



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Edna Beatriz Pedro Santos

**AVALIAÇÃO E MODELAÇÃO DA INFLUÊNCIA
DE PARÂMETROS PROCESSUAIS DE UMA
INDÚSTRIA DE PAPEL NA QUALIDADE DAS
SUAS ÁGUAS RESIDUAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pela Engenheira Cláudia Soares e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2021

Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Avaliação e modelação da influência de parâmetros processuais de uma indústria de papel na qualidade das suas águas residuais

Edna Beatriz Pedro Santos

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pela Engenheira Cláudia Soares. apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2021



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

*Aos meus pais, Mário e Cristina,
e ao meu irmão Diogo.*

Agradecimentos

Aqui presto o meu agradecimento a todas as pessoas que me apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Começo por agradecer ao professor Paulo Ferreira e à Engenheira Cláudia Soares pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho numa indústria. Agradeço toda a ajuda, apoio e disponibilidade prestada.

Em particular, agradeço ao Engenheiro Marco Xavier, que me acompanhou ao longo deste trabalho, pela disponibilidade incondicional, apoio, por toda a partilha de conhecimentos, e pelo entusiasmo que me transmitiu.

Agradeço também ao professor Marco Reis por toda a disponibilidade, apoio, ajuda prestada e conhecimento transmitido.

À Prado - Cartolinas da Lousã, por me terem tão bem acolhido no estágio de curta duração que efetuei.

À minha família, em especial aos meus avós, pais e irmão, pelo exemplo de perseverança e humildade, por todo o apoio, paciência e carinho.

E aos meus amigos, que apesar do isolamento social imposto pela pandemia, sempre me apoiaram e ajudaram a não perder o ânimo.

A todos, um sincero obrigado!

“O caos é uma ordem por decifrar”

José Saramago

Resumo

Perante a necessidade de uma gestão mais adequada das descargas dos efluentes industriais, tornou-se indispensável um controlo e conhecimento mais aprofundado da influência do processo produtivo na qualidade das águas industriais. O presente trabalho foi desenvolvido com a finalidade de avaliar a influência de alguns parâmetros processuais na qualidade das águas residuais industriais na empresa Prado - Cartolinas da Lousã.

Para concretizar este objetivo procedeu-se, numa primeira fase, a uma análise criteriosa do comportamento dos valores dos pseudo-parâmetros que caracterizam a qualidade das águas referentes aos papéis brancos e aos papéis coloridos. No sentido de facilitar a interpretação e análise dos dados, houve a necessidade de selecionar um pseudo-parâmetro que representasse a variabilidade dos restantes pseudo-parâmetros e descrevesse a qualidade das águas residuais industriais. Da análise de correlações entre pseudo-parâmetros, e seguindo critérios previamente estabelecidos, foi selecionado o pseudo-parâmetro CQO(SP).

Complementarmente, foram selecionados os parâmetros processuais que revelaram ter maior influência no valor do CQO(SP), também da análise de correlações entre parâmetros e através do método de seleção de variáveis por *stepwise*. Em paralelo, identificaram-se os *outliers* das amostras de papéis brancos e de papéis coloridos com recurso à técnica de análise dos componentes principais (ACP) e à análise do comportamento dos resíduos do modelo de regressão *stepwise*.

Numa segunda fase, foram construídos modelos de regressão com o método dos mínimos quadrados parciais de regressão (PLS), utilizando os parâmetros processuais selecionados na etapa anterior, com a finalidade de estudar a influência e contribuição dos parâmetros processuais no valor do CQO(SP).

Os resultados obtidos relevaram que o fabrico de papéis mais brancos conduz a valores de CQO(SP) mais elevados. Este facto indicou que os parâmetros processuais com maior influência na qualidade das águas residuais industriais são as pastas *kraft* mais branqueadas, os corantes, o branqueador óptico, as cargas minerais, a quantidade de água tratada recirculada para o processo e o tempo de paragens devido a mudanças de fabrico.

Abstract

Taking into consideration the need for an adequate management of industrial effluents discharges, it has become essential to control and understand the influence of the industrial process on water quality. The present work was developed with the purpose of evaluating the effect of some process parameters on the quality of industrial water at Prado - Cartolinas da Lousã.

To achieve the major goal of the present work, the industrial water quality parameters were initially evaluated, regarding white and colored papers. In order to interpret and analyse the data, it was necessary to select a pseudo-parameter that would be able to represent the variability of the remaining, and that could describe the quality of industrial wastewater. From the correlation analysis between the pseudo-parameters, and following previously established criteria, the COD was the selected pseudo-parameter.

In addition, were selected the process parameters which revealed to have a greater influence on the COD value, based on the correlation analysis between parameters and through the *stepwise* selection method. Simultaneously, the outliers of the white and colored papers samples were identified using principal component analysis (PCA), and by observing residual plots from the *stepwise* regression model. In a final stage, regression models were build using partial least squares regression (PLS regression) with the selected process parameters, in order to study the influence and contribution of the process parameters on the COD value.

The results revealed that the manufacture of more bleached papers leads to higher of COD values. This fact indicated that the process parameters with the greatest influence on industrial wastewater quality are bleached *kraft* pulps, the dyes, optical brightening agents (OBA), the mineral filler, the amount of treated water recirculated for the process and downtime due to manufacturing changes.

Conteúdo

Nomenclatura	xxx
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e objetivos	1
1.2 Motivação	2
1.3 Estrutura da dissertação	3
2 Processo Produtivo da Prado	4
2.1 Descrição do processo de fabrico do papel	4
2.1.1 Aditivos	6
3 Tratamento das Águas Residuais	13
3.1 Enquadramento legal e caracterização das águas residuais	13
3.2 Descrição do tratamento das águas residuais	14
3.3 Descrição do tratamento de lamas	18
3.4 Pontos de recolha de amostras de água residual	19
4 Metodologias Aplicadas	21
4.1 Medidas de associação entre variáveis	21
4.2 Análise multivariada	22
4.2.1 Análise dos componentes principais (ACP)	23
4.2.2 Método dos mínimos quadrados parciais de regressão (PLS)	25
4.2.3 Métodos de seleção de variáveis	26

5	Base de Dados	27
5.1	Descrição da base de dados	27
6	Tratamento e Discussão dos Resultados	34
6.1	Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas	34
6.1.1	Papéis Brancos - Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas	37
6.1.2	Papéis Coloridos - Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas	40
6.2	Análise e seleção dos parâmetros processuais	41
6.2.1	Papéis Brancos - Análise dos Componentes Principais	42
6.2.2	Papéis Brancos - Método de regressão <i>stepwise</i>	45
6.2.3	Papéis Brancos - Definição dos <i>outliers</i>	46
6.2.4	Papéis Brancos - Seleção e análise dos parâmetros processuais a implementar nos modelos de regressão PLS	49
6.2.5	Papéis Brancos - Modelo de regressão PLS	53
6.2.6	Papéis Coloridos - Análise dos Componentes Principais	57
6.2.7	Papéis Coloridos - Método de regressão <i>stepwise</i>	59
6.2.8	Papéis Coloridos - Definição dos <i>outliers</i>	60
6.2.9	Papéis Coloridos - Seleção e análise dos parâmetros processuais a implementar nos modelos de regressão PLS	62
6.2.10	Papéis Coloridos - Modelo de regressão PLS	65
7	Conclusões	68
8	Sugestões para Trabalhos Futuros	70
A	Diagramas de funcionamento dos processos de preparação da pasta e da máquina de papel	77
B	Diagrama de funcionamento do sistema de ozonização e da ETA	80
C	Base de dados	82

D	Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas	95
D.1	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 56 observações.	95
D.2	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos, de uma amostra com 163 observações.	101
D.3	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o pseudo-parâmetros CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos, de uma amostra com 178 observações.	104
E	Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas relativos aos papéis brancos	106
E.1	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 37 observações.	106
E.2	ACP de uma amostra com 37 observações que inclui os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH relativos aos papéis brancos	112
E.3	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 32 observações.	115
E.4	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o CQO(ES), o CBO ₅ (SS), o CQO(SS), o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 22 observações.	119
E.5	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 106 observações.	120
F	Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas relativos aos papéis coloridos	121
F.1	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH, de uma amostra com 16 observações.	121
F.2	ACP de uma amostra com 16 observações que inclui os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH, relativos aos papéis coloridos	127
F.3	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH, de uma amostra com 14 observações.	129

F.4	Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 21 observações.	133
G	Resultados da análise e seleção dos parâmetros processuais relativos aos papéis brancos	134
G.1	ACP - Papéis Brancos	136
G.2	Método <i>stepwise</i> - Papéis Brancos	142
G.3	Modelos de regressão PLS - Papéis Brancos	143
G.3.1	VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos construídos relativos aos papéis brancos	143
G.3.2	Representação dos <i>loadings</i> dos fatores latentes relativas aos papéis brancos	149
H	Resultados da análise e seleção dos parâmetros processuais relativos aos papéis coloridos	152
H.1	ACP - Papéis Coloridos	154
H.2	Método <i>stepwise</i> - Papéis Coloridos	158
H.3	Modelos de regressão PLS - Papéis Coloridos	159
H.3.1	VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos construídos relativos aos papéis coloridos	159
H.3.2	Representação dos <i>loadings</i> dos fatores latentes relativas aos papéis coloridos	162
I	Ficheiro Excel: Ordem de Fabrico	165
II	Ficheiro Excel: Águas	167
III	Ficheiro Excel: Produtos químicos	169
IV	Ficheiro: Informação do processo	171
V	Ficheiro Excel: Parte Diária	173
VI	Ficheiro Excel: Composições papéis	175

VI Ficheiro Excel: Registo de produção	178
VII Ficheiro Excel: Consumo-leitura das águas	180

Lista de Figuras

2.1	Diagrama simplificado do processo de preparação da pasta.	4
2.2	Diagrama simplificado da máquina de papel.	5
2.3	<i>Size press</i>	6
2.4	Estrutura molecular do AKD (a) e do ASA (b) (Adaptado de Hagiopol & Johnston, 2012).	9
2.5	Estrutura molecular de uma molécula de branqueador dissulfônico (a), tetrasulfônico (b) e hexasulfônico (c) (Adaptado de Holik, 2013).	10
3.1	Diagrama de funcionamento dos processos de tratamento preliminar e primário.	15
3.2	Configuração do microfiltro (Adaptado de Machinery, s.d.).	16
3.3	Diagrama de funcionamento do tratamento secundário.	17
3.5	Diagrama simplificado do processo de tratamento de lamas.	19
6.1	Representações gráficas dos <i>scores</i> para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 3, e (c) 2 e 3.	36
A.1	Diagrama de funcionamento do processo de preparação da pasta.	78
A.2	Diagrama de funcionamento da máquina de papel.	79
B.1	Diagrama de funcionamento do sistema de ozonização e da ETA.	81
E.1	Representações gráficas dos <i>scores</i> para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 4, (c) 1 e 7, (d) 2 e 4, (e) 2 e 7, e (f) 4 e 7.	113
F.1	Representações gráficas dos <i>scores</i> para os CP's 1 e 2.	128

G.1	Representações gráficas dos <i>scores</i> para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 5, (c) 1 e 12, (d) 1 e 13, (e) 2 e 5, (f) 2 e 12, (g) 2 e 13, (h) 5 e 12, (i) 5 e 13, e (j) 12 e 13.	139
G.2	Representação da estatística T^2 de <i>Hotelling</i> da amostra de papéis brancos.	141
G.3	<i>Studentized residuals</i> da amostra de papéis brancos.	142
G.4	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPS-B.	143
G.5	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPT-B.	144
G.6	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-B.	144
G.7	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo PLS indicado na Tabela G.4.	145
G.8	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-B.	146
G.9	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-B.	148
G.10	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo ACPS-B. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.	149
G.11	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo SCPT-B. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.	149
G.12	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo DEF1-B. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.	150
G.13	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo DEF2-B. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.	150
G.14	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo STEP-B. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.	151
H.1	Representações gráficas dos <i>scores</i> para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 5 e (c) 2 e 5.	156
H.2	Representação da estatística T^2 de <i>Hotelling</i> da amostra de papéis coloridos.	157
H.3	<i>Studentized residuals</i> da amostra de papéis coloridos.	158
H.4	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-C.	159

H.5	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-C.	160
H.6	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-C.	160
H.7	Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo PLS indicado na Tabela H.4.	161
H.8	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo DEF1-C. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.	162
H.9	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo DEF2-C.	162
H.10	<i>Loadings</i> dos fatores latentes do modelo STEP-C. A vermelho indicam-se os <i>loadings</i> do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.	163

Lista de Tabelas

3.1	Valores limite de emissão dos parâmetros monitorizados na descarga de águas residuais (Anexos VI e XVIII do Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto).	13
5.1	Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo (Continuação na página seguinte).	29
5.2	(Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).	30
5.3	(Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).	31
5.4	(Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).	32
5.5	(Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas.	33
6.1	Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros da uma amostra cujo tempo de fabrico dos papéis foi desprezado (37 observações), e de uma amostra que foi considerado um tempo de fabrico mínimo dos papéis de 12 horas (23 observações).	38
6.2	Coefficientes de correlação linear entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais Carga, Cola, Branq. (SP), Basoplast, Softex e Anti-espumas em base horária e em base de papel produzido, relativos aos papéis brancos e coloridos.	41

6.3	Características das amostras de dados representativas dos papéis brancos e coloridos.	42
6.4	<i>Outliers</i> da amostra de papéis brancos definidos através da ACP.	43
6.5	Coefficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis brancos, antes e após a remoção dos <i>outliers</i>	44
6.6	Modelos de regressão da amostra de papéis brancos, antes e após a eliminação dos <i>outliers</i> , obtidos com o método <i>stepwise</i>	46
6.7	Observações anômalas da amostra de papéis brancos e respectivas causas identificadas pelo autor.	48
6.8	Coefficientes de correlação linear entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis brancos, após a eliminação dos <i>outliers</i> definidos pelo autor.	49
6.9	Parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método <i>stepwise</i> , relativos aos papéis brancos.	50
6.10	Quantidades médias de corante e branqueador óptico adicionados no <i>pulper</i> durante o fabrico de diferentes “tipos” de papéis brancos.	52
6.11	Modelos de regressão com o método PLS dos papéis brancos.	54
6.12	<i>Outliers</i> da amostra de papéis coloridos definidos através da ACP.	57
6.13	Coefficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis coloridos, antes e após a remoção dos <i>outliers</i>	58
6.14	Modelos de regressão da amostra de papéis coloridos, antes e após a eliminação dos <i>outliers</i> , obtidos com o método <i>stepwise</i>	59
6.15	Observações anômalas da amostra de papéis coloridos e respectivas causas identificadas pelo autor.	61
6.16	Coefficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de coloridos após a eliminação do <i>outlier</i> definido pelo autor.	62
6.17	Parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método <i>stepwise</i> , referentes aos papéis coloridos.	63
6.18	Modelos de regressão com o método PLS dos papéis coloridos.	66
D.1	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais, de uma amostra com 56 observações (Continuação na página seguinte).	96
D.2	(Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais, de uma amostra com 56 observações.	97

D.3	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP, de uma amostra com 56 observações.	98
D.4	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES, de uma amostra com 56 observações.	98
D.5	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS, de uma amostra com 56 observações.	99
D.6	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC, de uma amostra com 56 observações.	99
D.7	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST, de uma amostra com 56 observações.	99
D.8	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO, de uma amostra com 56 observações.	99
D.9	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO ₅ , de uma amostra com 56 observações.	100
D.10	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond, de uma amostra com 56 observações.	100
D.11	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH, de uma amostra com 56 observações.	100
D.12	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros T, de uma amostra com 56 observações.	100
D.13	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos (Continuação na página seguinte). . . .	102
D.14	(Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos.	103
D.15	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo o pseudo-parâmetro CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos.	105
E.1	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações (Continuação na página seguinte).	107

E.2	(Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	108
E.3	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	109
E.4	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	109
E.5	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	110
E.6	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	110
E.7	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	110
E.8	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	110
E.9	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO ₅ relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	111
E.10	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	111
E.11	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	111
E.12	Coefficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros T relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.	111
E.13	Valores dos <i>loadings</i> dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH para cada CP retido. A negrito indicam-se os pseudo-parâmetros mais relevantes na análise.	112
E.14	Número de vezes que cada observação da amostra foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos <i>scores</i> dos CP's 1, 2, 4 e 7. A negrito indicam-se as observações consideradas <i>outliers</i> da amostra.	114
E.15	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações (Continuação na página seguinte).	116

E.16 (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações.	117
E.17 Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO e do CBO ₅ relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações.	118
E.18 Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(ES), o CBO ₅ (SS), o CQO(SS), o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 22 observações relativa aos papéis brancos.	119
E.19 Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 106 observações relativa aos papéis brancos.	120
F.1 Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações (Continuação na página seguinte).	122
F.2 (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	123
F.3 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	124
F.4 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	124
F.5 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	125
F.6 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	125
F.7 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	125
F.8 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	125
F.9 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO ₅ relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	126
F.10 Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	126

