa amostra durante um período de incubação de 5 dias a 20 °C. A evolução da CBO₅ é normalmente descrita por um modelo cinético de 1º ordem:

$$\frac{dL}{dt} = -kL \quad (14)$$

que integrando fica:

$$L = L_0 e^{-kt} \quad (15)$$

onde:

L - CBO que falta degradar num dado instante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O₂);

L_0 - CBO total da amostra (aquela que seria atingida se toda a matéria orgânica oxidável biologicamente se estabilizasse) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O₂);

k - Constante cinética (dia^{-1});

t - Tempo (dia).

Como L não é conhecida, introduz-se a variável y que representa a CBO medida num dado instante:

$$y = L_0 - L \quad (16)$$

o que permite reescrever a equação (10):

$$y = L_0(1 - e^{-kt}) \quad (17)$$

- **Sólidos suspensos totais (SST)**

Os SST referem-se a pequenas partículas sólidas que se mantêm em suspensão na água, como um coloide ou devido ao movimento da água. É utilizado como um indicador da qualidade da água. Para a análise dos SST utilizam-se filtros previamente pesados, a esses filtros é adicionado um volume conhecido da amostra, e posteriormente aplica-se a secagem numa estufa, arrefecimento num exsiccador e volta-se a pesar. A diferença entre as massas indica qual a massa correspondente aos SST.

Os SST são determinados pela seguinte equação, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$SST = \frac{m_{\text{filtro com amostra}} - m_{\text{filtro sozinho}}}{V_{\text{amostra adicionado}}} \quad (18)$$

Antes de transferir o volume de amostra para o filtro, a amostra é homogeneizada, de forma a minimizar os erros introduzidos nesta leitura (Clesceri et al., 1999).

- **Carbono orgânico total (TOC)**

O TOC é um parâmetro utilizado para contabilizar compostos orgânicos (à base de carbono) em águas e águas residuais. Os compostos orgânicos podem resultar de uma variedade de fontes, incluindo açúcar, sacarose, álcool, petróleo, cola para PVC, produtos derivados de plástico, entre outros (Clesceri et al., 1999).

Determinação do carbono total (TC):

A amostra é injetada numa câmara de reação que se encontra a alta temperatura ($T = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$) contendo um enchimento de um catalisador de oxidação. A água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a CO_2 . O CO_2 resultante da oxidação da matéria orgânica e do carbono inorgânico é depois transportado por um gás de arraste e é medido por intermédio de um analisador de infravermelho.

Determinação do carbono inorgânico (IC):

Mede-se o carbono inorgânico (resultante do carbonato, bicarbonato e CO_2 livre) injetando a amostra numa câmara de reação onde é acidificada. Em condições ácidas, todo o carbono inorgânico é convertido em CO_2 , o qual é transferido para o detetor e medido. Nestas condições o carbono orgânico não é oxidado e apenas se quantifica o carbono inorgânico.

Determinação do carbono orgânico total (TOC):

O carbono orgânico total (TOC) é a diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico

$$\text{Valor}_{\text{TOC}} = \text{TC} - \text{IC} \quad (19)$$

- **Fenóis**

Os fenóis são compostos orgânicos que possuem o grupo hidroxilo (OH) ligado diretamente a um carbono do anel aromático. A presença destes compostos nas águas residuais industriais causa, geralmente, problemas de odor e sabor. O método utilizado nesta dissertação para caracterizar os fenóis totais foi o de Folin-Ciocalteu, sendo este método um dos mais antigos. Este é constituído por uma mistura de ácidos fosfotúngstico e fosfomolibdico, e baseia-se na transferência de eletrões, em meio alcalino, de compostos fenólicos para os ácidos formando complexos azuis, assim, com esta mudança de coloração, é possível medir a absorvância (Ainsworth & Gillespie, 2007; Singleton et al., 1999). Para esta análise foi utilizada uma curva de calibração com ácido gálico, em várias concentrações, sendo que a absorvância determinada foi de 750 nm. Assim, os valores de fenóis totais são relatados como ácido gálico equivalente, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ácido Gálico (Silva et al., 2007).

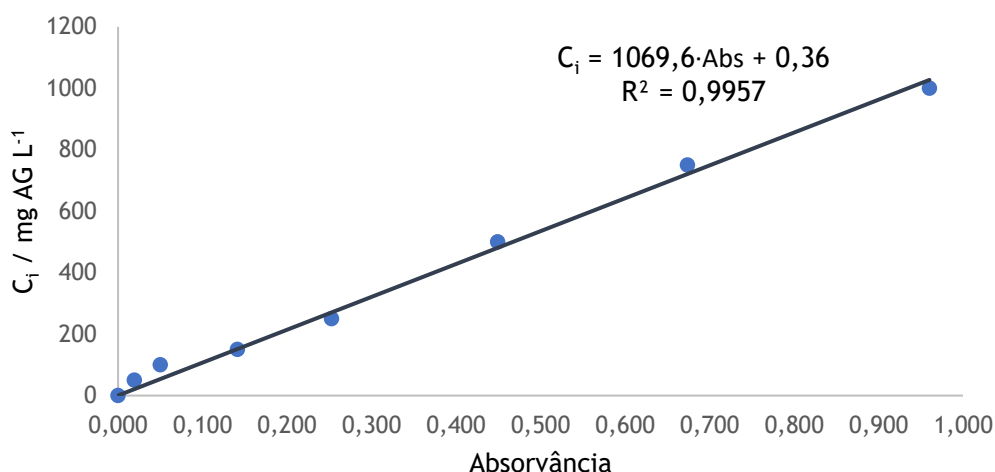


Figura 7 - Curva de calibração - Ácido Gálico para determinação de fenóis totais

4.2 Análise e discussão dos resultados

• pH

Na tabela 2 estão representados os valores obtidos experimentalmente para o pH. Com o auxílio do gráfico da Figura 8, constata-se que o efluente bruto não se encontra dentro dos valores mínimo e máximos admissíveis, 5,5 e 9,5 representados verde e a vermelho, respetivamente, contudo, ambas as amostras de efluente tratado cumprem com esses limites.

Tabela 2 - Valores de pH obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto	Efluente Tratado
1ª amostra	4,70	6,73
2ª amostra	4,78	8,37

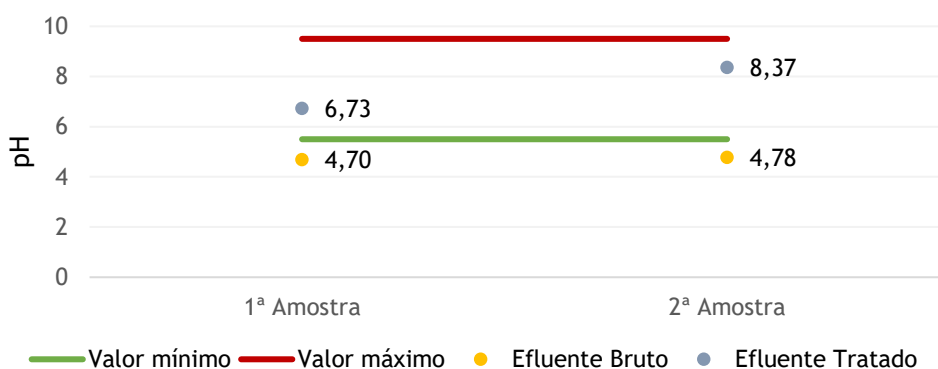


Figura 8 - Gráfico com os valores de pH obtidos e os valores limites

- Carência química de oxigênio (CQO)

No que diz respeito aos valores obtidos para a CQO estes apresentam-se na tabela 3. No gráfico da Figura 9, onde estão representados esses valores e o valor máximo admissível (reta a vermelho) observa-se que os efluentes bruto e tratado (i.e., antes da coluna contendo carvão ativado) não cumprem com o valor máximo admissível, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2

Tabela 3 - Valores de CQO obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	Efluente Tratado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)
1ª amostra	14256 ± 543	2254 ± 124
2ª amostra	10431 ± 401	1882 ± 53

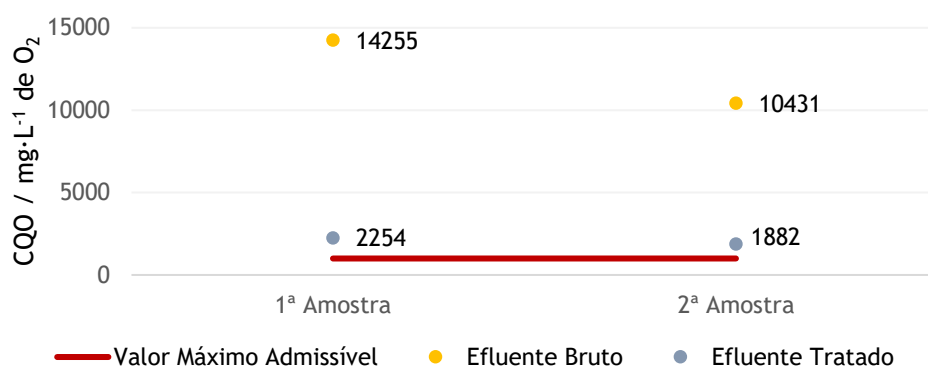


Figura 9 - Gráfico dos valores de CQO obtidos e o valor limite

- Carência bioquímica de oxigênio (CBO_5)

Na tabela 4 estão representados os valores obtidos experimentalmente para a CBO_5 . Constata-se, analisando o gráfico da Figura 10, que tanto o efluente bruto como o efluente tratado cumprem os valores máximos admissíveis, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

Tabela 4 - Valores de CBO obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	Efluente Tratado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)
1ª amostra	376 ± 21	262 ± 6
2ª amostra	251 ± 7	195 ± 3

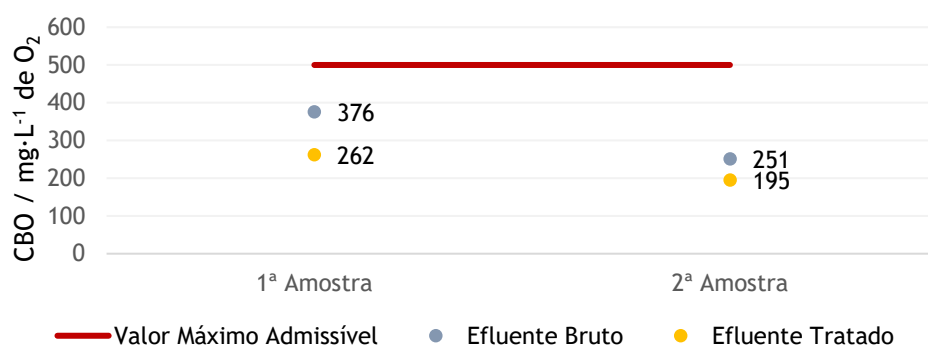


Figura 10 - Gráfico dos valores de CBO obtidos e o valor limite

- **Sólidos suspensos totais (SST)**

Após análise dos resultados obtidos para os SST, estando estes discriminados na tabela 5, verifica-se assim que apesar de o efluente bruto apresentar valores bastante elevados para este parâmetro o efluente tratado apresenta valores inferiores ao valor máximo admissível, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para descarga do mesmo, estando este valor representado no gráfico da Figura 11 a vermelho.