F.11	Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.	126
F.12	Valores dos <i>loadings</i> dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH para cada CP retido. A negrito indicam-se os pseudo-parâmetros mais relevantes na análise.	127
F.13	Número de vezes que cada observação da amostra foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos <i>scores</i> dos CP's 1 e 2. A negrito indicam-se as observações consideradas <i>outliers</i> da amostra.	128
F.14	(Continuação na página seguinte) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações. . .	130
F.15	(Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO ₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações.	131
F.16	Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO e do CBO ₅ relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações.	132
F.17	Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 21 observações relativa aos papéis coloridos.	133
G.1	Valores dos <i>loadings</i> do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para cada CP retido, relativos à amostra de papéis brancos. A negrito indicam-se os valores dos <i>loadings</i> do CQO(SP) dos CP's selecionados. 137	137
G.2	Número de vezes que cada observação da amostra de papéis brancos foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos <i>scores</i> dos CP's 1, 2, 5, 12 e 13. A negrito indicam-se as observações consideradas <i>outliers</i> da amostra.	140
G.3	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.4. . .	143
G.4	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.6. . .	145
G.5	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.7. . .	146
G.6	Modelos de regressão PLS construídos a partir do modelo DEF2-B adicionando o parâmetro M.fabrico.	147
G.7	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.9. . .	148
H.1	Valores dos <i>loadings</i> do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para cada CP retido, relativos à amostra de papéis coloridos. A negrito indicam-se os valores dos <i>loadings</i> do CQO(SP) dos CP's selecionados. 155	155

H.2	Número de vezes que cada observação da amostra de papéis coloridos foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos <i>scores</i> dos CP's 1, 2 e 5. A negrito indicam-se as observações consideradas <i>outliers</i> da amostra.	156
H.3	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.4. . .	159
H.4	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.6. . .	161
H.5	Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.7. . .	161

Nomenclatura

ACP– Análise dos Componentes Principais

AKD– Dímero de alquil ceteno

ASA– Anidrido alquenil succínico

CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias

Cond– Condutividade

CP's– Componentes Principais

CQO– Carência Química de Oxigénio

EP– Entrada do tratamento primário

ES– Entrada do tratamento secundário

ETA– Estação de Tratamento de Água

ETARI– Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

N– Azoto Total

OF– Ordem de Fabrico

P– Fósforo Total

PAM– Poliacrilamidas

PCL– Prado - Cartolinas da Lousã, S.A.

PLS– Partial Least Squares

R² - Coeficiente de determinação

R²_{ajust} - Coeficiente de determinação ajustado

SC– Saída da composta

SP– Saída do tratamento primário

SQC– Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear

SS– Saída do tratamento secundário

SST– Sólidos Suspensos Totais

T – Temperatura

T^2 - Estatística T^2 de *Hotelling*

VIF – Fator de inflação da variância

VIP – Importância da variável para a projeção

VLE – Valor limite de emissão

X – Variável de entrada

Y – Variável resposta

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos

A presente dissertação surgiu da necessidade de controlar e determinar as principais influências processuais na qualidade das águas residuais industriais na empresa Prado - Cartolinas da Lousã, S.A. (PCL). O trabalho desenvolvido focou-se na avaliação da influência de alguns parâmetros processuais na qualidade das águas, de forma a encontrar meios ou procedimentos que permitam uma resposta mais rápida e eficiente a possíveis anomalias que influenciem a qualidade das águas processuais.

A PCL é especializada no fabrico e comércio de cartolinas do tipo *Bristol**, papel de desenho e papel de impressão e escrita. A sua atividade remonta a finais do século XVII no lugar do Penedo, na Lousã. Porém, a data da instalação do primeiro engenho continua a ser uma incógnita. Em 1716 foi autorizada, pelo rei D. João V, a instalação de uma fábrica com o intuito de abastecer a Universidade de Coimbra com papel. Mais tarde, entre 1875 e 2003, a empresa foi associada às unidades fabris de Vale Maior, Marianaia e Tomar, e em 2003 surgiu a Prado - Cartolinas da Lousã, S.A., como resultado da cisão da Companhia do Papel do Prado, S.A. (CPP).

O papel fabricado na PCL é produzido sobretudo a partir de pasta *kraft* branqueada, com gramagens compreendidas entre 120 g/m² e 400 g/m². A empresa produz cartolinas do tipo *Bristol* brancas e de cores, existindo uma gama de 31 cores padrão, cores especiais, extra catálogo e ainda, conforme a especificação do cliente.

A empresa tem uma capacidade de volume de produção bruta de papel de 116 ton/dia, e é líder no mercado ibérico, exportando mais de 80% da sua produção para cerca de 50 países (PCL, 2018).

No âmbito do estudo da qualidade das águas residuais industriais, foram compilados os valores diários dos parâmetros que caracterizam a qualidade das águas em diferentes pontos da estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI). Conjuntamente foram recolhidos os dados de alguns parâmetros processuais, nomeadamente os “tipos” de papéis fabricados e os seus respetivos tempos de produção, de lavagem, de paragem da máquina de papel e de paragem para mudanças de fabrico. Além disso, ainda foram reunidas

*Papel de gramagem superior a 220 g/m², que pode ter diferentes cores.

as quantidades de alguns produtos químicos adicionados e matérias primas utilizadas na produção de cada “tipo” de papel, a quantidade de água fresca e recirculada da ETARI adicionada no processo industrial, a ozonia e o número de quebras da folha na máquina de papel.

O fator de destaque do presente trabalho prende-se com a utilização de técnicas de análise multivariada para avaliar a influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas residuais industriais. Numa fase inicial, procedeu-se à análise e interpretação das correlações existentes entre pseudo-parâmetros de qualidade das águas, e entre alguns pseudo-parâmetros e os parâmetros processuais. Esta análise foi efetuada com o intuito de identificar um, ou mais, pseudo-parâmetros que representem a variabilidade dos dados dos restantes pseudo-parâmetros relevantes para o estudo, e que traduzam a qualidade das águas processuais.

Posteriormente, analisaram-se os valores dos coeficientes de correlação linear e recorreu-se à técnica de análise dos componentes principais (ACP), ao método de seleção de variáveis por *stepwise* e ao método dos mínimos quadrados parciais de regressão (PLS) com o propósito de identificar os parâmetros processuais com melhores correlações com pseudo-parâmetro selecionado. A utilização destas ferramentas estatísticas permitiu também definir e analisar os *outliers* das diferentes amostras de dados.

De referir, que a análise e seleção dos parâmetros e dos *outliers* das amostras teve em consideração os resultados da aplicação dos métodos mencionados, a bibliografia existente e o conhecimento acumulado da empresa e do autor, de modo a que as conclusões obtidas permitissem a implementação de medidas de melhoria do processo na PCL.

1.2 Motivação

A indústria de pasta e papel é uma grande consumidora de água. Este recurso é utilizado em praticamente todas as etapas de fabricação e a sua qualidade afeta tanto as características do papel como a eficiência do processo, atuando desde o desenvolvimento de ligações entre fibras até ao arrefecimento e limpeza de equipamentos (M. Hubbe, 2007).

No entanto, este sector tem sido apontado como a principal causa de contaminação dos recursos hídricos, devido à descarga de efluentes e resíduos sólidos para o meio ambiente. Este facto levou o setor a ser confrontado com a obrigatoriedade de gestão adequada das descargas dos seus efluentes, assim como, a investir em formas de reutilização e redução do consumo de águas frescas (Ali & Sreekrishnan, 2001; Gavrilescu et al., 2008).

Com efeito, a necessidade de descarregar os efluentes em concordância com a legislação em vigor, tem motivado a empresa a procurar formas de responder mais rápida e eficazmente a possíveis anomalias que influenciem a qualidade das águas. Deste modo, o trabalho desenvolvido focou-se na identificação de possíveis influências de alguns parâmetros processuais na qualidade das águas residuais industriais.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 8 capítulos. Nos capítulos 2 e 3 é feita uma breve descrição do processo de fabrico de papel da PCL e do processo de tratamento das águas residuais industriais, respetivamente. O capítulo 4 expõe os métodos estatísticos utilizados na avaliação e modelação dos dados dos parâmetros estudados no presente trabalho, sendo que, no capítulo 5 é feita a descrição desses parâmetros - integrados numa base de dados. No capítulo 6 é apresentada a metodologia empregue para a concretização do objetivo definido, e são discutidos os resultados obtidos. As principais conclusões do trabalho, que agrupam as que foram sendo avançadas ao longo do capítulo 6, encontram-se no capítulo 7. Por último, no capítulo 8 são enunciadas algumas recomendações de trabalho futuro.

Capítulo 2

Processo Produtivo da Prado

2.1 Descrição do processo de fabrico do papel

A PCL opera de forma não integrada, isto é, dedica-se exclusivamente ao fabrico de papel, e labora em regime contínuo, com ciclos de produção aproximadamente mensais alternados com paragens para lavagem dos equipamentos. A principal matéria prima utilizada é pasta *kraft* branqueada, e esta é adquirida seca em forma de fardo.

O processo de fabrico do papel compreende três estágios:

- Preparação da pasta
- Máquina de papel
- Acabamentos e embalagem

No processo de **preparação da pasta**, representado pela Figura 2.1, as matérias primas são sujeitas às operações de desintegração, depuração, despastilhagem e refinação, com o objetivo de obter uma suspensão de fibras individualizadas que atenda às exigências de qualidade impostas ao papel produzido e aos requisitos da máquina de papel (Holik, 2013).

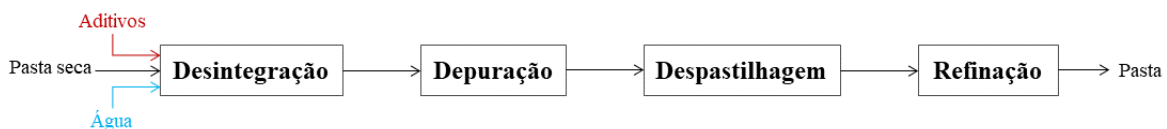


Figura 2.1: Diagrama simplificado do processo de preparação da pasta.

Primeiro dá-se a operação de desintegração da pasta. Esta etapa permite quebrar as ligações interfibras através de um tratamento mecânico, num equipamento designado por *pulper*. No *pulper* é adicionada pasta seca, água e alguns aditivos (branqueador óptico, corantes e enzima). Em paralelo opera o *pulper de fim de máquina*, cuja principal função é desintegrar as aparas resultantes do corte do produto acabado, na secção de acabamentos, com vista ao aproveitamento do excesso de produto na sua totalidade (LA, 2016).

Em seguida, a pasta é encaminhada para as unidades de depuração e despastilhagem. No processo de depuração são removidas impurezas de maior densidade provenientes da pasta, da água adicionada no processo de desintegração e do desgaste dos equipamentos. A despastilhagem tem como função desintegrar aglomerados de fibras que não foram individualizados durante a operação de desintegração (Holik, 2013).

Por fim, dá-se a operação de maior importância no processo de preparação da pasta - a refinação. Esta operação visa reduzir a rigidez das fibras e aumentar a sua capacidade de estabelecer ligações entre si através de um tratamento mecânico em meio aquoso, no qual as fibras são sujeitas a uma ação intensiva de tensões de corte. A aplicação continuada destas tensões altera a morfologia das fibras e a sua estrutura física e química, levando à fibrilação externa e interna (Ferreira, 2000).

Os fenómenos de fibrilação interna e externa facilitam a entrada de água na parede da fibra (intumescimento interfibrilar), o aumento da área disponível de ligação entre fibras e a redução da rigidez da fibra melhorando a sua flexibilidade e colapsabilidade. Assim, estes fenómenos aumentam o potencial de ligação das fibras resultando no aumento da densidade e resistência mecânica do papel (resistência à tração e ao rebentamento) e diminuição da opacidade e porosidade do papel (Carvalho, 1999; Ferreira, 2000).

Deste modo, a refinação é a operação que melhor permite controlar as propriedades papeleiras finais. No entanto, exige grande atenção para que a resistência das fibras não seja demasiado afetada.

O estágio seguinte consiste na transformação da suspensão fibrosa numa folha contínua na **máquina de papel**. Este equipamento compreende várias secções - formação da folha, prensagem, pré-secagem, revestimento superficial, pós-secagem, calandragem e enrolamento da folha, como demonstrado na Figura 2.2.

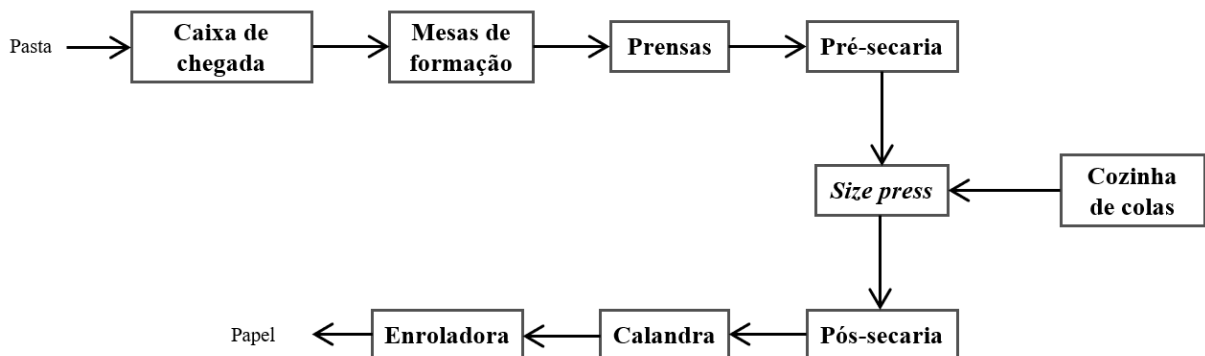


Figura 2.2: Diagrama simplificado da máquina de papel.

Primeiro a suspensão fibrosa é uniformemente distribuída por toda a largura das teias, a uma velocidade e pressão constantes através da caixa de chegada. A formação da folha inicia-se nas duas mesas de formação existentes, nas quais a água livre é drenada, por ação da gravidade e diferença de pressão, e sobre a qual os materiais sólidos que formam a folha ficam retidos (Biermann, 1996).

A utilização de duas mesas de formação permite produzir papéis de altas gramagens. Em cada mesa de formação é formada uma folha de gramagem inferior e estas são unidas, formando uma folha de gramagem superior, através da pulverização de amido entre as duas camadas da folha e da ação de compressão de um rolo (Marques, 2013).

A secção seguinte da máquina de papel apresenta três conjuntos de duas prensas. Algumas prensas estão envolvidas numa tela, designada por feltro, com a função de remover mecanicamente a água livre, tornando a folha mais lisa e compacta. A água livre drenada é absorvida pelo feltro que, por sua vez é removida do mesmo por ação de vácuo.

Em seguida dá-se a operação de secagem, na qual a água retida na folha por forças capilares é removida por ação do calor, através do contacto com uma série de cilindros aquecidos internamente com vapor saturado (Biermann, 1996).

Entre secadores está localizada uma prensa horizontal, designada por *size press*, utilizada para fazer a colagem superficial do papel. A folha passa entre dois rolos, como demonstrado na Figura 2.3, entre os quais se encontra uma solução de amido e outros aditivos. O papel absorve parte da solução, o excesso é recirculado, e a folha volta a ser seca (Biermann, 1996; Ramos, 2010).



Figura 2.3: *Size press*.

No entanto o tratamento do papel em *size press* apresenta algumas limitações, em particular ao nível da quantidade de água absorvida, uma vez que o excesso de água absorvida pode causar rugosidade na folha e aumentar o consumo energético na secaria (Brander & Thorner, 1997).

Após a secagem da folha, esta é submetida a um tratamento mecânico por pressão e fricção, efetuado por um sistema de rolos conhecido por calandra, que uniformiza e melhora a suavidade e brilho da superfície. Por fim, o papel é enrolado em bobinas, na enroladora (Biermann, 1996).

O apêndice A inclui os diagramas de funcionamento dos processos de preparação da pasta e da máquina de papel, nos quais estão também indicados os locais onde são adicionados alguns aditivos, águas frescas e águas processuais.

2.1.1 Aditivos

No processo de fabrico do papel são adicionados diversos reagentes químicos com o objetivo de melhorar as qualidades do produto final e as variáveis operacionais. Conforme a sua função, os reagentes são designados por químicos funcionais ou químicos de processo.

Os químicos funcionais, como por exemplo as cargas minerais, o amido, os agentes de colagem, os branqueadores ópticos e os corantes, determinam as propriedades finais do

papel. Enquanto que os químicos de processo, como os agentes de retenção e drenagem, os dispersantes, os biocidas e os anti-espumas, são utilizados para melhorar o funcionamento da máquina de papel, não ficando retidos na folha (Biermann, 1996).

Químicos Funcionais

Cargas Mineraias

As cargas minerais são um dos principais reagentes químicos incorporados no papel, podendo representar cerca de 20 a 30% da sua composição. A sua utilização permite modificar as propriedades do papel e reduzir custos económicos do processo.

A modificação das propriedades papeleiras decorre do preenchimento dos espaços vazios entre as fibras, conferindo assim boas propriedades de porosidade e lisura ao papel, melhora algumas propriedades ópticas como o brilho e a opacidade, e auxilia o processo de absorção de água e tinta, melhorando a imprimabilidade do papel (Holik, 2013; Lourenço et al., 2016).

A utilização de cargas minerais torna o processo de fabrico do papel mais económico, porque o custo da maioria das cargas minerais é inferior ao das fibras utilizadas. Além disso, a sua utilização melhora o processo de drenagem e secagem da folha, resultando num menor consumo energético (Bajpai, 2015).

No entanto, o conteúdo de cargas minerais no papel é limitado a valores superiores a 30%, pois uma vez ultrapassado este limite as propriedades mecânicas do papel são afetadas negativamente. Devido à incapacidade de se ligarem às fibras, as cargas minerais interferem nas ligações entre fibras levando à diminuição da resistência mecânica do papel. A redução da quantidade de ligações entre fibras também provoca problemas de retenção, porque as cargas minerais são difíceis de reter e por isso é necessário utilizar maiores quantidades de agente de retenção, o que pode levar a problemas de formação e impressão do papel (Lourenço et al., 2016).

As cargas minerais mais comumente utilizadas são o carbonato de cálcio natural (GCC) ou precipitado (PCC), o caulino, o talco e o dióxido de titânio (Lourenço et al., 2016). No processo produtivo da PCL é utilizado carbonato de cálcio.

Amido

O amido é composto por dois polímeros estruturalmente diferentes, a amilose e a amilopectina, formados por unidades de α -D-glucose ligadas através de ligações glucosídicas. A amilose apresenta uma estrutura linear e a amilopectina uma estrutura ramificada (Masakuni et al., 2014).

A indústria papeleira utiliza amido extraído de diferentes matérias primas, como milho, tapioca, trigo, batata e aveia, sendo que a sua escolha recai sobre a sua disponibilidade e preço (Bajpai, 2015). No processo de fabrico da PCL é utilizado amido de milho.

O amido tem grande importância na indústria papeleira por ter um contributo positivo em algumas propriedades funcionais do papel, nomeadamente no aumento da resistência mecânica e no aumento da retenção de finos e cargas minerais, o que por sua vez melhora

a drenagem e formação da folha. Além disso, diminui as necessidades energéticas no processo de refinação, diminuindo assim o custo de produção do papel (Bajpai, 2015; Biermann, 1996).

A indústria de papel utiliza amido nativo, isto é, amido extraído das plantas sem sofrer alterações, e amido modificado através de reações físicas, químicas ou enzimáticas. O amido nativo é insolúvel em água e por isso, dá origem a soluções muito viscosas e apresenta baixa retenção na folha. Os métodos de modificação do amido conduzem à diminuição do seu peso molecular, e conseqüente redução da viscosidade da solução, conferindo-lhe diferentes propriedades funcionais (Bajpai, 2015; Ramos, 2010).

No processo de fabrico de papel da PCL são utilizados amido nativo, amido catiónico e amido preparado por hidrólise enzimática, doravante designado por amido enzimático. Sendo que, cada um é aplicado em diferentes fases do processo consoante os objetivos desejados nas propriedades funcionais do papel.

O amido é cationizado através de reações de substituição nucleofílica com aminas terciárias ou quaternárias. As interações eletroestáticas entre os grupos catiónicos do amido e as cargas negativas das fibras permitem aumentar as resistências mecânicas do papel, em particular a resistência à tração, e a retenção de finos e cargas minerais (Holik, 2013; Ulbrich et al., 2012). Por este motivo, o amido catiónico é adicionado à entrada da caixa de chegada.

Estudos realizados com o objetivo de analisar a influência do amido catiónico na qualidade das águas processuais indicam que em concentrações elevadas, o amido catiónico aumenta o teor de matéria orgânica dissolvida e não dissolvida nas águas processuais (Neogi et al., 2018; Zakrajšek & Golob, 2009).

O amido nativo é pulverizado na zona de formação da folha, entre as duas mesas de formação, com a função de aumentar o potencial de ligação entre as duas camadas da folha (Holik, 2013).

O amido enzimático é aplicado na *size press* para tratamento superficial do papel, com o objetivo de melhorar a superfície da folha, bem como a sua resistência interna e capacidade de impressão. Além disso, atua como agente de retenção (Bajpai, 2015). A transformação do amido nativo em enzimático é realizada na PCL, na cozinha de colas, e decorre na presença da enzima α -amilase. A enzima quebra as ligações glicosídicas α , 1-4, reduzindo o peso molecular do amido (Ramos, 2010).

Agentes de colagem

As fibras de celulose são quimicamente hidrofílicas devido à forte tendência de líquidos polares como a água, formarem pontes de hidrogénio com os grupos hidroxilo das moléculas de celulose e hemicelulose. A maioria dos papéis, excluindo os higiénico-sanitários, tem como requisito a resistência à penetração de água, sendo por isso necessário um tratamento químico que confira hidrofobicidade ao papel. Este tratamento designa-se por colagem do papel.

Existem dois processos para a colagem do papel. Quando o agente de colagem é adicionado antes da secção de formação da folha na forma de emulsão, o processo denomina-se por colagem interna, e quando o agente de colagem é aplicado na *size press*, no tratamento

superficial da folha, a colagem diz-se superficial (Bajpai, 2015; Holik, 2013).

Os agentes de colagem interna mais utilizados na indústria são o dímero de alquil-ceteno (AKD) e o anidrido alquenil-succínico (ASA). Estes compostos apresentam uma cadeia hidrofóbica e um grupo funcional hidrofílico que se liga aos grupos hidroxilo das fibras celulósicas, conferindo-lhes hidrofobicidade e por isso uma maior resistência à penetração de água na folha (Juha et al., 2007). A estrutura molecular do AKD e do ASA está representada na Figura 2.4.

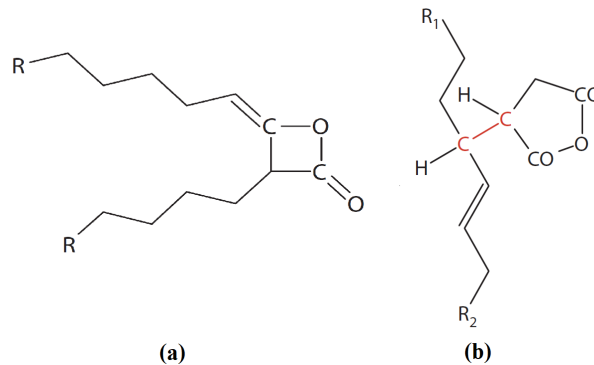


Figura 2.4: Estrutura molecular do AKD (a) e do ASA (b) (Adaptado de Hagiopol & Johnston, 2012).

A colagem superficial do papel é realizada na *size press*, na qual é aplicada uma solução aquosa hidrofóbica na superfície da folha. Esta solução aquosa é predominantemente constituída por amido, contudo na indústria papeleira também são utilizados polímeros sintéticos como o álcool polivinílico, a carboximetilcelulose, o alginato de sódio, gelatinas e outras colas (Moutinho et al., 2009).

O processo de colagem superficial permite aumentar as ligações entre as fibras através do preenchimento dos espaços vazios à superfície da folha. Desta forma, a folha adquire uma maior resistência mecânica e uma menor tendência para a absorção de líquidos, como água e tintas de impressão, melhorando assim a qualidade de impressão do papel. Além disso, este processo torna a superfície do papel menos rugosa e porosa (Bajpai, 2015).

Branqueadores ópticos

Os branqueadores ópticos são compostos orgânicos que aumentam os níveis de brilho e brancura do papel, ao absorver a luz na região do ultravioleta do espectro electromagnético e ao emitir na região visível, na zona azul, produzindo um efeito fluorescente.

Os branqueadores ópticos mais utilizados na indústria papeleira são derivados do estilbeno, nomeadamente do ácido 4,4' -diaminoestilbeno - 2,2' - dissulfónico, também designados por DAS. Os derivados do DAS são classificados consoante o número de grupos de ácido sulfónico (-SO₃H) que apresentam na sua estrutura molecular, podendo ser do tipo di-, tetra- ou hexasulfónicos. A estrutura molecular dos derivados do DAS está representada na Figura 2.5.

De um modo geral, quanto mais substituída é a molécula de branqueador, em grupos de ácido sulfónico, menor é a sua afinidade com as fibras, maior é a sua solubilidade, estabilidade em pH baixo e maior é o nível de brancura atingido (Holik, 2013).

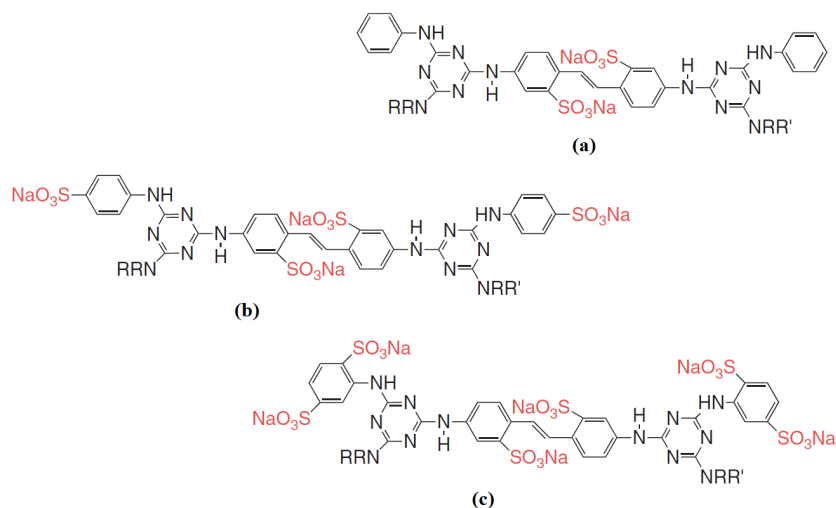


Figura 2.5: Estrutura molecular de uma molécula de branqueador dissulfônico (a), tetrasulfônico (b) e hexasulfônico (c) (Adaptado de Holik, 2013).

Uma vez que apresentam diferentes propriedades, os derivados do DAS têm diferentes aplicações. Os compostos disulfônicos são exclusivamente adicionados à suspensão fibrosa, na etapa de preparação da pasta, os branqueadores hexasulfônicos são utilizados no tratamento superficial da folha, na *size press*, e os compostos tetrasulfônicos são considerados como o tipo universal, por serem aplicados tanto na suspensão fibrosa como na superfície da folha (Ramos, 2010).

Corantes e Pigmentos

Os corantes e os pigmentos são compostos sintéticos coloridos que permitem produzir papéis com uma determinada tonalidade, como azul ou verde, ou melhorar a aparência dos papéis brancos (Bajpai, 2015; Duarte, 2015).

Durante o processo de coloração dos papéis, os corantes formam ligações de natureza iônica com os grupos hidroxilo das fibras de celulose, através de interações eletrostáticas, forças de *Van der Waals* e ligações por pontes de hidrogênio (Drzewińska, 2008; Holik, 2013).

O processo de tingimento dos papéis pode ser realizado através da coloração na forma de pasta, da superfície ou da combinação de ambas. No processo de coloração da pasta o corante é adicionado antes da formação da folha, no *pulper*. Desta forma, o tempo de contacto entre o corante e as fibras é mais elevado e a correção da cor pode ser feita de uma forma contínua e rápida. A coloração da superfície dos papéis é feita na *size press*, contudo este método é menos utilizado, uma vez que é mais difícil obter colorações uniformes, porque as fibras internas não são coloridas (Bajpai, 2015; Duarte, 2015).

A seleção do corante mais adequado a utilizar depende das suas propriedades físicas e químicas, dos requisitos finais do papel e do modo de aplicação. Os corantes mais comumente utilizados são os corantes diretos, básicos e ácidos (Bajpai, 2015).

Os corantes diretos são os mais utilizados na indústria papeleira, e têm elevada afinidade com as fibras, pois apresentam uma estrutura molecular linear o que facilita a interação corante-fibra. Estes compostos apresentam grupos funcionais aniônicos ou catiônicos na sua estrutura. No caso dos corantes diretos serem aniônicos é necessária a adição de

agentes de fixação (Bajpai, 2015; Holik, 2013).

Os corantes básicos têm um comportamento catiónico, e são utilizados em pastas mecânicas não branqueadas. Estas pastas contêm um maior teor em lenhina, composto cujos grupos funcionais mais abundantes são grupos hidroxilo (Holik, 2013).

Os corantes ácidos são muito solúveis em água, contudo devido à presença de grupos funcionais catiónicos na sua estrutura têm pouca afinidade com as fibras celulósicas, pelo que é também necessário adicionar um agente de fixação (Bajpai, 2015).

Os pigmentos são compostos orgânicos ou inorgânicos coloridos, insolúveis em água e que se depositam na superfície das fibras. Estes compostos não apresentam afinidade com as fibras, por isso a sua utilização requer a aplicação de um agente ligante, por exemplo o sulfato de alumínio (Bajpai, 2015; Duarte, 2015). Por serem insolúveis em água, os pigmentos são normalmente aplicados no tratamento superficial do papel, pois têm uma menor tendência para ficar retidos no excesso da solução aquosa presente na *size press*, diminuindo assim a carga poluente dos efluentes (Bajpai, 2015).

Químicos do Processo

Agentes de retenção e drenagem

Os agentes de retenção e drenagem têm como função reter partículas de pequenas dimensões, como fragmentos de fibras, cargas minerais e outros aditivos, que têm tendência a serem arrastados com a água na teia da mesa de formação, sem prejudicar a drenabilidade da pasta (Bajpai, 2015).

A retenção das partículas dá-se pela neutralização das cargas negativas das fibras ou pela floculação dos materiais através da introdução de polímeros naturais ou sintéticos que se fixam nas fibras por adsorção (Bajpai, 2015). Os agentes de retenção mais utilizados são as poliacrilamidas (PAM) e as polietilenaminas (Holik, 2013).

Um dos efeitos positivos da utilização destes compostos é a redução da perda de sólidos durante a formação da folha, o que se reflete no aumento do grau de recirculação das águas do sistema devido à obtenção de águas mais limpas, e conseqüentemente na diminuição da carga poluente dos efluentes (Bajpai, 2015; Holik, 2013). Além disso, o uso de agentes de retenção influencia a eficiência e custo do processo, dado que a capacidade de drenagem da água determina a velocidade de operação da máquina de papel e o consumo energético na secaria (M. Hubbe et al., 2009).

Dispersantes e Lubrificantes

Os dispersantes são utilizados com o objetivo de manter as partículas de pigmento separadas, evitando a formação de aglomerados, e reduzir a viscosidade da suspensão (Holik, 2013). Os sais de poliacrilato são os dispersantes mais utilizados na indústria papeleira (Bajpai, 2015).

Os lubrificantes são adicionados à solução aplicada na *size press*, com o propósito de aumentar a lubricidade da solução, de forma a facilitar a sua aplicação e a melhorar a uniformidade da distribuição. Além disso, durante a calandragem, estes compostos

promovem o aumento do brilho e lisura, através da formação de uma camada protetora que evita a adesão do revestimento da folha aos rolos da calandra (Holik, 2013). Os lubrificantes utilizados na indústria são o estearato de cálcio ou emulsões de polietileno (Bajpai, 2015).

Biocidas

As fábricas de papel fornecem condições nutricionais, de temperatura e humidade ideais para o desenvolvimento de microorganismos, o que pode causar problemas no produto final, como a formação de manchas, buracos e maus cheiros, ou problemas no processo, nomeadamente corrosão dos materiais e formação de depósitos de lodo. Por este motivo, são utilizados biocidas para controlar o crescimento microbiano (Bajpai, 2015).

Anti-espumas

Os anti-espumas são compostos químicos com propriedades surfactantes, que são adicionados antes da fase de formação da folha com o objetivo de evitar a formação de espumas (Biermann, 1996). As espumas são um grande inconveniente pois influenciam a qualidade do papel, levando por exemplo, ao aumento da porosidade e à origem de falhas estruturais na folha, e interferem no processo produtivo, uma vez que reduzem a capacidade de drenagem da folha e podem provocar cavitação nas bombas (Holik, 2013).

Enzimas

O uso de enzimas na indústria papelreira tem vindo a ser crescente devido a fatores económicos e ambientais. A sua utilização potencia a fibrilação das fibras, levando à diminuição do tempo de refinação e aumento da drenabilidade da pasta. Permitem reduzir a acumulação de contaminantes nas máquinas e na água que circula no sistema, bem como diminuir o uso de aditivos químicos.