Tabela 5 - Valores de SST obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Efluente Tratado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1ª amostra	9640 ± 100	55 ± 3
2ª amostra	5420 ± 40	12 ± 1

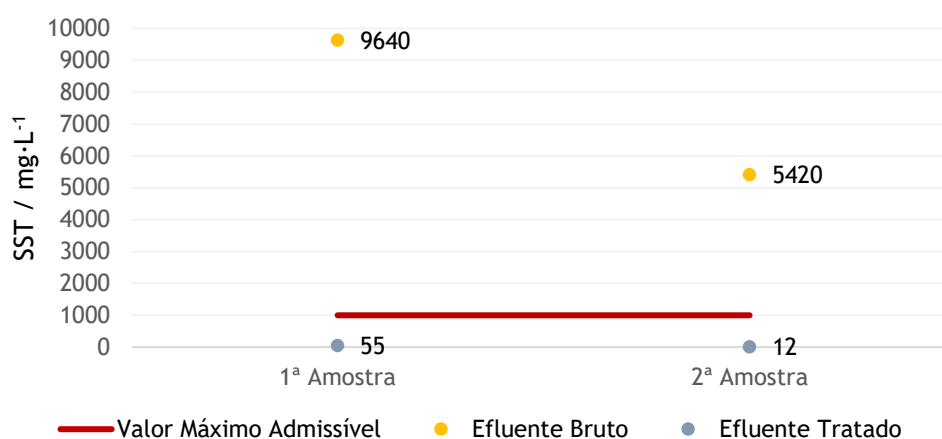


Figura 11 - Gráfico dos valores de SST obtidos e o valor limite

- **Carbono orgânico total (TOC)**

Relativamente ao TOC, os valores obtidos experimentalmente encontram-se na tabela 6, não existe um valor máximo admissível. Contudo, existe uma relação de proporcionalidade com a CQO, sendo esta para a indústria de cerca de $\text{CQO} = 2,8 \times \text{TOC}$. Com o auxílio do gráfico da Figura 12 a relação da CQO com o TOC é de aproximadamente 3.

Tabela 6 - Valores de TOC obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de C)	Efluente Tratado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de C)
1ª amostra	726,3	690,2
2ª amostra	438,7	325,9

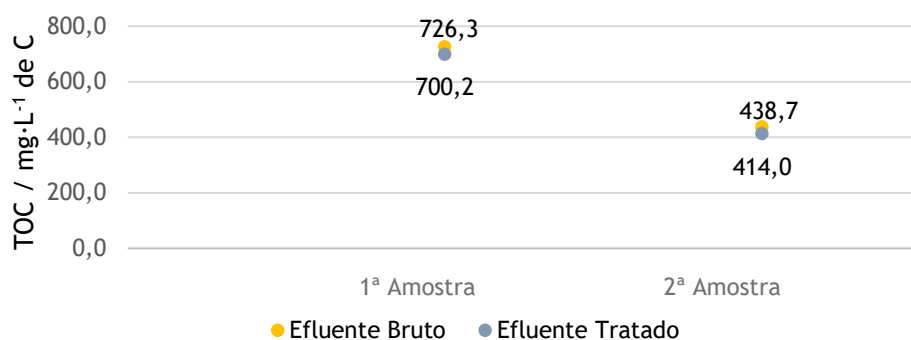


Figura 12 - Gráfico dos valores de TOC obtidos

• Fenóis

Relativamente aos fenóis, constata-se, com base nos valores obtidos representados na tabela 7 e com o auxílio do gráfico da Figura 13, que o efluente tratado cumpre com o valor máximo admissível, 0,5 mg·L⁻¹.

Tabela 7 - Valores de Fenóis obtidos experimentalmente

	Efluente Bruto (mg·L ⁻¹ de AG)	Efluente Tratado (mg·L ⁻¹ de AG)
1ª amostra	1,31 ± 0,12	1,15 ± 0,11
2ª amostra	0,10 ± 0,01	0,08 ± 0,01

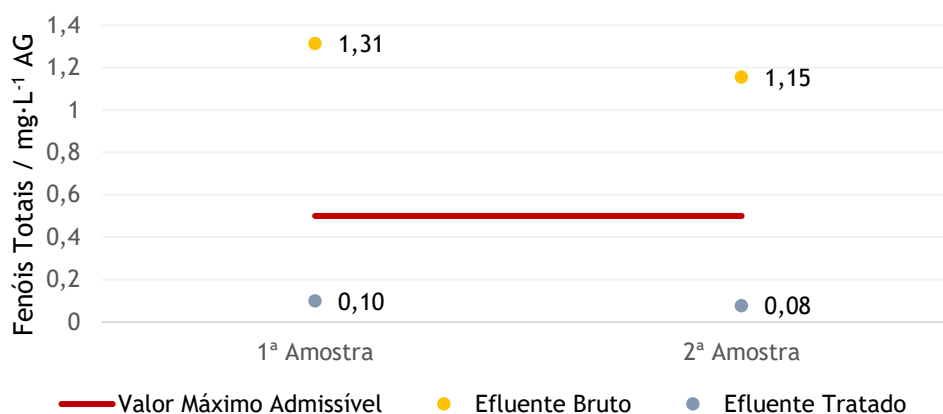


Figura 13 - Gráfico dos valores de Fenóis obtidos e o valor limite

Ao analisar os resultados obtidos na caracterização do efluente, após este ser tratado (e antes de passar pela coluna de adsorção), constata-se que o valor de CQO, embora diminua, não é baixo o suficiente para estar dentro do parâmetro máximo admissível. Posto isto, foram estudadas alternativas para melhorar o tratamento que o efluente sofre sem deixar de garantir que se cumpre com todos os limites para descarga nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais de Paços de Ferreira.

5 Otimização do processo de tratamento

Em primeiro lugar, fez-se um estudo com alguns coagulantes e floculantes de forma a determinar qual a dosagem ótima e, assim, perceber se com uma mudança nestes químicos se conseguiria obter melhores resultados.

Coagulantes testados:

- Sulfato de alumínio;
- Sulfato férrico;
- Pax 18, poli-hidroxicloreto de alumínio;
- P19, mistura de policloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) e poli-hidroxicloreto de alumínio.

Floculantes testados:

- Magnafloc;
- FC58, poliamida catiónica;
- AS01, aniónico.

5.1 Métodos

Para se realizar os ensaios em jar-test, determinou-se a dosagem mínima que se teria que adicionar de cada coagulante, ou seja, depois de ajustar o pH do efluente a 7, determinou-se a dosagem mínima de coagulante necessário para que este começasse a formar microflocos.

De seguida foi determinado o pH ótimo, que consistiu em acertar o pH no efluente para os valores de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 e verificar qual destes seria o mais indicado, isto é, em qual ensaio o sobrenadante estaria mais límpido. Posteriormente, determinou-se a dosagem ótima de coagulante necessária, para isso, foram adicionadas dosagens diferentes, de 1 em 1 mL (até 6 mL), a partir da dosagem mínima, a cada goblé do jar-test. Posto isto foi verificado qual seria a melhor concentração com base na turvação do sobrenadante. O procedimento foi depois repetido para todos os coagulantes utilizados.

5.2 Análise de Resultados

Na Tabela 8 estão apresentados todos os resultados obtidos no ensaio laboratorial de coagulação/floculação, sendo de salientar que a dosagem de floculante de Magnafloc foi de 1 mL, e de FC58 poliamida catiónica e AS01 aniónico foi de 1 g.

Tabela 8 - Resultados com os coagulantes e floculantes testados

Coagulante	Sulfato de Alumínio		
Dosagem mínima	1 mL		
pH ótimo	8		
Dosagem ótima	6 mL		
Floculante	Magnafloc	Catiónico	Aniónico
Turvação (NTU)	190	230	310
CQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	2129	2068	1907
Coagulante	Sulfato Férrico		
Dosagem mínima	1 mL		
pH ótimo	8		
Dosagem ótima	1 mL		
Floculante	Magnafloc	Catiónico	Aniónico
Turvação (NTU)	17	370	110
CQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	1936	2181	1978
Coagulante	PAX 18		
Dosagem mínima	1 mL		
pH ótimo	6		
Dosagem ótima	2 mL		
Floculante	Magnafloc	Catiónico	Aniónico
Turvação (NTU)	11	9,30	65
CQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	1987	4504	2025
Coagulante	P19		
Dosagem mínima	1 mL		
pH ótimo	8		
Dosagem ótima	1 mL		
Floculante	Magnafloc	Catiónico	Aniónico
Turvação (NTU)	390	500	100
CQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2)	2133	2016	2049

Inicialmente, o valor de CQO do efluente bruto era de $14354 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 . Observando o gráfico da Figura 14 constata-se que, após o processo de coagulação/floculação, quase todos os valores de CQO, exceto no caso do coagulante PAX 18 mais o floculante catiónico, apresentam valores de CQO parecidos após tratamento, estando de acordo com o valor obtido utilizando o processo da IKEA $2068 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , sendo que o mais baixo é o de sulfato de alumínio com floculante aniónico ($1907 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2), o sulfato férrico e o floculante Magnafloc ($1936 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2), o sulfato férrico e o floculante aniónico ($1978 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2) e o PAX 18 e o floculante Magnafloc ($1794 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2).