As enzimas são adicionadas no *pulper* durante a preparação da pasta (Bajpai, 2015).

Capítulo 3

Tratamento das Águas Residuais

3.1 Enquadramento legal e caracterização das águas residuais

A Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro) tem como objetivo a gestão sustentável e proteção dos recursos hídricos, pelo que determina a necessidade de uma licença para a rejeição de águas residuais a todas as atividades que tenham impacto significativo no estado dos recursos hídricos (APA, 2020).

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, define os requisitos de utilização e estabelece normas de descarga das águas residuais em meio hídrico e no solo de acordo com o seu uso, no âmbito da promoção da qualidade das águas e da proteção da saúde pública e dos solos. As normas gerais de descarga incluem os valores limite de emissão (VLE) a cumprir na descarga das águas residuais («Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto», 1998). A Tabela 3.1 apresenta os VLE dos parâmetros monitorizados pela PCL no ponto de descarga.

Tabela 3.1: Valores limite de emissão dos parâmetros monitorizados na descarga de águas residuais (Anexos VI e XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto).

Parâmetro	VLE ⁽¹⁾
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	60
Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias (mg O ₂ /L)	40
Carência Química de Oxigénio (mg O ₂ /L)	150
Condutividade (µS/cm)	400
pH	6.0 - 9.0 ⁽²⁾
Temperatura	Aumento de 3°C ⁽³⁾
Azoto Total (mg N/L)	15
Fósforo Total (mg P/L)	10

(1) Valor limite de emissão médio mensal. O valor diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de 24 horas deverá ser composta).

(2) O valor médio diário poderá estar compreendido, no máximo, no intervalo 5.0 - 10.0.

(3) Temperatura após a descarga de água residual, medida a 30 metros a jusante do ponto de descarga.

Nos parágrafos seguintes são descritos de forma sucinta os parâmetros que caracterizam a qualidade das águas residuais.

Os **sólidos suspensos totais (SST)** refletem a quantidade de partículas sólidas suspensas presentes no efluente.

A **carência bioquímica de oxigênio ao fim de 5 dias (CBO₅)** permite determinar a quantidade de matéria orgânica biodegradável. O teste de CBO a 5 dias estima a quantidade de oxigênio degradado por oxidação biológica aeróbia no período de 5 dias.

A **carência química de oxigênio (CQO)** representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química dos compostos orgânicos em dióxido de carbono e água. Enquanto que o teste de CBO a 5 dias utiliza células microbianas para metabolizar a matéria orgânica presente no efluente, o teste de CQO usa um oxidante químico forte (dicromato de potássio ou permanganato de potássio) em condições agressivas (ácido sulfúrico concentrado, 150 °C). O teste de CQO tem a vantagem de ser mais rápido, sendo que a sua duração é de 2 a 3 horas.

Em geral, os valores de CQO são 1.3 a 1.5 vezes superiores aos valores de CBO₅, porque uma parte significativa dos compostos orgânicos não pode ser oxidada por via biológica mas pode por via química (Curran, 2006).

A **condutividade (Cond)** mede a capacidade da água para conduzir corrente elétrica. A condutividade da água depende da presença de sólidos dissolvidos totais e iões, assim como da temperatura a que se encontra. O valor da condutividade pode indicar o grau de contaminação das águas (Spellman, 2008).

O **pH** é o parâmetro que indica o grau de acidez ou basicidade das águas residuais.

A **temperatura (T)** das águas é medida regularmente, pois a sua variação altera o teor de oxigênio na água (o nível de oxigênio baixa com o aumento da temperatura) e a velocidade das reações químicas e biológicas. Sendo por isso, um fator importante no desenvolvimento dos microorganismos.

O **azoto (N)** e o **fósforo (P)** são nutrientes fundamentais ao desenvolvimento dos organismos biológicos. O seu controlo é muito importante na prevenção da eutrofização dos cursos de água, pois pequenos aumentos de concentração podem desencadear o crescimento excessivo de plantas, e conseqüente morte de peixes e outros organismos aquáticos (Curran, 2006; Metcalf & Eddy, 2013).

3.2 Descrição do tratamento das águas residuais

A PCL apresenta três redes distintas de águas residuais. As águas residuais domésticas, provenientes das instalações sanitárias, dos balneários e da cantina, as águas pluviais não contaminadas e as águas residuais industriais, resultantes da atividade industrial.

As águas residuais domésticas são encaminhadas para 4 fossas sépticas*, enquanto que as águas pluviais não contaminadas e as águas residuais industriais são encaminhadas para a estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) instalada na PCL.

*Sistema de armazenamento de águas residuais. Nestas infraestruturas as águas residuais são sujeitas a um tratamento primário (decantação) para separar os sólidos, e as lamas acumuladas são sujeitas a um processo de tratamento biológico anaeróbio (ERSAR, 2017).

A ETARI é a infraestrutura que combina vários processos físicos, químicos e biológicos que alteram a qualidade das águas residuais, com o propósito de fazer cumprir os requisitos de qualidade exigidos para a sua reintrodução no meio hídrico (Spellman, 2008). Atendendo à diversidade e multiplicidade dos contaminantes a remover, o tratamento processa-se em fase líquida e em fase sólida (Metcalf & Eddy, 2013).

O tratamento da fase líquida engloba 4 estágios: tratamento **preliminar**, tratamento **primário**, tratamento **secundário** e um tratamento por **ozonização**, destinados a diminuir a carga poluente existente no efluente líquido. Os sólidos resultantes do tratamento da fase líquida, vulgarmente conhecidos por lamas, são separados e submetidos a diferentes tratamentos para reduzir a presença de agente patogénicos, eliminar odores e reduzir o seu potencial de putrefação.

A Figura 3.1. ilustra o diagrama de funcionamento dos processos de tratamento preliminar e primário da ETARI.

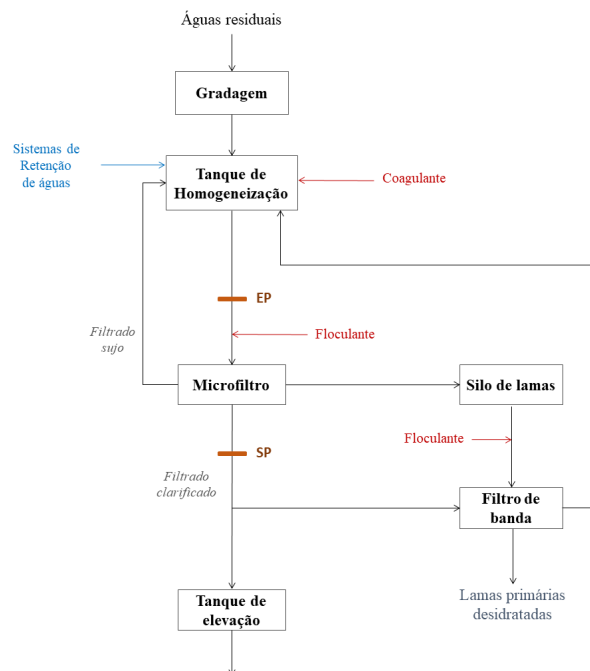


Figura 3.1: Diagrama de funcionamento dos processos de tratamento preliminar e primário.

O **tratamento preliminar**, ou **pré-tratamento**, inclui as operações unitárias de gradagem e equalização/homogeneização. A operação de gradagem destina-se a remover sólidos de maiores dimensões que ficam retidos numa grade, assegurando a proteção dos equipamentos a jusante e evita a obstrução de tubagens e válvulas (Spellman, 2008).

A equalização e homogeneização tem como objetivo atenuar eventuais flutuações de caudal e de concentração de carga poluente, de forma a melhorar as condições de funcionamento dos processos de tratamento subsequentes (Davis, 2010). No tanque de homogeneização é adicionado um coagulante, e o efluente é constantemente agitado de forma a evitar a sedimentação dos sólidos e a aumentar a extensão do processo de coagulação (Spellman, 2008).

Em seguida o efluente é encaminhado para o microfiltro, no qual é adicionado à entrada um floculante, dando-se início ao **tratamento primário**. Esta fase de tratamento permite

reduzir significativamente o teor em sólidos suspensos totais (SST) e cumulativamente o nível de carência bioquímica de oxigênio (CBO_5) (Davis, 2010).

A adição de coagulantes e floculantes permite agregar partículas coloidais e sólidos de reduzidas dimensões ($< 50 \mu\text{m}$ de diâmetro), formando flocos de maiores dimensões que são filtrados com maior facilidade (Spellman, 2008).

O microfiltro instalado na PCL apresenta uma configuração que permite produzir um filtrado superclarificado, Figura 3.2. Este equipamento tem um tambor horizontal rotativo, no qual o efluente é alimentado axialmente. A diferença de pressão ocasionada pela diferença de nível de água entre o interior e o exterior do tambor, favorece o escoamento da água para o exterior, provocando retenção de sólidos na superfície interna do filtro. Os sólidos acumulados no interior, designados por lamas primárias, são removidos com o auxílio de injetores de ar e direcionados para o silo de lamas para posterior tratamento (esta operação será descrita na secção 3.3) (Machinery, s.d.).

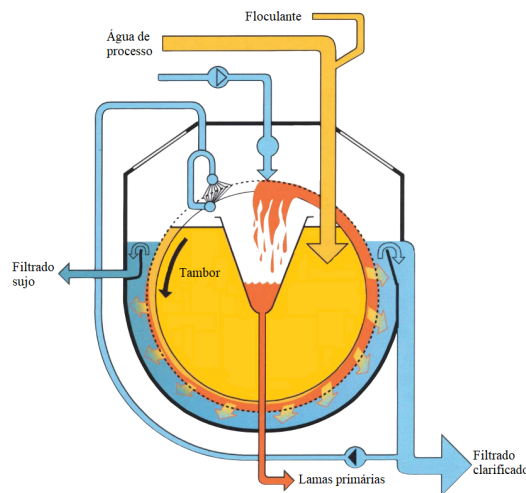


Figura 3.2: Configuração do microfiltro (Adaptado de Machinery, s.d.).

O filtrado sujo é redirecionado para o tanque de homogeneização e o filtrado clarificado, que permeia o filtro, é encaminhado para o tanque de elevação, e depois para o tanque de equalização dando-se início ao **tratamento secundário**. O diagrama de funcionamento desta fase de tratamento está representado na Figura 3.3.

O **tratamento secundário**, também designado por **tratamento biológico aeróbio**, tem como finalidade reduzir os níveis de carência química e bioquímica de oxigênio (CQO e CBO_5 , respetivamente) e o teor de sólidos suspensos totais (SST), além do que é alcançável no tratamento primário (M. A. Hubbe et al., 2016). Esta fase de tratamento decorre em três filtros biológicos BIOFOR, nos quais ocorre conversão de matéria orgânica solúvel e coloidal em CO_2 e biomassa através do metabolismo de microorganismos (Davis, 2010; Spellman, 2008).

Os filtros biológicos são constituídos por um material filtrante - biolite - que se encontra imerso e revestido por um agregado microbiano, que tem como função reter os sólidos em suspensão e degradar a matéria orgânica (Sharma & Singh, 2013). Para o bom funcionamento do tratamento biológico são fornecidos nutrientes - azoto e fósforo - de forma a garantir o crescimento microbiológico, e ainda é adicionada uma emulsão (Tallofin OF) que atua na prevenção e remoção de depósitos orgânicos (Spellman, 2008).

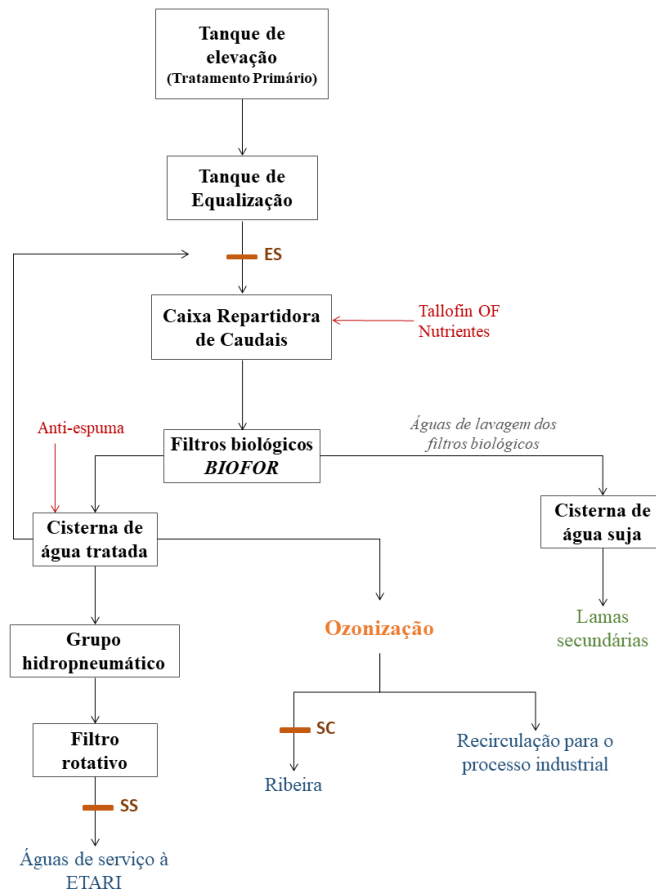


Figura 3.3: Diagrama de funcionamento do tratamento secundário.

Aos filtros biológicos estão associadas duas cisternas. A cisterna de água suja, que recebe a água de lavagem dos filtros (o seu tratamento será descrito na secção 3.3), e a cisterna de água tratada, que armazena o efluente tratado. Parte do efluente tratado é filtrado para ser utilizado como água de serviço da ETARI e outra parte é encaminhado para o sistema de ozonização.

O equipamento utilizado no processo de filtração da água de serviço à ETARI é um filtro rotativo com uma configuração semelhante à representada na Figura 3.4. O efluente entra na tubagem (1) e passa através de dois filtros. O primeiro filtro (2), apresenta uma malha mais grossa (3.5 mm), e destina-se a remover os detritos de maiores dimensões que possam danificar os mecanismos de limpeza do filtro a jusante. O segundo filtro (3), o filtro principal, retém as partículas de menor dimensão (0.5 mm), e o efluente filtrado segue para a saída da tubagem (4).

A acumulação de partículas sólidas na superfície do filtro principal provoca um aumento de pressão que, ao atingir um *set-point* pré-estabelecido desencadeia um ciclo de lavagem automática do filtro. Um controlador transmite um sinal elétrico para abrir a válvula de nível interna (5) e fechar a válvula de saída da água filtrada (6), levando à inversão do sentido do fluxo de água. Esse fluxo inverso permitirá limpar o filtro principal, ao escoar os resíduos sólidos pela saída da tubagem (Teixeira, 2015).

Em relação ao efluente direcionado para o sistema de ozonização, este é posteriormente descarregado diretamente na ribeira ou é recirculado para o processo industrial. O **sistema de ozonização** é composto por uma torre de contacto, na qual é utilizado ozono

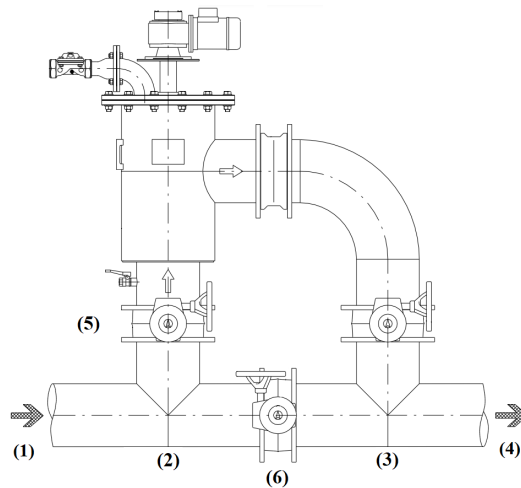


Figura 3.4: Configuração do filtro rotativo (Adaptado de Systems, 2019).

como agente de desinfecção e descoloração do efluente (LA, 2016).

O ozono é um oxidante forte que reage com a maioria dos compostos orgânicos, moléculas inorgânicas e com os microorganismos presentes na água. A sua produção é local a partir de oxigênio líquido e energia elétrica (M. A. Hubbe et al., 2016).

O sistema de ozonização apenas se encontra em operação em caso de recirculação de efluente para o processo industrial ou de se tratar de efluente colorido.

O apêndice B inclui o diagrama de funcionamento do sistema de ozonização e da estação de tratamento de águas (ETA).

3.3 Descrição do tratamento de lamas

Das etapas de tratamento descritas anteriormente resultam grandes quantidades de sólidos, também conhecidos por lamas, que necessitam de ser submetidos a um conjunto de tratamentos, de forma a reduzir o seu volume, inibir a decomposição bacteriana e a inativar os organismos patogênicos (Davis, 2010). Os métodos utilizados no tratamento das lamas estão apresentados na Figura 3.5.