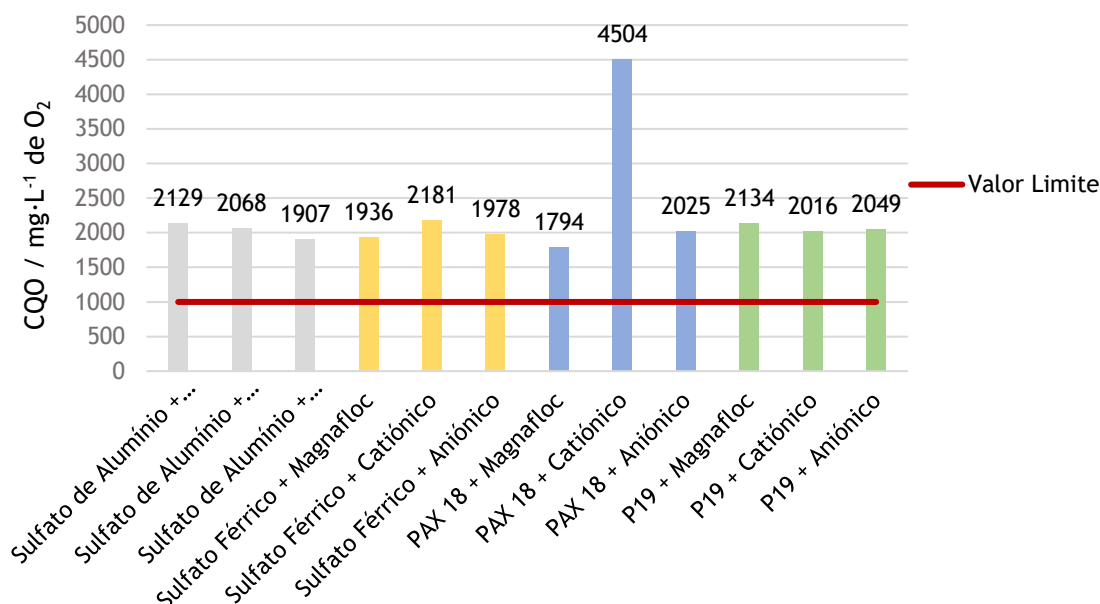


Figura 14 - Comparação dos valores de CQO obtidos para diferentes coagulantes/floculantes

Para a escolha do conjunto de coagulante/floculante mais vantajoso, para além de se ter em conta o valor da CQO, é necessário também proceder-se a uma análise económica para perceber qual seria mais benéfico em termos de custos.

Na análise económica calculou-se o volume de químicos gastos por m³ de efluente e converteu-se esse valor em custos, tendo em conta os preços de mercado de cada químico (Apêndice D).

Na Figura 15 está representado sucintamente quanto se gastaria para cada sistema de coagulação/floculação por m³ de efluente.

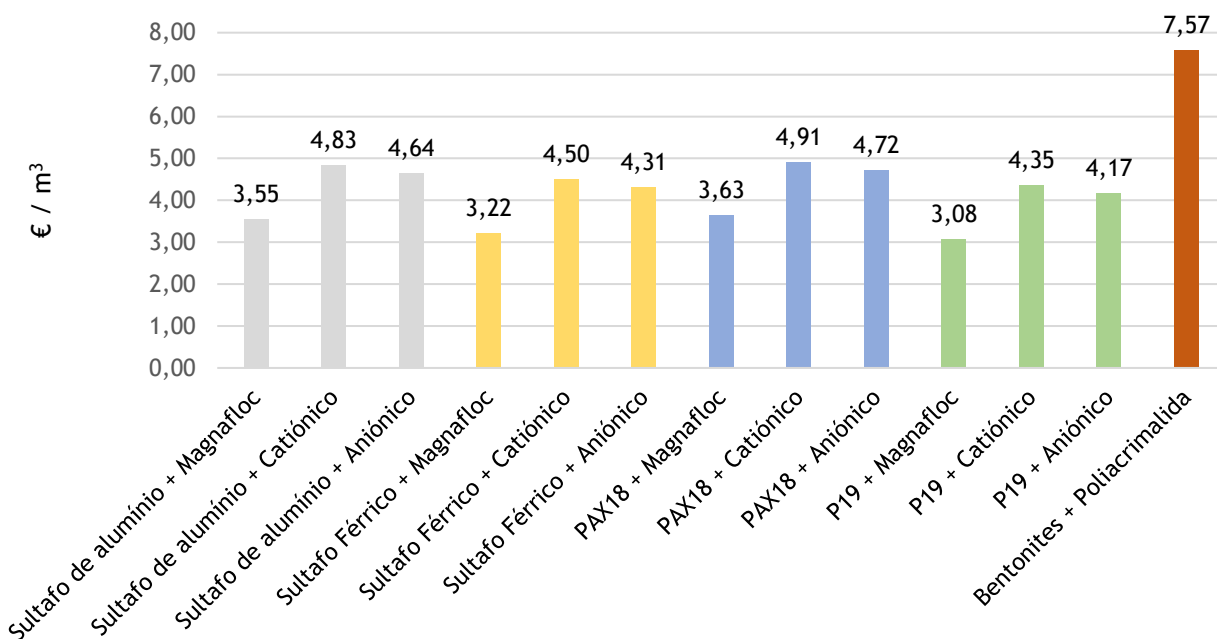


Figura 15 - Análise económica (€/m³) de cada sistema de coagulantes/floculantes

Com base nesta análise conclui-se que o mais vantajoso seria usar ou o sulfato férrico e o floculante Magnafloc ($3,22 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$, com CQO de $1936 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2) ou o PAX 18 e o floculante Magnafloc ($3,08 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$, com CQO de $1794 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2). Mais, analisando a Tabela 8, constata-se que o acerto de pH inicial (4,36) para o PAX 18 (pH 6) é menor do que para o sulfato férrico (pH 8), ou seja, os custos com hidróxido de sódio seriam menores no caso do PAX 18.

Portanto, o conjunto de coagulante/floculante mais benéfico e o selecionado foi o PAX 18 mais o Magnafloc. Foi realizada uma nova caracterização do efluente tratado para garantir que todos os outros parâmetros analisados se encontravam abaixo do valor máximo admissível.

- pH

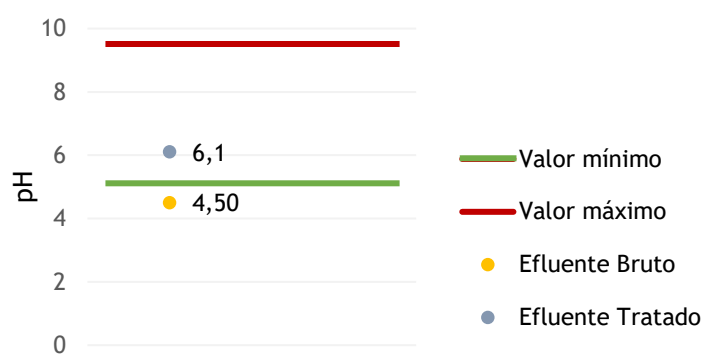


Figura 16 - Gráfico do valor de pH obtido e o valor limite

- CQO

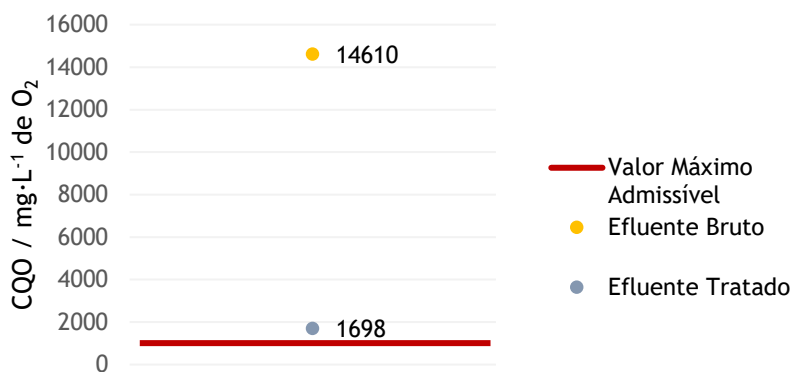


Figura 17 - Gráfico do valor de CQO obtido e o valor limite

- CBO

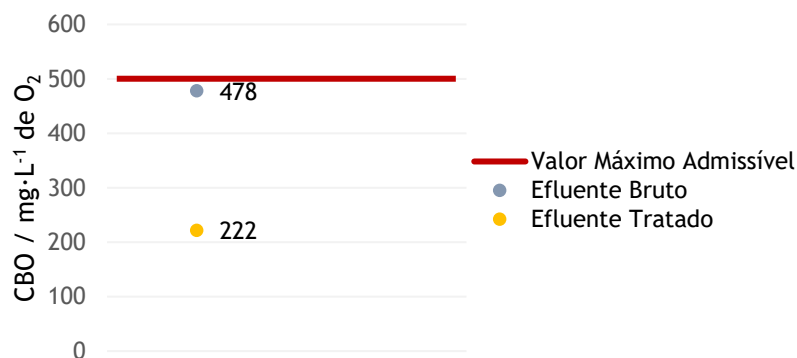


Figura 18 - Gráfico do valor de CBO obtido e o valor limite

- SST

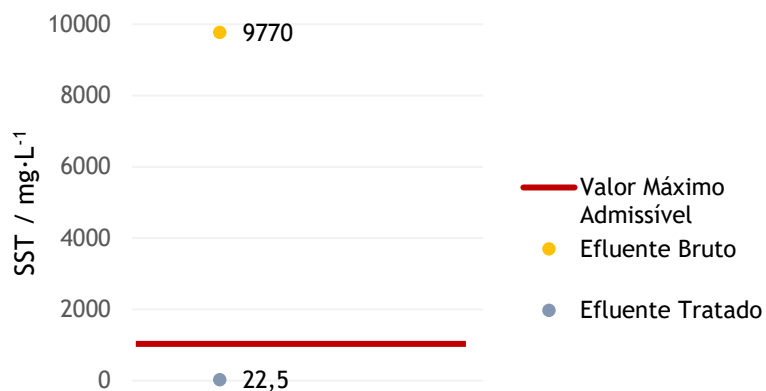


Figura 19 - Gráfico do valor de SST obtido e o valor limite

- TOC

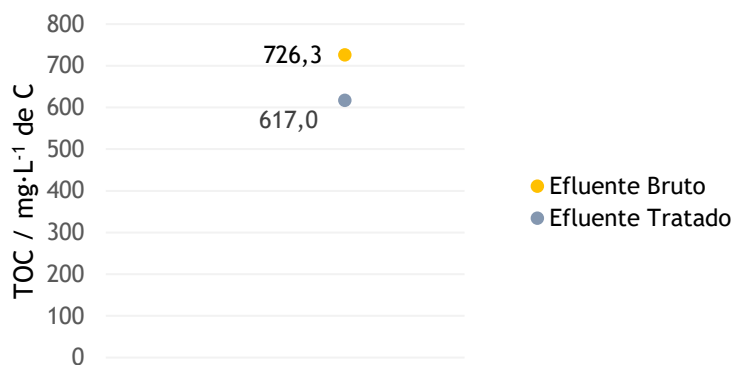


Figura 20 - Gráfico do valor de TOC obtido

- Fenóis

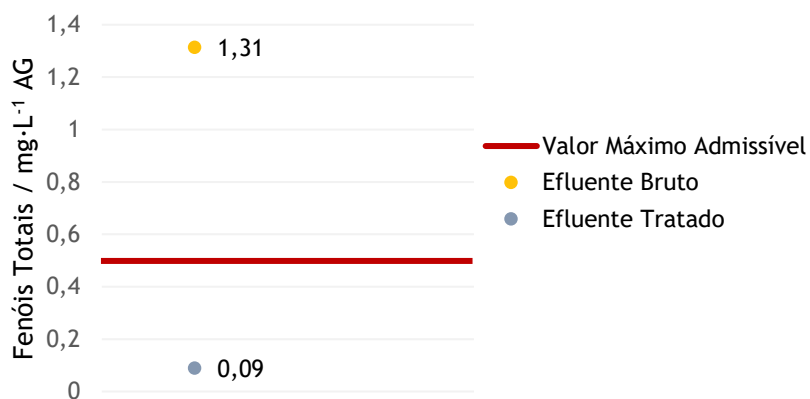


Figura 21 - Gráfico do valor de fenóis obtido e o valor limite

Apesar de se alterarem os reagentes no processo de coagulantes/floculante, constata-se que os valores de CQO permanecem acima do valor limite. Posto isto, decidiu-se estudar a possível combinação de um processo avançado de oxidação, i.e. potenciar a degradação dos compostos orgânicos pelo reagente (ou processo) de Fenton

5.2.1 DoE (*Design of Experiments*)

Para a otimização do processo de Fenton utilizou-se o DoE, em particular o programa *Minitab Statistical Software*. Esta é uma metodologia que se pode aplicar para estudar qualquer resposta que varie em função de uma ou mais variáveis independentes. Observando a resposta sob uma matriz planeada de ajustes de variáveis, pode ser determinado um modelo matemático estatisticamente válido para a resposta. O modelo resultante pode ser utilizado para diversos fins:

- para selecionar níveis ótimos para as variáveis;
- para concentrar a atenção nas variáveis cruciais e eliminar as distrações causadas por variáveis menos importantes ou insignificantes;
- para fornecer previsões para a resposta sob uma variedade;
- para identificar e reduzir a sensibilidade da resposta.

Claramente, o DoE é uma ferramenta essencial para estudar sistemas complexos, mas infelizmente a prática comum é estudar uma variável de cada vez (OVAT) (Mathews, 2005).

Box-Behnken Experimental Design (BBD)

BBD é um desenho quadrático independente e rotativo sem pontos fatoriais incorporados onde as combinações das variáveis encontram-se nos pontos médios do limite do espaço das variáveis e no centro. Além disso, durante a seleção do desenho experimental apropriado, a relação entre o número de experiências e o número de coeficientes no modelo quadrático deve ser razoável. A este respeito, quando esta relação está na gama de 1,5-2,6, mostra que o desenho experimental em consideração é razoável. Consequentemente, este rácio para BBD com três fatores é geralmente de 1,6. Este método é normalmente muito eficiente e economicamente interessante devido ao menor número de experiências que são necessárias, e também permite o cálculo das funções de resposta a níveis intermédios e permite a estimativa do desempenho do sistema em qualquer ponto experimental dentro da gama estudada. Neste contexto, o BBD é uma ferramenta de conceção fácil e eficaz, tornando-se assim uma ferramenta amplamente utilizada (Al-Musawi et al., 2019). Posto isto, é amplamente aplicada para a otimização do tratamento de águas residuais com oxidação através do processo de Fenton (Rosales et al., 2012).

O principal objetivo deste estudo foi investigar os detalhes sobre a otimização e avaliação da adequação dos modelos durante a degradação da CQO com o processo de oxidação de Fenton. Assim, com base nos desenhos experimentais BBD, foram determinadas as condições ótimas. Para este efeito, foi desenvolvido um modelo de regressão com os dados experimentais para a remoção de CQO.

As variáveis a serem estudadas foram:

- tempo de reação;
- concentração de Fe^{2+} ;
- concentração de H_2O_2 .

Na Tabela 9, estão representados os valores limites estipulados para a velocidade da reação, a concentração de Fe^{2+} e a concentração de H_2O_2 assim como o valor intermédio desses parâmetros.

Tabela 9 - Valores limites e centrais dos variáveis do processo independentes para 100 mL de efluente

Parâmetro do Processo	Variável	Níveis		
		-1 (inferior)	0 (médio)	1 (superior)
Fe^{2+} (mmol)	X_1	0	2,92	5,83
H_2O_2 (mmol)	X_2	4,91	5,36	5,83
t (min)	X_3	10	65	125

Foram assim realizadas 15 experiências. Na Tabela 10 estão descritas as experiências realizadas assim como a percentagem de CQO reduzida.

Tabela 10 - Experiências realizadas para a obtenção do ponto ótimo

Ensaio	X_1	X_2	X_3	Fe^{2+} (mmol)	H_2O_2 (mmol)	t (min)	% de remoção de CQO
1	-1	-1	0	0,00	4,91	65	0,07
2	1	-1	0	5,83	4,91	65	18,43
3	-1	1	0	0,00	5,80	65	0,10
4	1	1	0	5,83	5,80	65	22,27
5	-1	0	-1	0,00	5,36	10	-0,05
6	1	0	-1	5,83	5,36	10	26,00
7	-1	0	1	0,00	5,36	120	0,07
8	1	0	1	5,83	5,36	120	26,15
9	0	-1	-1	2,92	4,91	10	32,77
10	0	1	-1	2,92	5,80	10	45,99
11	0	-1	1	2,92	4,91	120	32,94
12	0	1	1	2,92	5,80	120	47,49
13	0	0	0	2,92	5,36	65	20,16
14	0	0	0	2,92	5,36	65	19,94
15	0	0	0	2,92	5,36	65	20,29

Equação da regressão:

$$\% \text{ Remoção de CQO} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_{ii} + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (21)$$

onde:

- β_0 , β_i e β_{ii} , representam os coeficientes de regressão para os termos constantes, segunda ordem e efeitos de interação, respetivamente;
- X_i e X_j são os parâmetros estudados independentes codificados;
- k é o numero de fatores otimizados.

Na Figura 22 são representados os valores reais das respostas de saída em função das repostas que seriam previstas. Como se pode observar, a maioria dos pontos encontram-se próximos a uma linha reta, indicando que valores experimentais e previstos para a redução da CQO são concordantes. Num caso ideal, todos os pontos de valores previstos vs. valores reais estão numa linha $x = y$ quando $R^2 = 1$.

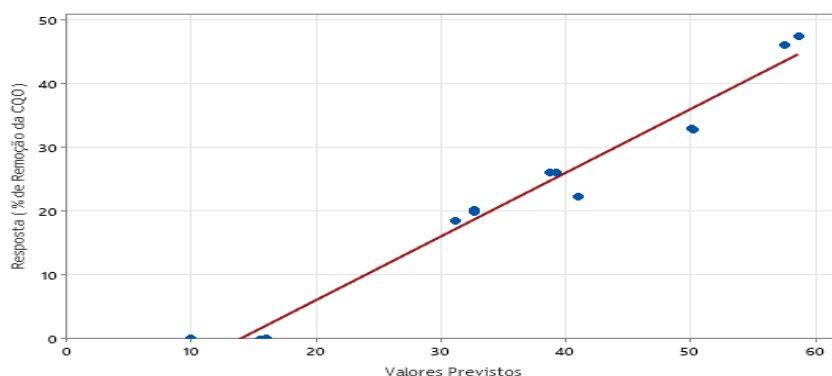


Figura 22 - Gráfico de Dispersão de Resposta (% de Remoção da CQO) versus Valores Previstos

Os gráficos de superfície de resposta 3D para a remoção de CQO estão representadas nas Figuras 23, 25 e 27, assim como os gráficos de contorno estão representados nas Figuras 24, 26 e 28. Cada gráfico apresenta o efeito de duas variáveis independentes sobre a resposta de saída selecionada. Os gráficos mostram picos claros indicando a área ótima dos fatores analisados com um valor de resposta máximo.

As Figuras 23 e 24 mostram o efeito de Fe^{2+} e H_2O_2 na resposta de saída. As duas figuras indicam que um aumento na dosagem de Fe^{2+} de 0 para cerca de 4 mmol e a dosagem de H_2O_2 no intervalo de 4,9 a 5,8 aumenta a remoção de CQO em mais de 30 %. Estes resultados estão em concordância com estudos anteriores que demonstram que essa elevada quantidade de Fe^{2+} aumenta a geração de radicais hidroxilo e como consequência a degradação de matéria orgânica, sendo que o ponto ótimo é quando a dosagem de H_2O_2 é máxima.

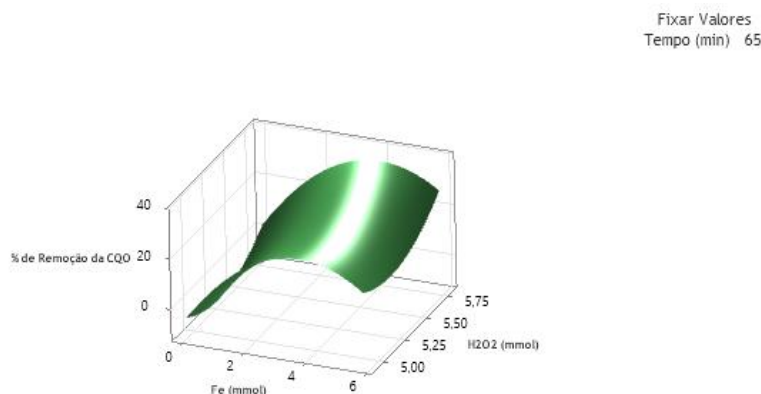


Figura 23 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus H₂O₂ (mmol); Fe (mmol)

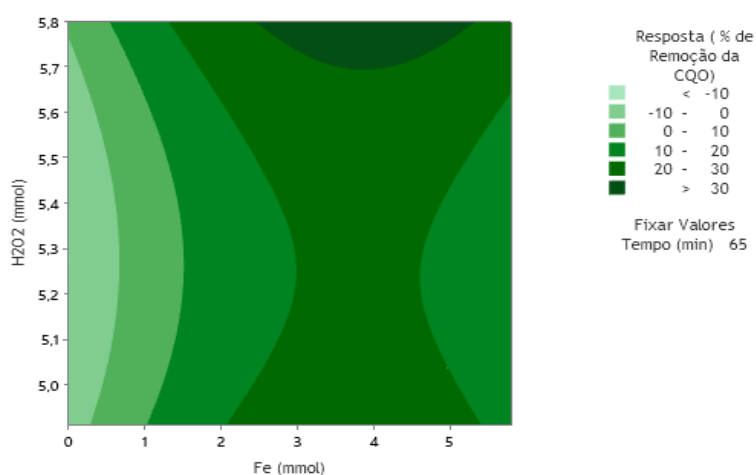


Figura 24 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus H₂O₂ (mmol); Fe (mmol)

O efeito tempo da reação e do Fe²⁺ na remoção da CQO está demonstrado nas Figuras 25 e 26. Uma gama de variáveis ótimas, correspondentes a respostas máximas são mostrados em ambas as figuras. Observa-se que ocorre uma maior remoção de CQO nos primeiros tempos da reação, sendo a equação 13 a equação predominante, sendo que depois esta se continua a degradar, porém esta degradação é lenta uma vez que a equação 16 é a que prevalece, ou seja, são formados radicais com um poder oxidativo inferior ao do hidroxilo.