Apesar das lamas primárias e secundárias serem submetidas a métodos de tratamento semelhantes, estes processos decorrem em equipamentos e locais distintos da ETARI.

Primeiro as lamas são submetidas a um processo de **espessamento**, que tem como objetivo aumentar a concentração de sólidos através da remoção de uma parte da fração líquida. Existem vários métodos de espessamento, como por exemplo, gravítico, por flotação ou por centrifugação, sendo o primeiro referido o mais comum e o utilizado na PCL (Spellman, 2008).

O **condicionamento** das lamas visa melhorar a sua drenabilidade. O método de condicionamento mais usado é por adição de químicos, e pretende-se com este processo a

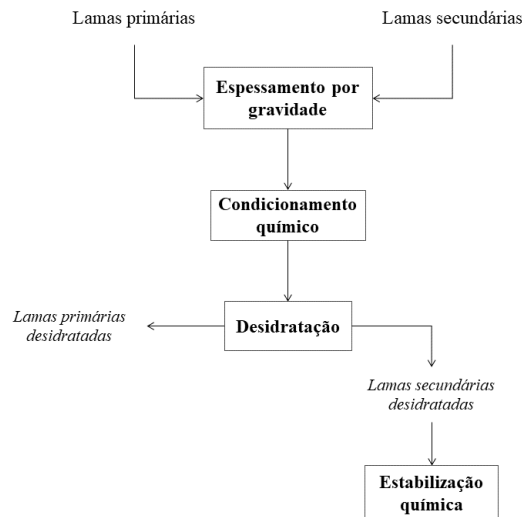


Figura 3.5: Diagrama simplificado do processo de tratamento de lamas.

coagulação dos sólidos e a libertação da água existente. Para tal, adiciona-se hidróxido de cálcio, conhecido por leite de cal, e um polieletrólito (Davis, 2010).

Após o condicionamento químico das lamas, estas são submetidas a um processo de **desidratação** que visa reduzir o volume das lamas, de modo a facilitar o seu manuseamento, e a limitar os custos de transporte até ao destino final (Spellman, 2008). A desidratação é efetuada por ação mecânica num filtro de banda (lamas primárias) e a numa centrifugadora (lamas secundárias).

Por fim, as lamas secundárias desidratadas são submetidas a um processo de **estabilização**, com o objetivo de reduzir a presença de agentes patogénicos, eliminar odores e reduzir o potencial de putrefação (Spellman, 2008). Existem várias formas de proceder à estabilização das lamas, nomeadamente através de processos biológicos, químicos ou térmicos. Na PCL, a estabilização das lamas ocorre por via química, através da adição de óxido de cálcio, também conhecido por cal viva (Davis, 2010; Sousa, 2016).

A adição de cal permite aumentar o pH das lamas, para um valor igual ou superior a 12, proporcionando assim a inativação de organismos patogénicos e tornando o meio inadequado à proliferação de bactérias, o que pode levar à redução da produção de maus cheiros. Além disso, devido ao seu elevado teor em matéria orgânica e ao fator corretivo que introduz nos solos, pode ser utilizado como fertilizante agrícola (Spellman, 2008).

3.4 Pontos de recolha de amostras de água residual

A empresa analisa a qualidade das águas residuais internamente através de testes laboratoriais em amostras de água recolhidas em várias zonas da ETARI, de forma a verificar o seu bom funcionamento e a garantir o cumprimento das normas de descarga de águas residuais.

Os pontos de recolha de amostras de água, assinalados nas Figuras 3.1 e 3.3, encontram-se na entrada (EP) e saída (SP) do tratamento primário, na entrada (ES) e saída (SS) do tratamento secundário e no local de descarga das águas residuais em meio hídrico,

designado por saída da composta (SC).

Na SC a recolha de água é realizada através de um colhedor de amostras, que permite obter uma amostragem composta, isto é, representativa da água residual descarregada em meio hídrico durante um período de 24 horas com intervalos máximos de 1 hora.

O sistema de ozonização não se encontra sempre em operação, por esse motivo a maioria dos valores dos parâmetros de qualidade referentes às amostras de água recolhidas na SC são iguais aos das amostras recolhidas na SS.

Capítulo 4

Metodologias Aplicadas

4.1 Medidas de associação entre variáveis

Amostras multivariáveis, também conhecidas por multivariadas, são amostras que contêm valores relativos a várias variáveis, e para cada variável o número de valores recolhidos é superior a um. A descrição da variabilidade das amostras passa pelo comportamento dos valores recolhidos para cada variável e pela existência de eventuais associações entre variáveis.

Para medir o grau de associação entre pares de variáveis pode-se recorrer a gráficos de dispersão e a algumas medidas de associação. Os gráficos de dispersão traduzem de forma simples e rápida a relação entre duas variáveis. Quando a relação entre ambas é linear, os pontos do gráfico de dispersão encontram-se dispostos sobre uma reta. Contudo, este método de análise não fornece informação acerca da intensidade da relação entre as variáveis e está limitado a amostras envolvendo menos de 20 variáveis (Reis, 2016). Deste modo, este método não será utilizado no presente trabalho.

A medida de associação para pares de variáveis quantitativas mais comum é o **coeficiente de correlação linear de Pearson**, r_{XY} , dado por:

$$r_{XY} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (4.1)$$

em que X_i é o i -ésimo elemento da amostra X , e \bar{X} é o seu valor médio, sendo análogo para Y_i e \bar{Y} .

Esta grandeza permite medir o grau de associação linear entre duas variáveis, e assume valores compreendidos entre -1 e 1. À medida que o valor absoluto do coeficiente de correlação se aproxima de 1, mais forte se torna a relação linear entre o par de variáveis. Quando os valores se aproximam de 0 indicam a inexistência de uma associação linear relevante entre as duas variáveis. Por outras palavras, o valor do coeficiente de correlação indica a intensidade da relação linear entre duas variáveis.

Em relação ao sinal do coeficiente, este indica o sentido da associação do par de variáveis, ou seja, se o sinal for positivo, o aumento da magnitude de uma variável é acompanhado pelo aumento da magnitude da outra variável (associação positiva), e se o sinal for negativo, o aumento de intensidade de uma variável leva ao decréscimo da outra (associação negativa) (Reis, 2016; Schober et al., 2018).

Considera-se que o grau de correlação entre duas variáveis é moderado para valores de coeficientes de correlação linear que variem entre 0.40 e 0.69, forte para valores compreendidos entre 0.70 e 0.89, e muito forte para valores superiores a 0.90 (Schober et al., 2018).

É de salientar, que correlação não significa causalidade, isto é, a observação de uma relação entre duas variáveis não implica necessariamente a existência de uma relação causa-efeito entre ambas (Reis, 2016).

4.2 Análise multivariada

A análise multivariada envolve um conjunto de métodos e técnicas estatísticas que visam medir, explicar e prever, em simultâneo, as relações existentes entre mais do que duas variáveis. Estas metodologias reduzem a dimensionalidade dos dados em termos de combinações lineares, sem que se perca informação relevante, tornando assim a interpretação dos dados mais simples (Rencher, 2002).

Os métodos de análise multivariada existentes são classificados como técnicas de dependência ou técnicas de interdependência. A escolha do método a utilizar recai sobre a natureza dos dados e os objetivos pretendidos com a análise.

As técnicas de dependência consideram que uma ou mais variáveis (variáveis dependentes) são explicadas por outras (variáveis independentes). Uma das técnicas mais comumente utilizada para esse efeito é a análise de regressão múltipla, que inclui vários métodos, tais como o método de regressão linear múltipla, MLR (do inglês, *Multiple Linear Regression*), a regressão dos componentes principais, PCR (do inglês, *Principal Component Regression*) e o método dos mínimos quadrados parciais de regressão, PLS (do inglês, *Partial Least Squares*).

Em contraste, as técnicas de interdependência analisam simultaneamente todas as variáveis do conjunto de dados, não definindo variáveis dependentes ou independentes. A análise de *clusters* e a análise dos componentes principais, ACP (em inglês, *Principal Component Analysis*) são exemplos destas técnicas (Hair et al., 2010).

Os métodos de análise de regressão são utilizados para encontrar relações entre as variáveis de entrada X (variáveis independentes), e as variáveis de saída Y (variáveis dependentes), também conhecidas por resposta, através da construção de um modelo. Os métodos acima enunciados diferenciam-se em alguns aspectos.

No método MLR os dados não são comprimidos, e por isso as variáveis originais são diretamente utilizadas no modelo. O modelo define coeficientes de regressão que representam a contribuição de uma variável preditora (variável de entrada X) na variável de saída Y. Importa todavia salientar, que podem surgir problemas na estimação dos coeficientes de

regressão devido à presença de colinearidade entre variáveis preditoras.

No que respeita ao método PCR, as variáveis originais são descritas em termos de combinações lineares, ou seja, existe compressão dos dados, e por isso o problema da colinearidade entre variáveis de entrada X é completamente eliminado. Por este motivo, o método PCR tem uma maior precisão que o MLR.

Os métodos PCR e PLS diferem na forma como os dados são comprimidos. Ao contrário do método PCR, que ao comprimir os dados considera apenas a variabilidade presente nas variáveis X , o modelo de regressão PLS procura descrever o máximo de variabilidade das variáveis X e Y nos dados utilizados no modelo de regressão (Bakeev, 2005).

A análise de *clusters* procura padrões em conjuntos de dados multivariados, com o intuito de formar grupos, designados por *clusters*, constituídos por observações com características semelhantes entre si. A ACP é uma ferramenta exploratória utilizada para encontrar tendências e extrair informação importante de conjuntos de dados multivariados (Rencher, 2002).

Neste contexto, as técnicas de análise multivariada aplicadas no presente trabalho foram a ACP, com o objetivo de obter uma visão geral dos dados, identificando grupos e tendência assim como observações desviantes, e o método PLS, com o intuito de analisar a importância de alguns parâmetros processuais na previsão da qualidade das águas residuais.

4.2.1 Análise dos componentes principais (ACP)

A análise dos componentes principais (ACP) é uma técnica exploratória de análise multivariada, que permite analisar a estrutura das observações e das variáveis de um conjunto de dados, extraíndo informação relevante, através da redução da sua dimensionalidade, mantendo sempre o máximo de variabilidade presente no conjunto de dados original.

Por vezes, as observações contidas nos conjuntos de dados são descritas por várias variáveis quantitativas dependentes inter-correlacionadas, por isso estas variáveis são transformadas num conjunto de novas variáveis não correlacionadas, designadas por componentes principais (CP's) (Abdi & Williams, 2010).

Os CP's são combinações lineares das variáveis originais e apresentam-se por ordem decrescente de importância, isto é, o primeiro CP é o que retém a maior parte da variação presente em todas as variáveis originais (Jolliffe, 2002).

Desta forma, tendo os CP's a capacidade de descrever a variância inerente às variáveis originais, à medida que o grau de associação entre variáveis aumenta, o número de CP's que descreve o conjunto diminui (Abdi & Williams, 2010).

O modelo matemático descrito pela ACP é dado por:

$$X = TP^T + E \quad (4.2)$$

em que X representa a matriz de dados original, T a matriz com os *scores*, P a matriz

transposta que descreve os *loadings* e E a matriz residual (Testas, 2015).

Os *loadings* são os coeficientes da combinação linear que descreve cada CP, ou seja, são os pesos das variáveis originais explicadas por cada CP. Por outras palavras, os *loadings* indicam a importância de cada variável na formação do CP correspondente. Os seus valores variam entre -1 e 1, e à medida que o valor absoluto de um *loading* de uma variável se aproxima de 1, mais importante é essa variável para o respetivo CP.

Importa salientar, que a soma dos quadrados dos valores dos *loadings* de cada variável para todos os CP é igual a 1. Sendo por isso fácil de interpretar a variância explicada de cada variável pelos CP's.

Os *scores* são interpretados como sendo as projeções ortogonais das observações sobre os CP's, contendo assim informação sobre as observações do conjunto de dados. Por fim, os resíduos correspondem à fração da variação não explicada pelo modelo ACP (Abdi & Williams, 2010; Abdi et al., 2013).

A aplicação da técnica de ACP permitirá não só reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, simplificando a sua interpretação, como também permitirá selecionar as variáveis de maior importância segundo o objetivo estabelecido no presente trabalho e detetar *outliers* (observações desviantes).

Número de CP's a reter

De forma a obter um modelo bem ajustado que descreva a maior variabilidade possível dos dados, é necessário selecionar cuidadosamente o número de CP's a reter. A utilização de CP's a mais pode resultar na redundância dos dados, e usar poucos CP's pode não ser o suficiente para capturar a variabilidade dos dados (Jolliffe, 2002; Testas, 2015).

Existem diversos critérios para selecionar o número de CP's a reter, entre eles a percentagem de variância explicada pelos CP's, o critério de Kaiser e o método de Cattell. Contudo, nenhum destes métodos segue uma metodologia analítica e aceite pela comunidade científica (Rea & Rea, 2016).

O primeiro critério enunciado, atenta na seleção dos CP's cuja percentagem de variância explicada acumulada é superior a 80%. O critério de Kaiser é especificamente utilizado com a matriz de correlação, e sugere que se devem reter apenas os CP's com valor próprio igual ou superior a 1. A variância explicada por cada CP é dada pelo valor próprio que lhe está associado, e por isso qualquer CP com um valor próprio inferior a 1 contém menos informação que a variável original (Jolliffe, 2002).

Por último, segundo Ledesma et al., 2015, Cattell (1966) propôs um método gráfico heurístico que consiste na representação gráfica dos CP's em função dos valores próprios, e na identificação do ponto no qual o declive da curva muda drasticamente. Esse ponto indica o número máximo de CP's a reter.

Identificação dos *outliers*

Outliers são observações extremas que se encontram afastadas da maioria dos dados, e que de alguma forma podem ter influência na análise dos dados. Contudo, por vezes os *outliers* são interpretados de forma incorreta, pois apesar de serem observações extremas inconsistentes com as restantes, podem estar corretas. Por isso, é necessário compreender a razão pela qual uma observação é considerada um *outlier* (Bro & Smilde, 2014).

Os *outliers* extremos podem influenciar os valores dos coeficiente de correlação. Deste modo, é importante analisar as correlações antes e depois da remoção dos *outliers* de forma a avaliar a sua influência. A alteração drástica dos valores dos coeficientes de correlação pode indicar que a observação tem um comportamento anormal, e por isso necessita de ser eliminada (Schober et al., 2018).

Os métodos mais simples para identificar *outliers* são a partir da observação dos *scores* e dos resíduos. Neste trabalho, a identificação dos *outliers* utilizando a técnica de ACP, será realizada através da análise das representações gráficas dos *scores* em função dos CP's com maior relevância para a análise em questão, e da estatística T^2 de *Hotelling* (Bro & Smilde, 2014).

Nos gráficos dos *scores* em função dos CP's, a distância dos *scores*, DSC (do inglês, *Distance of Sample Scores*) à origem do referencial é dada por:

$$DSC = \sqrt{(x_{i1})^2 + (x_{i2})^2} \quad (4.3)$$

em que x_{i1} é o valor do *score* da observação i no CP 1 e x_{i2} é o valor do *score* da observação i no CP 2. Quanto mais elevado for o valor de DSC, maior é a probabilidade da observação ser considerada um *outlier* (Lalor & Zhang, 2001). Num estudo citado por Lalor e Zhang (2001), 10% do número total de observações de uma amostra de dados foram consideradas como possíveis *outliers*.

A estatística T^2 de *Hotelling* é uma extensão do teste-t de *student* para conjuntos de dados multivariados, que permite medir o afastamento de cada observação do centro de todos os CP's em simultâneo.

4.2.2 Método dos mínimos quadrados parciais de regressão (PLS)

O método dos mínimos quadrados parciais de regressão, PLS (do inglês, *Partial Least Squares*) é um método estatístico de regressão multivariada que permite projetar as variáveis preditivas, X , e as variáveis resposta, Y , num subespaço de menor dimensão de forma a controlar a colinearidade entre as variáveis.

O modelo de regressão PLS procura identificar direções no espaço dos X que explicam a direção de máxima variância no espaço dos Y . Por outras palavras, a regressão por mínimos quadrados parciais visa identificar fatores, designados por variáveis latentes ou fatores latentes, que explicam a maior variabilidade entre os preditores e uma ou mais respostas (Yaroshchyk et al., 2012).

A decomposição das matrizes originais X e Y é dada pelas Equações (4.4) e (4.5), respe-

tivamente.

$$X = TP^t + E \quad (4.4)$$

$$Y = UQ^t + F \quad (4.5)$$

em que T e U são as matrizes de *scores* de X e Y , respetivamente, P^t e Q^t representam as matrizes ortogonais de *loadings* de X e Y , respetivamente, e E e F são as matrizes de resíduos de X e Y , também respetivamente.