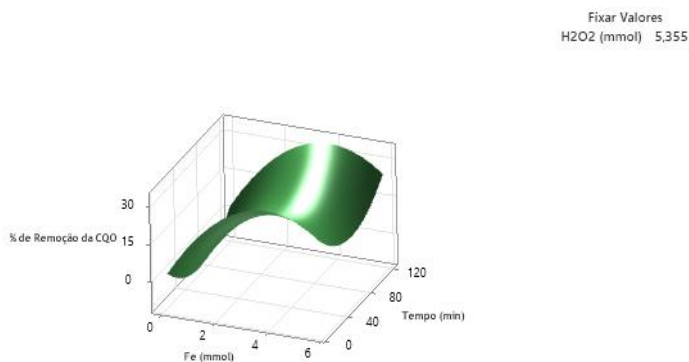


Figura 25 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus Fe (mmol); Tempo (min)

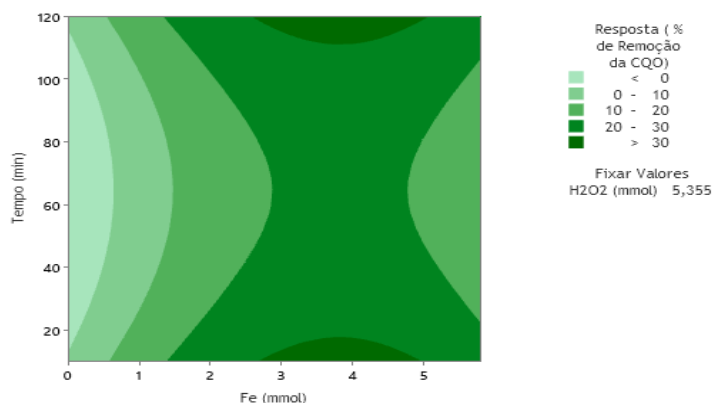


Figura 26 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus Tempo (min); Fe (mmol)

As Figuras 27 e 28 demonstram o efeito do tempo de reação e da dosagem de H_2O_2 na remoção da CQO. Observa-se que a remoção de CQO aumenta quando os valores H_2O_2 são elevados. Consegue-se uma redução de CQO de mais de 40 %.

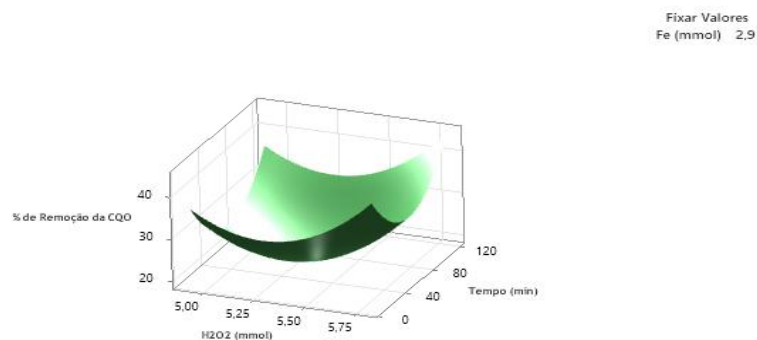


Figura 27 - Gráfico de Superfície de Resposta (% de Remoção da CQO) versus H_2O_2 (mmol); Tempo (min)

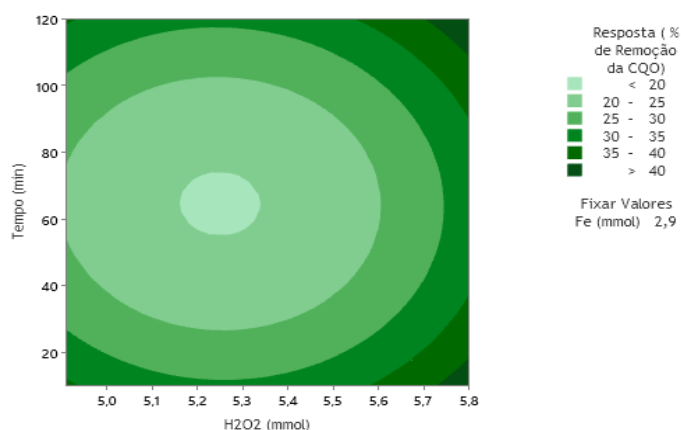


Figura 28 - Gráfico de Contorno da % de Remoção da CQO versus Tempo (min); H_2O_2 (mmol)

Considerando todas as observações feitas, na Tabela 11, estão apresentados os valores do ponto ótimo para esta experiência (valores para 100 mL de efluente a tratar):

Tabela 11 - Dados do ponto ótimo

Fe^{2+} (mmol)	H_2O_2 (mmol)	t (min)	Resposta % de remoção da CQO
3,90	5,80	10	45,3

Assim, consegue-se cumprir com o objetivo de levar a CQO abaixo do valor limite permitido para descarga, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , dado que com este processo se obtém uma CQO final de $928 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , que inicialmente era de $1698 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 após o processo de coagulação/floculação.

5.2.2 Análise Económica do processo avançado de oxidação

Na Tabela 12 está representado o preço do peróxido de hidrogénio e do ferro, por m^3 , que é necessário gastar no AOP com o reagente de Fenton.

Tabela 12 - Análise Económica da Oxidação Química Avançada

	Peróxido de Hidrogénio	Sulfato de Ferro (hepta-hidratado)
Fórmula química	H_2O_2	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Massa Volúmica	$1,11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$	
Concentração	30 % (m/m)	20 % de Fe
Para 100 mL	595,2 μL	1,08 g
Para 1 m^3	5952 mL	10,8 kg
Preço	21,27 $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$	26,46 $\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$

5.3 Análise Económica Final

Atualmente, a IKEA, gasta anualmente cerca de 6058 € considerando 800 m^3 de efluente tratado e apenas os gastos nos reagentes usados para a coagulação/floculação. Porém, o método utilizado não garante que o nível de CQO esteja de acordo com a legislação para descarga do efluente.

Com a mudança de reagentes de coagulação/floculação proposta nesta dissertação (i.e. dos atuais para o sistema de coagulação/floculação, mistura de bentonites com poliacrilamida), por ano, gastar-se-ia aproximadamente 2907 € em vez de 6058 € e adicionando o processo de Fenton (cujo custo anual se estima em 3646 €), perfaz um valor de 6553 €. Apesar, de haver um aumento quando comparado com o que a empresa gasta atualmente, cerca de $500 \text{ €}\cdot\text{ano}^{-1}$,

este é um investimento que pode trazer vantagens para descarga do efluente nos Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais de Paços de Ferreira.

Mais, o carvão ativado pode ser o material de suporte ideal para fabricar catalisadores heterogéneos para o processo de Fenton. Este tem como vantagens áreas de superfície elevadas e ser possível a modificação fácil da química de superfície. Devido a estas propriedades notáveis, o carvão ativado tem sido considerado como suporte catalítico neste processo (Wang et al., 2014). Dado já existir uma coluna de carvão ativado nas instalações da EPTARI em estudo, uma sugestão seria impregnar o ferro no carvão ativado que se encontra nesta coluna, e colocar uma entrada de peróxido de hidrogénio na coluna (Figura 29), minimizando a quantidade de ferro necessário, e em termos económicos parecendo uma alternativa muito mais favorável.

Na Figura 30 está representado o esquema simplificado da EPTARI com a adição do processo de oxidação avançada.

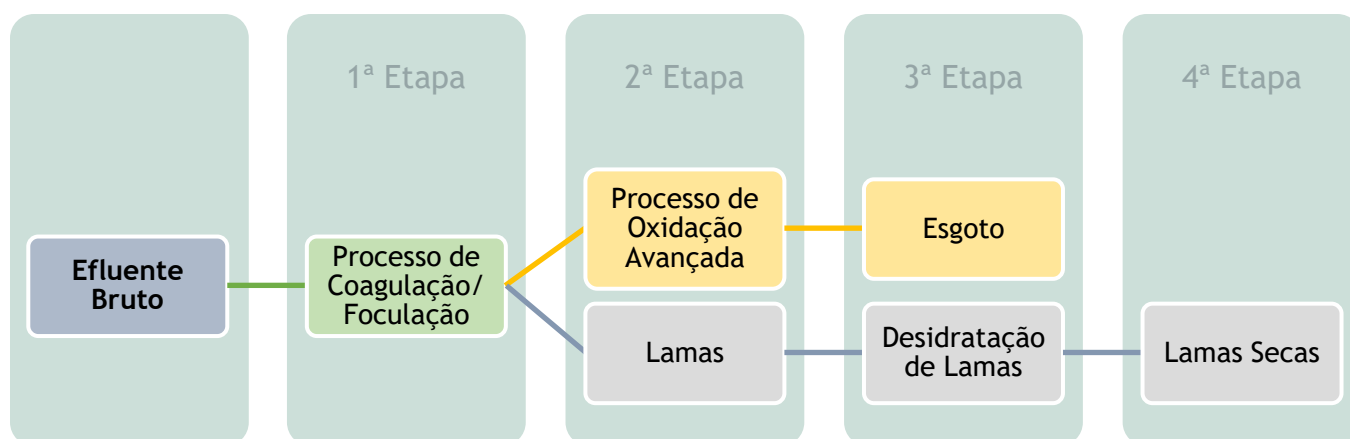


Figura 29 - Alteração do processo simplificado da EPTARI

6 Conclusão

Com este trabalho pretendia-se a consolidação dos ensinamentos adquiridos no percurso académico através da otimização de um processo de tratamento de efluentes numa realidade empresarial. Na empresa da indústria do mobiliário, onde se realizou o projeto, o objetivo era a caracterização do efluente da EPTARI e otimizar o processo de tratamento já existente, garantindo que o efluente tratado esteja sempre dentro dos limites de forma a possibilitar a sua descarga sem cometer nenhuma infração.