De um modo geral, as variáveis resposta, Y , são obtidas através da extração dos fatores latentes T e U . Os fatores T , ou seja os *scores* de X , são utilizados para prever U (*scores* de Y), que por sua vez são utilizados para prever as variáveis de saída, Y (Sawatsky et al., 2015).

4.2.3 Métodos de seleção de variáveis

Os métodos de seleção de variáveis permitem definir as variáveis predictoras mais importantes a incluir no modelo de regressão. O procedimento para a seleção ou exclusão das variáveis é baseado num método objetivo que testa a importância das variáveis de entrada, X , na resposta, Y , adicionando ou excluindo-as seletivamente até que o critério geral definido seja alcançado. Esta abordagem maximiza o poder de precisão ao mesmo tempo que emprega o menor número de variáveis no modelo.

As metodologias mais comuns de seleção de variáveis são conhecidas como método de regressão passo a passo (em inglês, *stepwise*), método progressivo (em inglês, *forward addition*) e método regressivo (em inglês, *backward elimination*).

O método *stepwise* parte de um modelo sem qualquer variável selecionada e avalia, de forma iterativa, a contribuição de cada variável preditora no modelo de regressão, sendo adicionada em primeiro, a variável cuja adição implica um maior ganho de poder de precisão do modelo.

Os métodos *forward addition* e *backward elimination* são semelhantes ao método *stepwise*, na medida em que são processos iterativos que procuram encontrar as melhores estimativas de regressão. O algoritmo *forward addition* parte de um modelo simples sem nenhuma variável selecionada, enquanto que o *backward elimination* começa com um modelo que inclui todas as variáveis predictoras, e de forma iterativa, exclui as variáveis que não acrescentam capacidade explicativa ao modelo final.

A principal diferença entre a abordagem *stepwise* e os métodos *forward addition* e *backward elimination* recai sobre a capacidade de adicionar ou excluir as variáveis em cada iteração. Nos algoritmos *forward addition* e *backward elimination* após a adição ou exclusão de uma variável, respetivamente, esta ação não pode ser revertida, enquanto que pelo método *stepwise* pode. Por esta razão, o método *stepwise* é o que suscita maior interesse aos investigadores, sendo por isso o método utilizado no presente trabalho (Hair et al., 2010).

Capítulo 5

Base de Dados

A fim de concretizar o objetivo primeiro do presente trabalho, designadamente o de avaliar a influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas industriais, procedeu-se à construção de uma base de dados utilizando o *software* Microsoft® Office Excel®.

Neste capítulo pretende-se expor o modo de estruturação dos dados e descrever, de forma breve, os parâmetros recolhidos. Tal descrição é acompanhada da indicação dos impressos e ficheiros Excel com os registos de produção, onde foram consultados os valores de cada parâmetro, ou a respetiva fórmula ao cálculo.

5.1 Descrição da base de dados

A base de dados está organizada numa tabela, constituída por 105 colunas e 2982 linhas (observações), na qual os parâmetros em estudo aparecem nas diferentes colunas, e em cada linha figuram os valores recolhidos dos vários parâmetros.

Os dados recolhidos dizem respeito aos anos 2018 e 2019, e foram compilados a partir da consulta de diversos impressos e ficheiros Excel com os registos de produção e de controlo da qualidade das águas industriais. O apêndice C inclui um excerto da base de dados construída.

A fim de facilitar a apresentação e descrição dos parâmetros recolhidos neste trabalho, as Tabela 5.1 a 5.5 apresentam os parâmetros presentes na base de dados acompanhados de uma breve descrição, e da respetiva designação, unidade de grandeza, ficheiro de consulta ou fórmula associada ao cálculo do parâmetro, e no caso de ser um aditivo, o local de aplicação no processo de fabrico de papel. Consoante apontado nas tabelas, os ficheiros de consulta estão apresentados nos Anexos I a VIII.

No presente trabalho apenas foram sujeitos aos métodos estatísticos referidos no capítulo 4 os parâmetros indicados a cinza na tabela. Os restantes parâmetros são somente informativos (por exemplo, o parâmetro Cor) ou utilizados para determinação de outros (por exemplo, os parâmetros Tempo total e 9h c/ 12h A.).

Conforme se apontou nas tabelas, a contagem dos parâmetros temporais teve como referência as 9 horas de cada dia, pois corresponde aproximadamente à hora a que decorre a

recolha das amostras de água. As amostras são recolhidas às 9 horas dos 5 dias úteis da semana e a sua análise, para determinação do valor dos parâmetros, ocorre no laboratório da empresa.

Como já atrás referido (secção 3.1), os parâmetros de qualidade analisados foram os SST, o CQO, o CBO₅, a Cond, o pH, a T, o N e o P. Estes parâmetros foram analisados em diferentes zonas de tratamento das águas da ETARI, e cada parâmetro medido num dado ponto de recolha de amostras de água, tomou como designação *pseudo-parâmetro*. As análises laboratoriais realizadas às amostras de água decorrem nos 5 dias úteis da semana, com exceção do CBO₅, do N e do P, cuja determinação decorre somente uma vez por semana. Por esta razão existem valores de pseudo-parâmetros em falta na base de dados.

De notar que, os parâmetros N e P são medidos apenas na ES, na SS e na SC, pois são os principais elementos necessários ao metabolismo dos microorganismos, presentes nos filtros biológicos BIOFOR do tratamento secundário.

Em relação aos parâmetros processuais, por forma a garantir que os valores dos mesmos correspondem corretamente ao valor do pseudo-parâmetro de qualidade da respetiva observação, foram consideradas apenas para análise estatística, as observações cujo fabrico do “tipo” de papel em questão tem um tempo total de produção igual ou superior a 12 horas. Este intervalo de tempo foi definido tendo em consideração o volume dos tanques de armazenamento e homogeneização do efluente e os caudais normais de operação da ETARI. Por este motivo, e por existirem valores de pseudo-parâmetros de qualidade das águas em falta, as amostras de dados estudadas apresentaram um número diferente de observações, e muito inferior, ao da base de dados original.

Tal como já mencionado, ao longo do processo de fabrico do papel são adicionados diversos aditivos com a finalidade de melhorar as propriedades finais do papel. No entanto, no presente trabalho foram apenas registados e analisados os dados disponíveis dos aditivos mais utilizados, e com maior relevância na perspetiva do autor, tanto nas propriedades papeleiras quanto na qualidade das águas residuais industriais.

Tabela 5.1: Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo (Continuação na página seguinte).

Parâmetro	Designação	Unidade	Descrição / Local de aplicação	Ficheiro de consulta	Fórmula de cálculo
Dia	Dia	-	-	Anexo I	-
Mês	Mês	-	-	Anexo I	-
Ano	Ano	-	-	Anexo I	-
OF	Ordem de fabrico	-	Número sequencial que caracteriza o produto em fabrico. A OF altera quando decorrem alterações na gramagem, no acabamento ou no "tipo" de papel.	Anexo I	-
Hora inicial	Hora inicial	-	Hora de início da OF.	Anexo I	-
Hora final	Hora final	-	Hora de término da OF.	Anexo I	-
Tempo total	Tempo total	-	-	-	Hora final - Hora inicial
t.prod	Tempo total em minutos	min	-	-	Tempo total x 60
t. prod.Ac	Tempo total de produção de cada "tipo" de papel	min	-	-	t.prod
9h	9h	0/1	Variável categórica: o valor 1 indica que a OF teve início até às 9h do respetivo dia, e fim após essa hora; o valor 0 indica o contrário.	-	-
Gram 2h	Gram 2h	0/1	Variável categórica: o valor 1 indica que foi produzido o mesmo "tipo" de papel com a mesma gramagem durante pelo menos 2h; o valor 0 indica o contrário.	-	-
9h c/12h A.	9h com 12h A.	0/1	Variável categórica: o valor 1 indica que a OF teve início até às 9h do respetivo dia e fim após essa hora, sendo que o "tipo" de papel esteve em fabrico durante pelo menos 12h; o valor 0 indica o contrário.	-	-
9h c/24h A.	9h c/24h A.	0/1	Variável categórica: o valor 1 indica que a OF teve início até às 9h do respetivo dia e fim após essa hora, sendo que o "tipo" de papel esteve em fabrico durante pelo menos 24h; o valor 0 indica o contrário.	-	-

Tabela 5.2: (Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).

Parâmetro	Designação	Unidade	Descrição / Local de aplicação	Ficheiro de consulta	Fórmula de cálculo
t.prod.A	Tempo de produção	min	Tempo total de produção com o mesmo "tipo" de papel, desde o início do seu fabrico até às 9h da respetiva observação.	-	-
t.prod.gram.A	Tempo de produção para a mesma gramagem	min	Tempo total de produção com o mesmo "tipo" de papel e gramagem, desde o início de fabrico até às 9h da respetiva observação.	-	-
t.par.A	Tempo de produção desde a última paragem	min	Tempo de produção após a última paragem significativa da máquina de papel (devido a feriados, manutenções, lavagens gerais, plano, entre outros).	-	-
t.lav.A	Tempo de produção desde a última lavagem	min	Tempo de produção após a última lavagem geral da máquina de papel.	-	-
"Tipo" de papel	"Tipo" de papel	-	Designação comercial do "tipo" de papel fabricado.	Anexo I	-
Gram	Gramagem do papel	g/m ²	-	Anexo I	-
Cor	Cor	-	Cor do papel da respetiva OF.	Anexo I	-
Parâmetros de caracterização da qualidade das águas	Parâmetros de caracterização da qualidade das águas	-	Parâmetros SST, CQO, CBO ₅ , Cond, pH, T, N e P, medidos na EP, SP, ES, SS e na SC; cada um é designado por pseudo-parâmetro.	Anexo II	-
Prod	Produção horária	ton/h	Produção horária na máquina de papel.	Anexo IV	-
Obj	Objetivo de CaCO ₃	L/min	Caudal de CaCO ₃ antes de diluição estabelecido como objetivo.	Anexo IV	-
Carga	Caudal de cargas minerais	ton/ton	-	Anexo IV	$\frac{P_{Prod}}{Carga} \times 60$
T.carga	Tipo de Carga	1 / 2	Variável categórica: 1 indica CS; 2 indica BHC (Nota: a carga BHC tem maior grau de branqueamento).	Anexo VI	-
Cola	Caudal de agente de colagem	L/ton	-	Anexo IV	$\frac{Cola}{P_{Prod}}$

Tabela 5.3: (Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).

Parâmetro	Designação	Unidade	Descrição / Local de aplicação	Ficheiro de consulta	Fórmula de cálculo
Branq. (SP)	Caudal de branqueador ótico	L/ton	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo IV	$\frac{Branq.(SP)}{Prod}$
A.cationico	Caudal de amido catiónico	kg/ton	Adicionado à entrada das caixas de chegada, na máquina de papel.	Anexo V	$\frac{A.cationico}{Prod}$
Branq. (pulper)	Caudal de branqueador ótico	kg	Adicionado no <i>pulper</i> .	Anexo VI	-
Corante (pulper)	Caudal de corante	kg	Adicionado no <i>pulper</i> .	Anexo VI	-
Apara	Apara	%	Percentagem em base mássica de papel não conforme reintegrado no processo produtivo.	Anexo VII	-
Celbi PP	Celbi PP		Pastas <i>kraft</i> de eucalipto. Percentagem em base mássica de pasta utilizada. A designação atribuída está relacionada com o fornecedor, o local de fabrico ou a origem das fibras de celulose.	Anexo VII	-
Celbi HB	Celbi HB				
Navia PP	Navia PP				
Navia HB	Navia HB				
P. vedra	P. vedra	%			
Cacia	Cacia				
Soporcel	Soporcel				
SB	Sodra / Bétula	%	Pasta <i>kraft</i> de bétula. Percentagem em base mássica de pasta utilizada.	Anexo VII	-
Enso	Enso	%	Pasta não branqueada de fibra longa.	Anexo VII	-
Russia	Russia	%	Percentagem em base mássica de pasta utilizada.		
PP	PP	%	Pasta <i>kraft</i> de eucalipto (brancura <i>standard</i>). Percentagem em base mássica de pasta utilizada.	-	(1)
HB	HB	%	Pasta <i>kraft</i> de eucalipto (alta brancura). Percentagem em base mássica de pasta utilizada.	-	(2)
Pinho	Pinho	%	Pasta <i>kraft</i> de pinho	Anexo VII	-
Hidrocarb	Hidrocarb	Sacos	Cargas minerais em saco.	Anexo VII	-

Somadetodasaspastas

$$(1) PP = \frac{\text{Totaldemateriaprimautilizada}(Pasta + Apara)}{CelbiHB + NaviaHB}$$

$$(2) HB = \frac{\text{Totaldemateriaprimautilizada}(Pasta + Apara)}{CelbiHB + NaviaHB}$$

Tabela 5.4: (Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas (Continuação na página seguinte).

Parâmetro	Designação	Unidade	Descrição / Local de aplicação	Ficheiro de consulta	Fórmula de cálculo
A.enzimático	Caudal de amido enzimático	ton/ton	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo V	$\frac{A_{enzimático}}{Prod}$
Corante (água)	Caudal de corante adicionado à água	kg/1000 L água	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo V	-
Corante (amido)	Caudal de corante adicionado ao amido enzimático	kg/1000 L amido	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo V	-
Basoplast	Caudal de agente de colagem basoplast	L/ton	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo III	$\frac{Basoplast \times 60 \times 10^{-3}}{Prod}$
Cola AKD	Caudal de agente de colagem cola AKD	kg/1000 L amido	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo V	-
Aquamat	Caudal de fixador de pigmento aquamat	kg/1000 L amido	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo III	-
Softex	Caudal de lubrificante softex	L/ton	Adicionado em <i>size press</i> .	Anexo III	$\frac{Softex \times 60 \times 10^{-3}}{Prod}$
Anti-espumas	Caudal de anti-espumas	L/ton	Adicionado nas águas processuais do circuito interno.	Anexo III	$\frac{Anti - espumas \times 60 \times 10^{-3}}{Prod}$
Enzima	Quantidade de enzima cozida	kg	Utilizada na preparação do amido enzimático.	Anexo III	-
A.fresca	Água fresca	m ³	Água fresca adicionada ao processo no dia da observação correspondente.	Anexo VIII	-

Tabela 5.5: (Continuação) Parâmetros presentes na base de dados, e respetiva designação, unidade, descrição, local de aplicação no processo de fabrico, ficheiro de consulta e fórmula de cálculo. A cinza indicam-se os parâmetros utilizados nas análises estatísticas.

Parâmetro	Designação	Unidade	Descrição / Local de aplicação	Ficheiro de consulta	Fórmula de cálculo
A.fresca.5dias	Água fresca de 5 dias	m ³	Água fresca adicionada ao processo nos 5 dias anteriores ao dia da observação correspondente, inclusive.	Anexo VIII	-
A.reut	Água reutilizada	m ³	Água tratada na ETARI recirculada para o processo no dia da observação correspondente.	Anexo VIII	-
A.reut.5dias	Água reutilizada de 5 dias	m ³	Água tratada na ETARI recirculada para o processo nos 5 dias anteriores ao dia da observação correspondente, inclusive.	Anexo VIII	-
S.efluente	Saída de efluente	m ³	Efluente tratado na ETARI descarregado em meio hídrico.	Anexo VIII	-
Ozonia	Ozonia	m ³	Efluente tratado no sistema de ozonização.	Anexo VIII	-
Paragens	Tempo de paragens	min	Tempo de paragens.	Anexo I	-
Quebras	Número de quebras	-	Número de quebras de papel que ocorreram na respetiva observação.	Anexo I	-
M.fabrico	Mudanças de fabrico	min	Tempo de paragem devido a mudança de fabrico.	Anexo I	-

Capítulo 6

Tratamento e Discussão dos Resultados

No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados do tratamento dos dados pelos métodos estatísticos multivariados descritos no capítulo 4. Os *softwares* escolhidos para a aplicação dos métodos estatísticos foram o Matlab[®] e o JMP[®] Pro.

Dado o grande volume de trabalho estatístico realizado e a multiplicidade de parâmetros estudados, o autor optou por incluir alguns dos resultados obtidos nos apêndices D a H, reproduzindo no texto apenas aqueles que se tornam imprescindíveis à exposição e discussão dos resultados, de modo a tornar a leitura da dissertação o mais fluida possível.

6.1 Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas

Numa fase inicial, no sentido de facilitar a interpretação e análise dos dados, decidiu-se seleccionar um, ou mais, pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, que melhor representasse a variabilidade dos dados dos restantes e traduzisse a qualidade das águas residuais industriais. Deste modo, foram estabelecidos os seguintes critérios para a seleção do(s) pseudo-parâmetro(s):

- Ponto de recolha das amostras de água residual;
- Número de observações do conjunto de dados em estudo;
- Graus de correlação entre os pseudo-parâmetros de qualidade das águas;
- Graus de correlação entre os parâmetros processuais.