De forma a se conseguir atingir o principal objetivo proposto, realizou-se a caracterização do efluente da EPTARI, de forma a perceber se os valores de determinados parâmetros estavam dentro do esperado. É importante manter estes valores abaixo do limite estabelecido na lei, uma preocupação que a empresa tem.

Na caracterização do efluente verificou-se que apenas a CQO não cumpria com os limites de descarga, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , havendo assim a necessidade de melhorar o processo existente de forma a colmatar esta falha. Assim, foi realizado um estudo utilizando diversos reagentes que poderiam ser incorporados no processo de coagulação/floculação, para eventualmente substituir os já utilizados por outros mais eficazes. Verificou-se que todos os reagentes testados apresentavam uma redução de aproximadamente 84 % do valor inicial de CQO registado. No entanto, este valor continuava a não ser o suficientemente baixo para cumprir com os limites de descarga, o que levou à possibilidade de se adicionar um processo de oxidação química com o reagente Fenton, após o qual foram obtidos resultados satisfatórios, uma vez que, a CQO foi reduzida para $928 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

Em relação ao custo económico, o valor despendido com o par de reagentes, que obteve melhores resultados no processo de coagulação/floculação, aliado com o valor despendido com a realização do processo de oxidação química perfaz um custo total de 6553 €, o que comparado com os custos atuais, acrescenta um valor de aproximadamente 500 € por ano no tratamento físico-químico do efluente.

7 Avaliação do trabalho realizado

7.1 Objetivos realizados

Todos os objetivos inicialmente propostos foram alcançados durante o período em que o estágio decorreu, sendo que o objetivo principal do trabalho desenvolvido, a otimização do processo de tratamento utilizado na EPTARI da Ikea, foi cumprido com sucesso, chegando-se a resultados satisfatórios. No entanto, e como é discutido no próximo subcapítulo, ainda poderá haver espaço para este projeto crescer, tanto a nível económico como a nível de sustentabilidade.

7.2 Propostas de trabalho futuras

Como referido anteriormente, o processo mais comumente utilizado no tratamento de efluentes industriais é o processo de coagulação/floculação. Contudo, é necessário que este processo seja otimizado para que o mesmo seja utilizado eficazmente de forma que seja mais amigo do ambiente, dado que os produtos químicos utilizados tradicionalmente no processo de coagulação/floculação, como por exemplo coagulantes de sais de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3), sais ferrosos (FeCl_3 , FeSO_4) (Sahu & Chaudhari, 2013), polímeros orgânicos, ou floculantes como a acrilamida, ácido acrílico e poliacrilamida (Irfan et al., 2017), têm efeitos tóxicos, apresentam uma baixa (ou nenhuma) biodegradabilidade e/ou aumentam os custos com a disposição da lamas (Khandare & Govindwar, 2015). Assim sendo, e tendo em conta estes fatores, como trabalho futuro podem ser testados coagulantes/floculantes derivados de produtos naturais, de forma a substituir os produtos sintéticos por produtos naturais eficazes e inofensivos.

Como exemplo de coagulantes naturais, os taninos podem ser encontrados em quase todas as plantas e climas em todo o mundo (Ashok & Upadhyaya, 2012), distribuídos na madeira, casca, folhas, frutos ou mesmo sementes. Estas moléculas têm estruturas químicas complexas que dependem fortemente de sua origem, localização, condições ambientais ou mesmo da idade da planta. Os taninos foram, no passado, usados em caldeiras de água para evitar a formação de incrustações, bem como agentes redutores de viscosidade em lamas de perfuração (Khanbabaee & van Ree, 2001). Estes são aplicados em várias indústrias, como são exemplo a indústria dos alimentos (como antioxidante, e para clarificar cerveja, sumos de frutas e vinho) (Corder et al., 2006) e na área da medicina graças às suas propriedades anti-inflamatórias, antidiarreicas, hemostáticas, anti-hemorroidais, antivirais e antibacterianas (Ashok & Upadhyaya, 2012). Para além disso os taninos são usados em revestimentos de superfície, plásticos (Grigsby et al., 2015) e purificação de água (Sánchez-Martín et al., 2010).

Com base na estrutura química dos mesmos, a presença de grupos fenólicos de natureza aniônica possibilita a sua utilização como coagulante natural no tratamento de água potável, efluente residual e industrial. Contudo, o desempenho depende de diferentes variáveis, desde a sua estrutura/origem (que pode ser ajustada com base na modificação química) até às características do efluente (Sánchez-Martín et al., 2010). É de salientar que os produtos químicos naturais necessitam de modificação química para serem eficazes numa separação sólido-líquido. Assim, a produção de coagulantes à base de tanino catiónico é obtida através da reação de Mannich. Esta consiste em introduzir grupos carregados positivamente, onde o um azoto terciário protonado torna-se parte da estrutura do complexo de tanino. Os produtos obtidos apresentam um carácter catiónico (amónio terciário) e aniônico (fenóis ionizados), o que se torna benéfico para o processo de coagulação (Beltrán-Heredia et al., 2010).

No que diz respeito a floculantes naturais, os floculantes à base de celulose apresentam uma baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, bem como a elevada disponibilidade, que tornam os polieletrólitos à base de celulose uma opção mais correta a nível ecológico. Contudo, devido à baixa solubilidade da celulose na água, é necessário introduzir grupos carregados, sejam catiónicos ou aniônicos, na estrutura da celulose (Grenda et al., 2019). A primeira etapa aplicada é, normalmente, a oxidação seletiva com periodato na qual a estrutura cristalina da celulose é parcialmente destruída, associada a uma diminuição do grau de polimerização (U. J. Kim et al., 2000). Por outro lado, os cladódios de catos são bem reconhecidos pela eficácia no processo de coagulação/floculação no tratamento de águas residuais industriais (Bouatay & Mhenni, 2014). Foi reportada a remoção de poluente notável de águas residuais usando estes elementos como coagulante (Kazi & Virupakshi, 2010) e, por outro lado, este biomaterial foi também utilizado como floculante no tratamento de uma água turva sintética (Mounir et al., 2014). Assim, é demonstrada, a eficácia e capacidade destes produtos como coagulantes e floculantes sustentáveis e, graças a esta dualidade, estes biomateriais apresentam um elevado interesse no tratamento de água.

7.3 Apreciação final

A realização deste estágio e desta dissertação forneceram-me a oportunidade de desenvolver e fazer crescer as minhas aptidões, tanto a nível profissional como a nível pessoal. Também me proporcionou a possibilidade de desenvolver as minhas *soft-skills* no meio empresarial dotando-me de valiosas experiências que irão ser úteis no meu futuro profissional. Apesar da realização do presente trabalho ter sido efetuada em plena pandemia, este fator não teve uma influência negativa, nem criou problemas adicionais, na sua execução, correndo tudo de acordo com o plano inicial.

8 Bibliografia

- Ainsworth, E. A., & Gillespie, K. M. (2007). Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-Ciocalteu reagent. *Nature Protocols*, 2(4), 875-877. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.102>
- Al-Musawi, T. J., Kamani, H., Bazrafshan, E., Panahi, A. H., Silva, M. F., & Abi, G. (2019). Optimization the Effects of Physicochemical Parameters on the Degradation of Cephalexin in Sono-Fenton Reactor by Using Box-Behnken Response Surface Methodology. *Catalysis Letters*, 149(5), 1186-1196. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02713-x>
- Amann, M., & Minge, O. (2012). Biodegradability of poly(vinyl acetate) and related polymers. *Advances in Polymer Science*, 245(November 2011), 137-172.
- Ashok, P. K., & Upadhyaya, K. (2012). Tannins are Astringent. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 1(3), 45-50. <http://www.phytojournal.com/archives/?year=2012&vol=1&issue=3&part=A&ArticleId=21>
- Asilian, H., Fard, S. M., Rezaei, A., Mortazavi, S. B., & Khavanin, A. (2006). The removal of color and COD from wastewater containing water base color by coagulation process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3(2), 153-157. <https://doi.org/10.1007/BF03325919>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(May), 1163-1169. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., & Gómez-Muñoz, M. C. (2010). New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 1019-1025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.011>
- Bouatay, F., & Mhenni, F. (2014). Use of the Cactus *Cladodes Mucilage* (*Opuntia Ficus Indica*) As an Eco-Friendly Flocculants: Process Development and Optimization using Stastical Analysis. *J. Environ.*, 8(4), 1295-1308.
- Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E., & Bremner, D. H. (2008). Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.003>
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H., & Chong, C. (2004). An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, 57(9), 1165-1171. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.047>
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In *Baltimore, Maryland : United Book Press, Inc.,.*
- Corder, R., Mullen, W., Khan, N. Q., Marks, S. C., Wood, E. G., Carrier, M. J., & Crozier, A. (2006). Oenology: Red wine procyanidins and vascular health. *Nature*, 444(7119), 566. <https://doi.org/10.1038/444566a>
- Das, B. K., Roy, S., Dev, S., Das, D., & Bhattacharya, J. (2015). Improvement of the degradation of sulfate rich wastewater using sweetmeat waste (SMW) as nutrient supplement. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 796-807. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.013>

- Decreto-Lei n.º 236/98. (1998). *DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A*, 3676-3722.
- Diretiva 2000/60/CE. (2014). *Parlamento Europeu*.
- Diretiva 2008/1/CE. (2008). *Jornal Oficial Da União Europeia*, 8-29.
- Diretiva 91/271/CEE. (1991). *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias*, 40-52.
- Grenda, K., Gamelas, J. A. F., Arnold, J., Cayre, O. J., & Rasteiro, M. G. (2019). Cationization of: Eucalyptus wood waste pulps with diverse lignin contents for potential application in colored wastewater treatment. *RSC Advances*, 9(60), 34814-34826. <https://doi.org/10.1039/c9ra05757a>
- Grigsby, W. J., Bridson, J. H., & Schrade, C. (2015). Modifying biodegradable plastics with additives based on condensed tannin esters. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(11), 1-9. <https://doi.org/10.1002/app.41626>
- Herman, W., & Haehnek, W. (1924). *Verfahren zur Darstellung von polymerem Vinylalkohol* (Patent No. German Patent DE450286).
- Irfan, M., Butt, T., Imtiaz, N., Abbas, N., Khan, R. A., & Shafique, A. (2017). The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation-flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2307-S2318. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.007>
- Islam, A., & Guha, A. K. (2013). Removal of pH, TDS and color from textile effluent by using coagulants and aquatic/non aquatic plants as adsorbents. *Resources and Environment*, 3(5), 101-114. <https://doi.org/10.5923/j.re.20130305.01>
- Kazi, T., & Virupakshi, A. (2010). Treatment of Tannery Wastewater Using Natural Coagulants. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2(8), 23-46. <https://doi.org/10.7135/UPO9781843318903.003>
- Khanbabaee, K., & van Ree, T. (2001). Tannins: Classification and definition. *Natural Product Reports*, 18(6), 641-649. <https://doi.org/10.1039/b101061l>
- Khandare, R. V., & Govindwar, S. P. (2015). Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 33(8), 1697-1714. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.09.003>
- Kim, B. C., Sohn, C. K., Lim, S. K., Lee, J. W., & Park, W. (2003). Degradation of polyvinyl alcohol by *Sphingomonas* sp. SA3 and its symbiote. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(1), 70-74. <https://doi.org/10.1007/s10295-002-0010-4>
- Kim, U. J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., & Kondo, T. (2000). Periodate oxidation of crystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 1(3), 488-492. <https://doi.org/10.1021/bm0000337>
- Klatte, F. (1913). *Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Produkte aus organischen Vinylestern* (Patent No. German Patent DE281687A1).
- Kricheldorf, H. R., Nuyken, O., & Swift, G. (2005). *Handbook of polymer synthesis*. Marcel Dekker.
- Mahvi, A. ., Ebrahimi, J., nouri, J., Vaezi, F., & Ebrahimzadeh, L. (2007). Study of the efficiency of electrolysis process in phosphorus removal from the wastewater effluent of treatment plants. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences*, 12(2), 36-46. <http://sjku.muk.ac.ir/article-1-27-en.html>
- Mais sustentável a cada dia - IKEA*. (2021). <https://www.ikea.com/pt/pt/this-is-ikea/sustainable-everyday/>
- Marušincová, H., Husárová, L., Růžička, J., Ingr, M., Navrátil, V., Buňková, L., & Koutny, M. (2013). Polyvinyl alcohol biodegradation under denitrifying conditions. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 84, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.023>

- Mathews, P. G. (2005). Design of Experiments with MINITAB. In *The American Statistician* (Vol. 60, Issue 2). <https://doi.org/10.1198/tas.2006.s46>
- Mounir, B., Abdeljalil, Z., & Abdellah, A. (2014). Comparison of the Efficacy of Two Biofloculants in Water Treatment. *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, 737(36), 2277-1581.
- Nemerow, N. L. (1977). *Aguas residuales industriales. Teorías, Aplicaciones y Tratamiento*. H. Blume Ediciones.
- Oh, S. Y., Kim, H. W., Park, J. M., Park, H. S., & Yoon, C. (2009). Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 346-351. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.065>
- Polyvinyl Acetate - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit*. (2020). <https://ihsmarkit.com/products/polyvinyl-acetate-chemical-economics-handbook.html>
- Rosales, E., Sanromán, M. A., & Pazos, M. (2012). Application of central composite face-centered design and response surface methodology for the optimization of electro-Fenton decolorization of Azure B dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1738-1746. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0668-0>
- Rossi, A. F. (2014). Fenton's Process Applied to Wastewaters Treatment. *Fenton's Process Applied to Wastewaters Treatment*. <https://doi.org/10.1093/oseo/instance.00040233>
- Sahu, O., & Chaudhari, P. (2013). Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 17(2). <https://doi.org/10.4314/jasem.v17i2.8>
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., & Solera-Hernández, C. (2010). Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management*, 91(10), 2051-2058. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.013>
- Silva, A. M. T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2007). Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(1-2), 11-22. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.007>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventos, R. M. (1999). Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.11.004>
- Sobre a IKEA*. (2021). <https://www.ikea.com/pt/pt/this-is-ikea/about-us/>
- Staudinger, H. (1920). Über Polymerisation. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B*, 53, 1073-1085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cber.19200530627>
- Wacker Chemie*. (2021). <https://www.wacker.com/cms/en-us/about-wacker/overview.html>
- Wang, L., Yao, Y., Zhang, Z., Sun, L., Lu, W., Chen, W., & Chen, H. (2014). Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 251, 348-354. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.088>
- Weissermel, K., & Arpe, H.-J. (1997). *Industrial organic chemistry* (3 rd). VCH.
- Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

9 Apêndice

Apêndice A - Anexo XXII do (Decreto-Lei n.º 236/98)

Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção - % valor paramétrico	Precisão - % valor paramétrico	Exatidão - % valor paramétrico	Métodos analíticos de referência
pH	Escala de Sorensen	10	10	10	Eletrometria
Sólidos suspensos totais	mg/l	10	10	10	Centrifugação (tempo mínimo de cinco minutos. Aceleração média de 2800 g a 3200 g), secagem a 105 °C e pesagem. Filtração através de membrana filtrante de 0,45 mm, secagem 105 °C e pesagem
Temperatura	°C	10	10	10	Termometria
Carência Química em Oxigénio (CQO)	mg/L O ₂	25	25	10	Método do dicromato de potássio
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅)	mg/L O ₂	25	25	10	Determinação de O ₂ dissolvido antes e após cinco dias de incubação a 20 °C +/- 1 °C ao abrigo da luz, com adição de um inibidor da nitrificação
Arsénio Total	mg/L As	10	10	10	Espectrometria atômica com geração de hidretos. Espectrometria de absorção molecular
Cádmio Total	mg/L Cd	10	10	10	Espectrometria atômica. Polarografia.
Chumbo Total	mg/L Pb	10	10	10	Espectrometria atômica. Polarografia.
Cianetos Totais	mg/L CN	10	10	10	Volumetria. Espectrometria de absorção molecular
Cobre Total	mg/L Cu	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Espectroscopia de absorção atômica. Espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP)
Crómio Hexavalente	mg/L Cr(VI)	10	10	10	Espectrometria atômica. Espectrometria de absorção molecular
Crómio Total	mg/L Cr	-	-	-	Espectrometria atômica. Espectrometria de absorção molecular.
Mercúrio Total	mg/L Hg	20	10	20	Espectrometria atômica sem chama (vaporização a frio)
Níquel Total	mg/L Ni	10	10	10	Espectrometria atômica.

Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção - % valor paramétrico	Precisão - % valor paramétrico	Exatidão - % valor paramétrico	Métodos analíticos de referência
					Espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP)
Prata Total	mg/L Ag	-	-	-	Espectrometria atômica
Zinco Total	mg/L Zn	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Espectroscopia de absorção atômica. Espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP).
Metais (Total)	mg/L	-	-	-	Espectrometria atômica eventualmente precedida de uma extração.
Hidrocarbonetos	mg/L	25	25	10	Espectrometria no infravermelho após extração com solventes adequados. Gravimetria após extração com solventes adequados
Fenóis	mg/L C_6H_5OH	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular Método da 4-aminoantipirina. Método da paranitranilina
Óleos e Gorduras	mg/L	-	-	-	Inspeção visual e olfativa
Sulfuretos	mg/L S	-	-	-	-

Apêndice B

Apêndice B.1 - Propriedades do PVAc¹

Nome IUPAC	<i>poly (1-acetyloxiethene) poli(1-acetiloxieteno)</i>
Formula Química	$(C_4H_6O_2)_n$
Massa Molecular	86,09 g·mol ⁻¹
Massa Volúmica (25 °C)	1,19 g·cm ⁻³
Temperatura de ebulição	72,8 °C
Temperatura de fusão	-93,2 °C
Temperatura de transição vítrea	34,85 °C

¹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vinyl-acetate>.

Apêndice B.2 - Perigos²



Apêndice B.3 - Frases de Advertência de Perigo²

H225: Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H332: Nocivo por inalação

H335: Pode provocar irritação das vias respiratórias.

H351: Suspeito de provocar cancro (indicar a via de exposição se existirem provas concludentes de que o perigo não decorre de nenhuma outra via de exposição).

Apêndice B.4 - Frases de precaução²

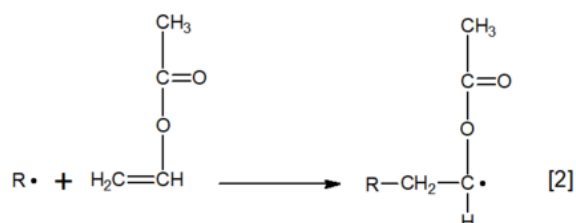
P201	Pedir instruções específicas antes da utilização.
P202	Não manusear até que todas as precauções de segurança tenham sido lidas e compreendidas.
P210	Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Não fumar.
P233	Manter o recipiente bem fechado.
P240	Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento recetor.
P241	Utilizar equipamento [elétrico/ventilação/iluminação/...] à prova de explosão.
P242	Utilizar ferramentas anti chispa.
P243	Tomar medidas para evitar acumulação de cargas eletrostáticas.
P261	Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.
P271	Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.
P280	Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial.
P281	Utilizar equipamento de proteção pessoal, conforme necessário.
P303+P361+P353	Se entrar em contacto com a pele (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água [ou tomar um duche].
P304+P312	Se inalado: ligar para um centro de investigação antivenenos/médico/... se se sentir indisposto.
P304+P340	Em caso de inalação: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração.

² https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/PT/Safety/HP_PT.htm

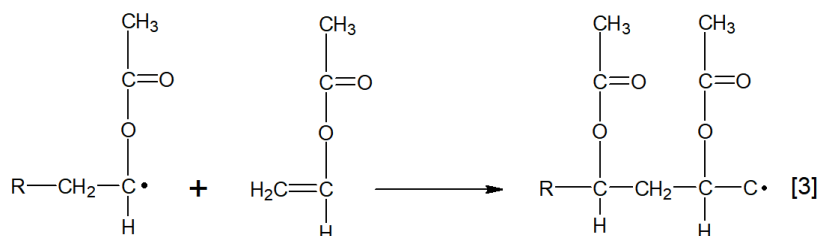
P308+P313	Se exposto ou preocupado: Obter aconselhamento/atenção médica.
P312	Caso sinta indisposição, contacte um centro de investigação antivenenos/médico/...
P370+P378	Em caso de incêndio: para extinguir utilizar...
P403+P233	Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.
P403+P235	Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.
P405	Armazenar em local fechado à chave.
P501	Eliminar o conteúdo/recipiente em ...