Como ponto de partida, calcularam-se os coeficientes de correlação linear de Pearson e as somas dos quadrados dos coeficientes de correlação dos dados de cada parâmetro de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 56 observações que incluiu os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅, da Cond, do pH e da T, perfazendo um total de 30 pseudo-parâmetros. Os parâmetros N e P não foram considerados logo de início na análise, porque existem poucos registos destes pseudo-parâmetros, e os nutrientes N e P estão associados à eficiência do tratamento secundário, não sendo por isso expectável que

tenham correlações relevantes com parâmetros processuais. Verificou-se que os SST(EP) e o CQO(EP) se correlacionam fortemente entre si (apêndice D), e que os valores da Cond e da T apresentam baixa variabilidade ao longo do processo de tratamento das águas, ou seja, os seus valores são semelhantes entre diferentes pontos de recolha de amostras. Isto porque, existem correlações de intensidade moderada a muito forte entre os pseudo-parâmetros da Cond e da T (Tabelas D.3 a D.5, D.10 e D.12). Observam-se, ainda, boas correlações entre os parâmetros pH e T ao longo das diferentes zonas de tratamento da ETARI (Tabelas D.3 a D.6).

Em primeiro lugar, foi decidido não se considerar os parâmetros pH e T, pois para além dos valores destes parâmetros apresentarem baixa variabilidade ao longo do processo de tratamento das águas, os pseudo-parâmetros pH e T não se correlacionam fortemente com outros pseudo-parâmetros (Tabelas D.3 a D.6). Isto revela que o pH e a T são pouco representativos dos restantes pseudo-parâmetros, e por isso têm pouca importância tendo em conta o objetivo principal do presente trabalho.

O parâmetro Cond apesar de apresentar correlações elevadas entre diferentes pontos de amostragem, apresenta correlações de intensidade fraca com os restantes parâmetros (Tabelas D.3 a D.6) e, na perspetiva do autor, o seu valor não traduz com significância a qualidade das águas. Por estas razões decidiu-se não se considerar a Cond.

Apresentando o CBO₅ correlações idênticas ou inferiores às do CQO e dos SST também se optou por não se considerar este parâmetro (Tabelas D.3 a D.6, do apêndice D), visto que existe um número de registos muito inferior devido à periodicidade das análises laboratoriais realizadas, tal como referido no capítulo 5.

Em relação à diferença existente entre parâmetros medidos em diferentes pontos de recolha de amostras de água, sabe-se que, entre cada fase de tratamento das águas na ETARI existem tanques de armazenamento onde o efluente fica temporariamente depositado. Por este motivo, existe uma diferença temporal entre as amostras recolhidas nos diferentes pontos do processo de tratamento, e por isso poderá não ocorrer uma correspondência correta entre amostras de água, e entre as amostras de água e as condições processuais. Importa ainda sublinhar que, pode ocorrer deposição de sólidos suspensos no interior dos tanques de armazenamento, alterando assim o valor medido dos pseudo-parâmetros. Face a estas constatações, e não se verificando diferenças significativas nos valores dos coeficientes de correlação entre os diferentes pontos de recolha de amostras, resolveu considerar-se apenas os parâmetros medidos na EP e na SP. Em suma, até este ponto, os pseudo-parâmetros escolhidos para descrever a qualidade das águas foram os SST(EP), o CQO(EP), os SST(SP) e o CQO(SP).

Por conseguinte, na tentativa de identificar os pseudo-parâmetros de qualidade das águas que melhor se correlacionam com os parâmetros processuais, foram calculados os coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros referidos no parágrafo anterior, e algumas pastas e aditivos* considerados mais relevantes no processo de fabrico, assim como o t.prod.A, o t.par.A e o t.lav.A, de uma amostra de dados com 163 observações.

A principal conclusão extraída da observação da matriz de correlação, apresentada nas Tabelas D.13 e D.14 do apêndice D.2, é a de que o CQO(SP) é o pseudo-parâmetro que se

*Pastas: SB, PP, HB e Apara;

Aditivos: T.carga, Carga, Cola, Branq. (SP), Branq. (pulper), Corante (pulper), Hidrocarb, Corante (água), Corante (amido), Basoplast, Cola AKD, Aquamat, Softex, Anti-espumas e Enzima.

6.1. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

correlaciona mais fortemente com os parâmetros processuais. Por isso, foram calculados novamente os coeficientes de correlação linear entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais de modo a aumentar a dimensão da amostra de dados, obtendo-se uma amostra com 178 observações. Este cálculo envolveu apenas os parâmetros processuais supracitados, que apresentavam um valor do coeficiente de correlação com o CQO(SP) acima de 0.3*.

Após a determinação dos coeficientes de correlação (obtendo-se a matriz de correlação apresentada na Tabela D.15, do apêndice D.3), constatou-se que o grau de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais diminuiu. Portanto, com o propósito de compreender as relações existentes entre observações e parâmetros, recorreu-se à técnica de ACP. Ao observar as representações gráficas dos *scores* dos CP's, que contêm maior variabilidade explicada dos dados, evidenciadas na Figura 6.1, verificou-se que a maioria das observações extremas correspondem a “tipos” de papel que incorporam maiores quantidades de corantes adicionados em *size press*. Isto sugere que certos aditivos, utilizados unicamente no fabrico de determinados “tipos” de papéis coloridos, podem ter um efeito mais pronunciado sobre o valor do CQO.

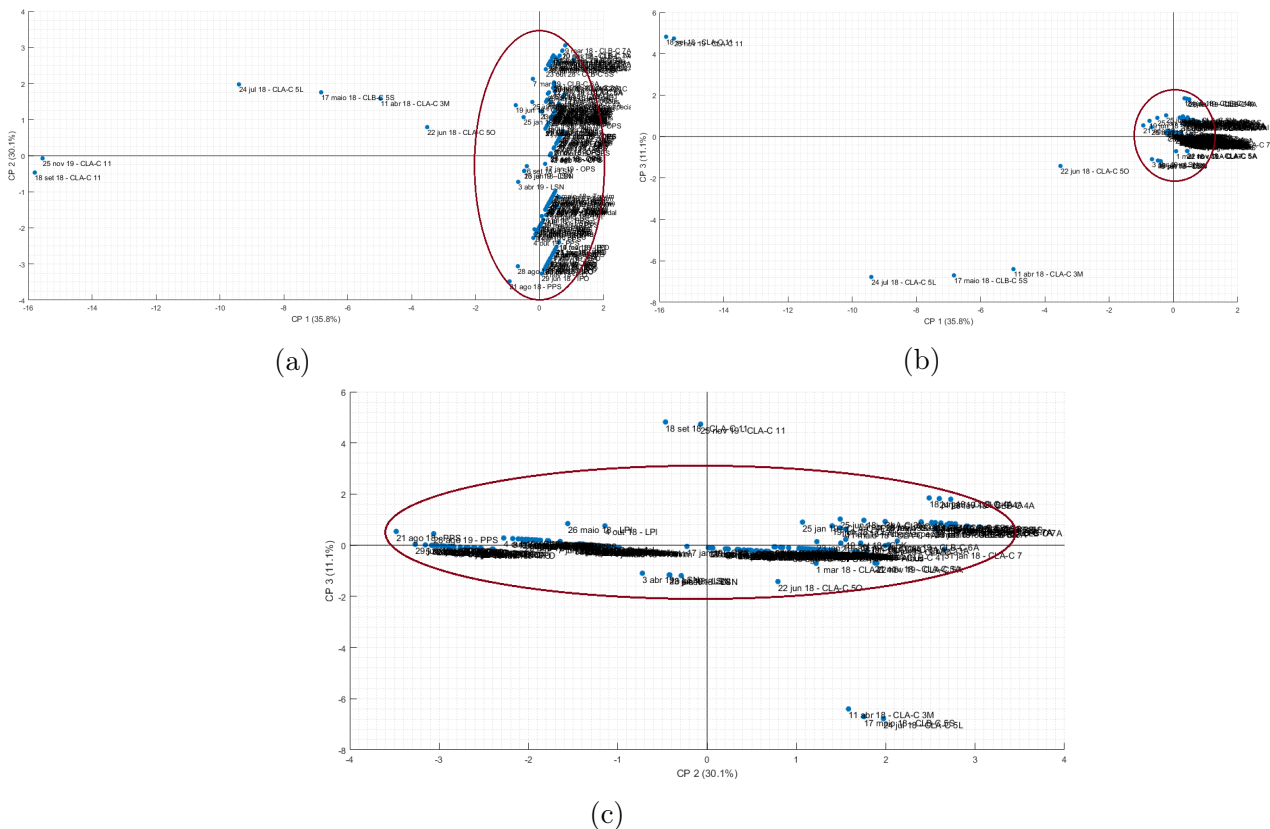


Figura 6.1: Representações gráficas dos *scores* para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 3, e (c) 2 e 3.

Por este motivo, decidiu-se avaliar separadamente a influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas durante o fabrico de papéis brancos e papéis coloridos. Iniciando-se por isso, uma análise ao comportamento dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas durante o fabrico de cada um destes dois “tipos” de papéis.

*Pastas: SB, HB, Apara;

Aditivos: Carga, Branq. (*pulper*), Corante (*pulper*), Corante (amido), Cola AKD, Aquamat e Softex.

6.1.1 Papéis Brancos - Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas

De forma a avaliar o comportamento dos parâmetros de qualidade das águas durante o processo de fabrico de papéis brancos, calcularam-se os coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅, da Cond, do pH e da T, de uma amostra com 37 observações, obtendo-se a matriz de correlação das Tabelas E.1 e E.2, do apêndice E.1. Foi constatado, pelo valor da soma dos quadrados dos coeficientes, que os pseudo-parâmetros que apresentam correlações mais fortes com os restantes são o CQO(ES), o CQO(SP), os SST(ES) e o CBO₅(ES) (indicados por ordem decrescente).

Para além disso, foram de novo verificadas elevadas correlações entre os pseudo-parâmetros da T, demonstrando por isso, baixa variabilidade do valor da T ao longo do processo de tratamento das águas. Os baixos valores dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros T e os restantes pseudo-parâmetros, indicam que a T tem pouca capacidade para representar os restantes parâmetros (Tabelas E.3 a E.6 e E.12, do apêndice E.1), justificando-se portanto, a decisão de não se considerar a T nas amostras seguintes e na concretização do objetivo do trabalho. É também importante realçar que na perspetiva do autor, a T é um parâmetro que caracteriza pouco a qualidade das águas.

Como já atrás referido, as amostras de água são recolhidas em diferentes zonas de tratamento da ETARI, aproximadamente à mesma hora, e existem tanques de armazenamento entre cada fase de tratamento, nos quais o efluente fica temporariamente armazenado. Por esta razão, foi importante analisar influência da diferença temporal e espacial entre amostras de água, de forma a avaliar a correspondência entre as amostras e as condições processuais.

Assim sendo, foram comparadas as correlações entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅, da Cond e do pH da amostra com 37 observações, com outra amostra, cujas observações se iniciavam pelo menos 12 horas antes da recolha das amostras de água, ou seja, o “tipo” de papel esteve em fabrico pelo menos 12 horas até ao momento de recolha das amostra. Esta última amostra conteve 23 observações.

A Tabela 6.1 resume os resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros das amostras com 37 e 23 observações, exibindo os valores da soma dos quadrados dos coeficientes. A partir da sua análise, constata-se que ao considerar apenas as observações com um tempo de fabrico mínimo dos papéis de 12 horas, o grau de correlação entre os pseudo-parâmetros aumenta. Porém, optou-se por não se utilizar como critério de construção de amostras de dados o tempo mínimo de fabrico dos papéis, uma vez que foram identificadas correlações entre pseudo-parâmetros idênticas, constatando-se que os pseudo-parâmetros com maior soma dos quadrados dos coeficientes são os mesmos (CQO(ES), CQO(SP), SST(ES) e CBO₅(ES)). Deste modo obtêm-se amostras de dados com um maior número de observações.

Por conseguinte, recorrendo à técnica de ACP, procedeu-se à identificação das observações desviantes da amostra com 37 observações, através da observação das representações gráficas dos *scores* para CP's retidos. Estes CP's atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1, e os valores dos *loadings* dos pseudo-parâmetros considerados mais relevantes - os referidos no parágrafo anterior - exibiram valores mais elevados em comparação com os restantes. Isto para que os CP's retidos descrevessem a variabilidade dos dados

6.1. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

Tabela 6.1: Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros da uma amostra cujo tempo de fabrico dos papéis foi desprezado (37 observações), e de uma amostra que foi considerado um tempo de fabrico mínimo dos papéis de 12 horas (23 observações).

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)
Tempo de fabrico desprezado	1.97	3.15	2.77	3.41	2.71
Tempo de fabrico considerado	2.38	4.53	3.52	4.02	3.58
	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)
Tempo de fabrico desprezado	2.66	5.82	2.05	4.71	3.20
Tempo de fabrico considerado	2.93	6.15	3.34	5.19	4.51
	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)	Cond(ES)	pH(ES)
Tempo de fabrico desprezado	5.61	6.48	5.22	4.88	3.72
Tempo de fabrico considerado	6.26	7.50	6.16	5.53	4.79
	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)
Tempo de fabrico desprezado	3.51	4.26	5.17	4.564	3.57
Tempo de fabrico considerado	3.78	5.02	5.80	5.24	4.95
	SST(SC)	CQO(SC)	CBO ₅ (SC)	Cond(SC)	pH(SC)
Tempo de fabrico desprezado	2.83	4.28	4.13	2.27	2.92
Tempo de fabrico considerado	4.71	5.41	4.87	3.05	3.94

dos pseudo-parâmetros CQO(ES), CQO(SP), SST(ES) e CBO₅(ES), e para que as observações identificadas nas representações gráficas dos *scores* para os CP's retidos fossem observações desviantes dos pseudo-parâmetros de interesse.

É importante sublinhar, que os CP's 1 e 2 foram selecionados em todas as análises ACP realizadas neste trabalho, mesmo quando os pseudo-parâmetros mais relevantes para o estudo apresentaram valores de *loadings* baixos, pois estes CP's são os que contêm a maior variabilidade explicada dos dados.

Deste modo, foram retidos os CP's 1, 2, 4 e 7, e a partir dos gráficos dos *scores* destes CP's, foram identificadas 4 observações (cerca de 10% do total de observações, conforme referido na secção 4.2.1) cujos *scores* se localizaram a uma maior distância da origem. Depois foram definidos como *outliers*, as observações consideradas como desviantes um maior número de vezes nestas representações gráficas. Assim sendo foram definidos como *outliers* as 5 observações seguintes: 14 de março de 2018, 26 de abril de 2018, 27 de junho de 2018, 29 de agosto de 2018 e 16 de janeiro de 2019. Esta metodologia é explicada em maior detalhe no apêndice E.2.

Para avaliar a influência dos *outliers* definidos, estas 5 observações foram removidas da amostra, e calcularam-se novamente os coeficientes de correlação (Tabelas E.15 e E.16, do apêndice E.3). Os valores das somas dos quadrados dos coeficientes de correlação demonstram uma diminuição do grau de correlação entre a maioria dos pseudo-parâmetros, e verifica-se que a Cond(ES), a Cond(SP), o CQO(ES) e a Cond(EP) são os pseudo-parâmetros que se associam mais fortemente com os restantes. Contudo, apesar de revelarem ser representativos de alguns pseudo-parâmetros, foi decidido não se considerar a Cond na avaliação da influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas, assim como o pH. Isto porque, como já atrás referido, os pseudo-parâmetros da Cond e do pH correlacionam-se fortemente entre si, o que mostra que apresentam baixa variabilidade ao longo do processo de tratamento das águas, e reduzida capacidade de descrição de outros pseudo-parâmetros com maior relevância. Estes factos levaram o autor a considerar, a Cond e o pH pouco importantes na caracterização da qualidade das águas.

Assim, após a eliminação dos parâmetros Cond e pH desta amostra, os valores das somas dos quadrados dos coeficientes de correlação dos pseudo-parâmetros alteraram, tal como exhibe a matriz de correlação apresentada na Tabela E.17 do apêndice E.3, e verificou-se que os pseudo-parâmetros que melhor representam os restantes são o CQO(ES), o CBO₅(SS), o CQO(SS), o CQO(SC) e o CQO(SP), dos quais se destaca o CQO(ES).

Com o intuito de identificar as correlações existentes entre pseudo-parâmetros e os parâmetros processuais, calcularam-se os coeficientes de correlação de uma amostra com 32 observações, que incluiu o CQO(ES), o CBO₅(SS), o CQO(SS) e o CQO(SP). Nesta amostra não foi considerado o CQO(SC), pois além de apresentar coeficientes de correlação semelhantes ao CQO(SS) e ao CQO(SP), este pseudo-parâmetro corresponde a uma amostra de água recolhida no final de todo o processo de tratamento das águas. No que respeita aos parâmetros processuais, foram apenas incluídos os considerados mais relevantes para o fabrico de papéis brancos*, assim como o t.prod.A, t.prod.gram.A, t.par.A e t.lav.A.