Apêndice B.5 - Esquema detalhado da polimerização do PVAc³

Iniciação

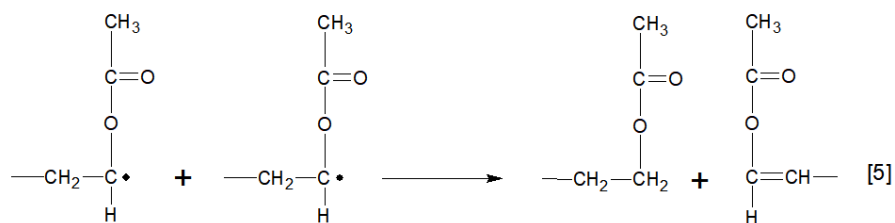
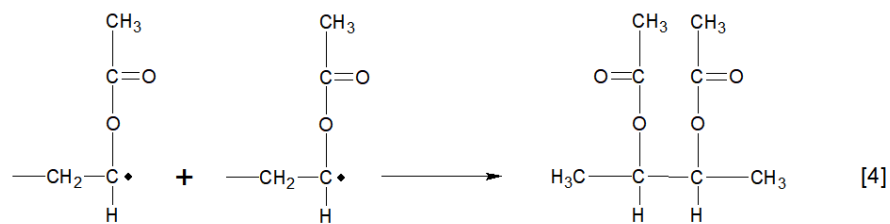


Propagação



Terminação

³ Mesquita A. (2002). Estudo Da Polimerização Do Acetato De Vinila Utilizando a Radiação Ionizante



Apêndice C - Checklist EPTARI

1º Turno				2º Turno				3º Turno			
A verificar no quadro de controlo:				A verificar no quadro de controlo:				A verificar no quadro de controlo:			
Volume bruto:		litros		Volume bruto:		litros		Volume bruto:		litros	
Volume tratado		litros		Volume tratado		litros		Volume tratado		litros	
Nº ciclos				Nº ciclos				Nº ciclos			
Alarmes/avisos ativos?	Sim		Não	Alarmes/avisos ativos?	Sim		Não	Alarmes/avisos ativos?	Sim		Não
Se sim, indicar o alarme/aviso:				Se sim, indicar o alarme/aviso:				Se sim, indicar o alarme/aviso:			
Ações tomadas:				Ações tomadas:				Ações tomadas:			
Leitura do contador de efluente tratado:		m ³		Leitura do contador de efluente tratado:		m ³		Leitura do contador de efluente tratado:		m ³	
Tratamento em curso:	Sim		Não	Tratamento em curso:	Sim		Não	Tratamento em curso:	Sim		Não
Se sim, indicar a etapa:				Se sim, indicar a etapa:				Se sim, indicar a etapa:			
Saco de lamas cheio?	Sim		Não	Saco de lamas cheio?	Sim		Não	Saco de lamas cheio?	Sim		Não
Se sim, contactar estação ambiental para a troca do saco.				Se sim, contactar estação ambiental para a troca do saco.				Se sim, contactar estação ambiental para a troca do saco.			
Aspetto das lamas no interior do big bag:				Aspetto das lamas no interior do big bag:				Aspetto das lamas no interior do big bag:			
Seca				Seca				Seca			
Pastosa				Pastosa				Pastosa			
Líquida				Líquida				Líquida			
Necessário adicionar químicos?	Sim		Não	Necessário adicionar químicos?	Sim		Não	Necessário adicionar químicos?	Sim		Não
Se sim, qual o produto químico adicionado:				Se sim, qual o produto químico adicionado:				Se sim, qual o produto químico adicionado:			
Observações:				Observações:				Observações:			
Assinatura do responsável de verificação e hora:				Assinatura do responsável de verificação e hora:				Assinatura do responsável de verificação e hora:			

Apêndice D

Análise Económica

Sulfato de alumínio + Magnafloc			Sulfato Férrico + Magnafloc			PAX18 + Magnafloc			P19 + Magnafloc		
Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL
Coagulante gasto	6	mL	Coagulante gasto	1	mL	Coagulante gasto	2	mL	Coagulante gasto	1	mL
Densidade do coagulante	1,30	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,60	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,35	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,16	g·cm ⁻³
Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL
Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³
Volume coagulante	0,012	mL·mL ⁻¹	Volume coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume coagulante	0,004	mL·mL ⁻¹	Volume coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹
Volume coagulante	12000	mL·m ⁻³	Volume coagulante	2000	mL·m ⁻³	Volume coagulante	4000	mL·m ⁻³	Volume coagulante	2000	mL·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15600	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3200	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5400	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2320	g·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15,60	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3,20	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5,40	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2,32	kg·m ⁻³
Volume gasto floculante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume gasto floculante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume gasto floculante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume gasto floculante	0,002	mL·mL ⁻¹
Volume gasto floculante	2000	mL·m ⁻³	Volume gasto floculante	2000	mL·m ⁻³	Volume gasto floculante	2000	mL·m ⁻³	Volume gasto floculante	2000	mL·m ⁻³
Massa de floculante gasta	1500	g·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1500	g·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1500	g·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1500	g·m ⁻³
Massa de floculante gasta	1,50	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1,50	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1,50	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	1,50	kg·m ⁻³
€ do coagulante	95,48	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	361,53	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	290,58	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	437,00	€·ton ⁻¹
€ do coagulante por kg	0,10	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,36	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,29	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,44	€·kg ⁻¹
€ de coagulante por m ³	1,49	€·m ⁻³	€ de coagulante por m ³	1,16	€·m ⁻³	€ de coagulante por m ³	1,57	€·m ⁻³	€ de coagulante por m ³	1,01	€·m ⁻³
€ do floculante	1,38	€·kg ⁻¹	€ do floculante	1,38	€·kg ⁻¹	€ do floculante	1,38	€·kg ⁻¹	€ do floculante	1,38	€·kg ⁻¹
€ de floculante por m ³	2,06	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	2,06	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	2,06	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	2,06	€·m ⁻³
€ total gasto por m ³	3,55	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	3,22	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	3,63	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	3,08	€·m ⁻³

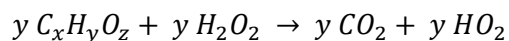
Sulfato de alumínio + Catiônico			Sulfato Férrico + Catiônico			PAX18 + Catiônico			P19 + Catiônico		
Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL
Coagulante gasto	6	mL	Coagulante gasto	1	mL	Coagulante gasto	2	mL	Coagulante gasto	1	mL
Densidade do coagulante	1,30	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,60	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,35	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,16	g·cm ⁻³
Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL
Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,75	g·cm ⁻³
Volume gasto coagulante	0,01	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,004	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹
Volume gasto coagulante	12000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	2000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	4000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	2000	mL·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15600	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3200	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5400	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2320	g·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15,60	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3,20	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5,40	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2,32	kg·m ⁻³
Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³
Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³
€ do coagulante	95,48	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	361,53	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	290,58	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	437,00	€·ton ⁻¹
€ do coagulante por kg	0,10	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,36	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,29	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,44	€·kg ⁻¹
€ de coagulante m ³	1,49	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,16	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,57	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,01	€·m ⁻³
€ do floculante	664,00	€·ton ⁻¹	€ do floculante	664,00	€·ton ⁻¹	€ do floculante	664,00	€·ton ⁻¹	€ do floculante	664,00	€·ton ⁻¹
€ do floculante kg	1,67	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,67	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,67	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,67	€·kg ⁻¹
€ de floculante por m ³	3,34	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,34	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,34	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,34	€·m ⁻³
€ total gasto por m ³	4,83	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,50	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,91	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,35	€·m ⁻³

Sulfato de alumínio + Aniônico			Sulfato Férrico + Aniônico			PAX18 + Aniônico			P19 + Aniônico		
Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL	Caudal tratado	500	mL
Coagulante gasto	6	mL	Coagulante gasto	1	mL	Coagulante gasto	2	mL	Coagulante gasto	1	mL
Densidade do coagulante	1,30	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,60	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,35	g·cm ⁻³	Densidade do coagulante	1,16	g·cm ⁻³
Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL	Floculante gasto	1	mL
Densidade do floculante	0,80	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,80	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,80	g·cm ⁻³	Densidade do floculante	0,80	g·cm ⁻³
Volume gasto coagulante	0,01	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,004	mL·mL ⁻¹	Volume gasto coagulante	0,002	mL·mL ⁻¹
Volume gasto coagulante	12000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	2000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	4000	mL·m ⁻³	Volume gasto coagulante	2000	mL·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15600	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3200	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5400	g·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2320	g·m ⁻³
Massa de coagulante gasta	15,60	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	3,20	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	5,40	kg·m ⁻³	Massa de coagulante gasta	2,32	kg·m ⁻³
Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³	Massa de floculante gasta	0,002	g·cm ⁻³
Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³	Massa de floculante gasta	2,00	kg·m ⁻³
€ do coagulante	95,48	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	361,53	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	290,58	€·ton ⁻¹	€ do coagulante	437,00	€·ton ⁻¹
€ do coagulante por kg	0,10	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,36	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,29	€·kg ⁻¹	€ do coagulante por kg	0,44	€·kg ⁻¹
€ de coagulante m ³	1,49	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,16	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,57	€·m ⁻³	€ de coagulante m ³	1,01	€·m ⁻³
€ do floculante	1577,42	€·ton ⁻¹	€ do floculante	1577,42	€·ton ⁻¹	€ do floculante	1577,42	€·ton ⁻¹	€ do floculante	1577,42	€·ton ⁻¹
€ do floculante kg	1,58	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,58	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,58	€·kg ⁻¹	€ do floculante kg	1,58	€·kg ⁻¹
€ de floculante por m ³	3,15	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,15	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,15	€·m ⁻³	€ de floculante por m ³	3,15	€·m ⁻³
€ total gasto por m ³	4,64	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,31	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,72	€·m ⁻³	€ total gasto por m ³	4,17	€·m ⁻³

Apêndice E

Cálculo do H₂O₂ estequiométrico

Reação química:



TOC (ou COT) efluente = $x \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de C

Massa de carbono = $12,01 \text{ g} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Carbono TOC = $y = x \times 12,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de C

H₂O₂ estequiométrico = $y \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H₂O₂

Molaridade = $34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$