Da análise da Tabela E.18, em apêndice, constatou-se que os pseudo-parâmetros CQO(SP) e CQO(ES) têm correlações mais fortes com os parâmetros processuais. Para além disso, existem menos registos do CQO(SS) e do CBO₅(SS) na base de dados, contando-se apenas 50 observações com valores respeitantes ao CQO(SS) e ao CBO₅(SS), em contraste com 223 observações com os valores do CQO(SP) e do CQO(ES). Face a estas constatações, foram determinados os coeficientes de correlação de uma nova amostra, com os mesmos parâmetros processuais, mas incluindo unicamente o CQO(SP) e o CQO(ES). Concluiu-se, dos resultados apresentados na Tabela E.19 do apêndice E.5, que o CQO(SP) é o parâmetro que melhor se correlaciona com os parâmetros processuais.

Perante este facto, e tendo também em consideração que o CQO(SP) apresenta um grau de correlação elevado com os restantes pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, mostrando por isso, ser mais representativo dos outros pseudo-parâmetros, decidiu-se seleccionar o CQO(SP) para descrever a qualidade das águas residuais industriais durante o fabrico de papéis brancos.

*Parâmetros processuais: Gram, Prod, Carga, T.carga, Cola, Branq. (SP), A.cationico, Branq. (*pulper*), Corante (*pulper*), Apará, Celbi PP, Celbi HB, Navia PP, Navia HB, P. vedra, Cacia, Soporcel, SB, PP, HB, A.enzimático, Basoplast, Softex, Anti-espumas e Enzima.

6.1.2 Papéis Coloridos - Análise e seleção dos parâmetros de caracterização da qualidade das águas

Na avaliação do comportamento dos parâmetros de caracterização das águas residuais durante o fabrico de papéis coloridos efetuou-se um processo de análise semelhante ao descrito na secção anterior. Começou-se por averiguar as correlações existentes entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e da Cond. Tal como já atrás referido, a T, o N e o P foram considerados parâmetros pouco representativos da qualidade das águas, e por isso não foram considerados logo na primeira análise.

A matriz correlação indicada no apêndice F.1, evidência que os pseudo-parâmetros da Cond são os que melhor se correlacionam com os restantes, seguindo-se o CQO(SS), o CQO(ES), o CQO(SP) e o CBO₅(ES). Depois, seguindo uma metodologia semelhante à descrita na secção anterior, recorreu-se à técnica de ACP para identificar as observações desviantes da amostra, através da análise os gráficos dos *scores* dos CP's retidos.

Os CP's retidos foram o 1 e o 2, por serem os que melhor descrevem os pseudo-parâmetros mencionados no parágrafo anterior, e também por conterem a maior variabilidade explicada dos dados. As observações extremas identificadas no gráfico dos *scores* para os CP's 1 e 2, e definidas como *outliers* foram: 7 de março de 2018 e 4 de setembro de 2019. Os resultados na ACP são apresentados e analisado em maior detalhe no apêndice F.2.

Seguidamente, tal como efetuado para os papéis brancos, removeram-se os *outliers* e calcularam-se os coeficientes de correlação (indicados nas Tabelas F.14 e F.15 do apêndice F.3). Foi constatada uma redução do grau de associação entre a maioria dos pseudo-parâmetros, e foram eliminados da amostra em estudo os parâmetros Cond e pH, pois demonstraram comportamentos semelhantes ao verificado anteriormente. Assim, ao eliminar estes dois parâmetros, os valores das somas dos quadrados dos coeficientes de correlação alteraram, e verificou-se que o CBO₅(SS), o CQO(ES) e o CQO(SP) são os pseudo-parâmetros que melhor representam os restantes (conforme se ilustra na Tabela F.16).

De forma a selecionar o pseudo-parâmetro que melhor se relaciona com os parâmetros processuais, foram analisadas as correlações de uma amostra de dados com 21 observações, envolvendo apenas o CQO(SP) e o CQO(ES). Isto porque, ao incluir o CBO₅(SS) a amostra ficaria reduzida a 6 observações. À semelhança do procedimento executado na secção 6.1.1, os parâmetros processuais incluídos foram os que demonstram ser mais relevantes no fabrico dos papéis coloridos*. Além disso, ainda foram incluídos os parâmetros t.prod.A, t.prod.gram.A, t.par.A e t.lav.A.

Pôde portanto averiguar-se que, o CQO(SP) e o CQO(ES) estabelecem correlações de intensidade semelhante com os parâmetros processuais (o que é confirmado pelos valores exibidos na Tabela F.17). Face a estes resultados, decidiu-se selecionar o CQO(SP) para descrever a qualidade das águas residuais industriais durante o fabrico de papéis coloridos, por ser o pseudo-parâmetro correspondente a uma amostra de água recolhida num local mais próximo do processo produtivo.

*Parâmetros processuais: Gram, Quebras, Prod, Carga, Cola, A.cationico, Corante (*pulper*), Apar, Celbi PP, Navia PP, P. vedra, Cacia, Soporcel, Enso, Russia, PP, Pinho, A.enzimático, Corante (água), Corante (amido), Basoplast, Cola AKD, Aquamat, Softex, Anti-espumas e Enzima.

6.2 Análise e seleção dos parâmetros processuais

Face às considerações aduzidas, procedeu-se à análise de todos os parâmetros processuais que compõem a base de dados, com o objetivo de selecionar os parâmetros que têm maior influência na qualidade das águas industriais, ou seja, no valor do CQO(SP). Tal como anteriormente verificado, o comportamento dos parâmetros correspondentes a papéis brancos e coloridos é distinto, por isso, o processo de análise e seleção dos parâmetros processuais foi efetuado em separado, tal como nas secções precedentes.

Primeiro, com o propósito de definir as unidades utilizadas para expressar os parâmetros processuais em estudo, foram analisadas as correlações entre o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais em base horária (volume ou massa por unidade de tempo) e em base de papel produzido (volume ou massa por tonelada de papel produzido), numa amostra de dados relativos a papéis brancos, e noutra de papéis coloridos.

Na Tabela 6.2 encontram-se os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais em base horária e em base de papel produzido, correspondentes a uma amostra de papéis brancos, com 106 observações, e uma amostra de papéis coloridos, com 21 observações. Os resultados obtidos demonstram correlações ligeiramente mais elevadas para os parâmetros em base de papel produzido. Por esta razão, e uma vez que os aditivos são adicionados no processo em descontínuo, e têm formulação em base mássica, optou-se por estudar os efeitos dos parâmetros processuais no valor do CQO(SP), expressos nestas unidades.

Tabela 6.2: Coeficientes de correlação linear entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais Carga, Cola, Branq. (SP), Basoplast, Softex e Anti-espumas em base horária e em base de papel produzido, relativos aos papéis brancos e coloridos.

	Parâmetro processual	CQO(SP)	Parâmetro processual	CQO(SP)
Papéis brancos	Carga (ton/ton)	-0.36	Carga (ton/h)	-0.28
	Cola (L/ton)	-0.06	Cola (L/h)	0.06
	Branq. (SP) (L/ton)	0.05	Branq. (SP) (L/h)	0.10
	Basoplast (L/ton)	-0.09	Basoplast (mL/min)	-0.01
	Softex (L/ton)	0.31	Softex (mL/min)	0.35
	Anti-espumas (L/ton)	-0.30	Anti-espumas (mL/min)	-0.24
SQC *		0.33		0.27
Papéis coloridos	Carga (ton/ton)	-0.51	Carga (ton/h)	-0.50
	Cola (L/ton)	0.19	Cola (L/h)	0.05
	Basoplast (L/ton)	-0.07	Basoplast (mL/min)	-0.15
	Softex (L/ton)	-0.02	Softex (mL/min)	-0.03
	Anti-espumas (L/ton)	-0.25	Anti-espumas (mL/min)	-0.25
SQC *		0.36		0.34

Nas secções seguintes é descrita a metodologia utilizada na seleção dos parâmetros processuais com maior influência no valor do CQO(SP), e na identificação dos *outliers*, de uma amostra de dados representativa dos papéis brancos e outra dos papéis coloridos. As características das amostras de dados analisadas estão evidenciadas na Tabela 6.3. É de realçar, que os *outliers* supracitados não foram incluídos nas amostras.

Tabela 6.3: Características das amostras de dados representativas dos papéis brancos e coloridos.

	Papéis Brancos		Papéis Coloridos	
Número de observações	107		30	
Parâmetros processuais	t.prod.A	Cacia	t.prod.A	A.enzimático
	t.prod.gram.A	Soporcel	t.prod.gram.A	Corante (água)
	t.par.A	SB	t.par.A	Corante (amido)
	t.lav.A	PP	t.lav.A	Basoplast
	Gram	HB	Gram	Cola AKD
	Prod	A.enzimático	Prod	Aquamat
	Carga	Basoplast	Carga	Softex
	T.carga	Softex	Cola	Anti-espumas
	Cola	Anti-espumas	A.cationico	Enzima
	Branq. (<i>SP</i>)	Enzima	Corante (<i>pulper</i>)	A.fresca
	A.cationico	A.fresca	Apara	A.fresca.5dias
	Branq. (<i>pulper</i>)	A.fresca.5dias	Celbi PP	A.reut
	Corante (<i>pulper</i>)	A.reut	P. vedra	A.reut.5dias
	Apara	A.reut.5dias	Cacia	S.effluente
	Celbi PP	S.effluente	Soporcel	Ozonia
	Celbi HB	Ozonia	Enso	Paragens
	Navia PP	Paragens	Russia	Quebras
Navia HB	Quebras	PP	M.fabrico	
P. vedra	M.fabrico	Pinho		

Em primeiro lugar, utilizou-se a técnica de ACP com o intuito de identificar os *outliers* da amostra, e foram calculados os coeficientes de correlações entre os parâmetros processuais e o CQO(SP) a fim de selecionar os parâmetros processuais a implementar nos modelos de regressão PLS. Em seguida, utilizou-se o método de seleção de variáveis por *stepwise*, de modo a identificar os parâmetros processuais com melhor capacidade explicativa e a identificar os *outliers* associados. E por fim, foram construídos modelos regressão PLS com os parâmetros selecionados através destes métodos, no sentido de identificar os que têm maior efeito sobre o valor do CQO(SP). Como forma de facilitar a interpretação do trabalho desenvolvido, nos apêndices G e H são apresentadas representações esquemáticas com os resultados obtidos referentes aos papéis brancos e coloridos, respetivamente.

Não sendo o objetivo deste trabalho o de prever ou modelar os dados do pseudo-parâmetro CQO(SP), importa enunciar que a análise da capacidade de previsão e explicação dos parâmetros processuais, assim como o impacto da sua inclusão ou exclusão nos modelos de regressão PLS, contribuiu para uma melhor interpretação e compreensão da real influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas. Além disso, a obtenção de um modelo matemático com capacidade de previsão dos valores do pseudo-parâmetro em causa poderá ter aplicações práticas pontuais para a empresa.

6.2.1 Papéis Brancos - Análise dos Componentes Principais

De acordo com o descrito na secção 4.2.1, a técnica de ACP foi utilizada com vista na

deteção de observações inconsistentes com as restantes. Por isso, foram analisadas as representações gráficas dos *scores* e da estatística T^2 de *Hotelling*, e após a identificação das observações consideradas *outliers* através destes métodos, calcularam-se os coeficientes de correlação linear, de modo a avaliar a sua influência.

Assim sendo, em primeiro lugar, analisaram-se os gráficos dos *scores* para os CP's considerados mais relevantes, isto é, os CP's que descrevem grande parte da variância inerente ao pseudo-parâmetro CQO(SP). Por outras palavras, foram retidos os CP's que atenderam aos critérios mencionados no capítulo 4, e que apresentaram um valor absoluto do *loading* do CQO(SP) elevado, em comparação com os valores dos *loadings* dos restantes parâmetros. Isto porque, a ACP analisa em simultâneo todas as variáveis, não atentando nas relações existentes entre as variáveis de entrada e a variável de saída, CQO(SP). Portanto, procurou-se analisar estas relações ao selecionar os CP's com um valor absoluto do *loading* do CQO(SP) superior aos restantes.

Na ACP realizada, utilizaram-se os CP's 1, 2, 5, 12 e 13 para identificar as observações desviantes. Adotando a metodologia executada nas ACP atrás descritas, foram definidos como *outliers* as observações indicadas na Tabela 6.4. Seguidamente, analisou-se a representação gráfica da estatística T^2 de *Hotelling*, e definiram-se como *outliers* as observações com T^2 fora do intervalo de confiança de 95%, também exibidas na Tabela 6.4. De notar que, existem 6 observações em comum. No apêndice G.1 é apresentada de forma mais pormenorizada da ACP realizada.

Tabela 6.4: *Outliers* da amostra de papéis brancos definidos através da ACP.

	Gráficos dos <i>scores</i> dos CP's	Estatística T^2 de <i>Hotelling</i>
Observações	16-01-2018	16-01-2018
	29-03-2018	23-01-2018
	18-04-2018	18-04-2018
	2-07-2018	7-09-2018
	21-08-2018	6-11-2018
	6-11-2018	5-12-2018
	3-01-2019	3-01-2019
	28-08-2019	20-03-2019
	29-08-2019	28-08-2019
	30-08-2019	29-08-2019

Por fim, calcularam-se os coeficientes de correlação linear da amostra, antes e após a eliminação dos *outliers*, com o objetivo de analisar a influência destas observações, e selecionar os parâmetros processuais com maior grau de associação com o CQO(SP) a implementar nos modelos de regressão PLS. A Tabela 6.5 apresenta os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis brancos, antes e após a eliminação dos *outliers* definidos. Os valores dos coeficientes estão identificados a cores diferentes consoante o grau de correlação.

Da observação da Tabela 6.5 verifica-se que nas três amostras, independentemente da presença de *outliers*, os parâmetros processuais que se correlacionam mais fortemente com o CQO(SP) são a Carga, o T.carga, o Branq. (*pulper*), o Corante (*pulper*), as pastas Celbi HB, Cacia, PP e HB, o Softex, o Anti-espumas e as M.fabrico. Importa ainda salientar que, após a remoção dos *outliers*, o grau associação entre o CQO(SP) e os parâmetros A.reut. e A.reut.5dias diminuiu de modo significativo.

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

Tabela 6.5: Coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis brancos, antes e após a remoção dos *outliers*.

	CQO(SP) ⁽¹⁾		
	Amostra original (107 observações)	Sem <i>outliers</i> (97 observações) Gráfico dos <i>scores</i> dos CP's	Estatística T ² de <i>Hotelling</i>
t.prod.A	-0.09	-0.05	-0.17
t.prod.A.gram	0.06	0.14	0.07
t.par.A	-0.08	-0.09	-0.12
t.lav.A	-0.09	-0.11	-0.11
Gram	0.02	0.06	-0.02
Prod	0.06	0.13	0.00
Carga	-0.31	-0.33	-0.32
T.carga	0.32	0.30	0.31
Cola	-0.03	-0.08	0.02
Branq. (SP)	0.13	0.09	0.16
A.catiónico	-0.08	-0.17	-0.01
Branq. (<i>pulper</i>)	0.37	0.43	0.34
Corante (<i>pulper</i>)	0.39	0.44	0.37
Celbi PP	0.04	0.07	0.06
Celbi HB	0.37	0.34	0.29
Navia PP	0.11	0.06	0.14
Navia HB	-0.01	-0.08	-0.01
P. Vedra	-0.02	-0.06	-0.06
Cacia	-0.30	-0.27	-0.28
Soporcel	-0.08	-0.05	-0.06
SB	-0.17	-	-
Apara	0.12	0.13	0.05
PP	-0.34	-0.27	-0.25
HB	0.29	0.26	0.23
A.enzimático	-0.06	-0.13	-0.01
Basoplast	-0.01	-0.16	-0.01
Softex	0.30	0.36	0.33
Anti-espumas	-0.26	-0.31	-0.28
Enzima	-0.07	0.02	-0.03
A.fresca	0.02	-0.02	-0.03
A.fresca.5dias	0.03	-0.04	-0.04
A.reut	0.29	0.16	0.09
A.reut.5dias	0.34	0.13	0.12
S.efluente	-0.03	-0.10	-0.04
Ozonia	0.10	0.02	0.08
Paragens	0.04	0.01	0.04
Quebras	0.02	0.00	-0.01
M.fabrico	0.29	0.28	0.28

(1) Estão identificados a vermelho os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais cujo valor absoluto do coeficiente de correlação é superior a 0.40, a laranja cujo valor absoluto varia entre 0.30 e 0.39, e a amarelo cujo valor absoluto varia entre 0.25 e 0.29.

6.2.2 Papéis Brancos - Método de regressão *stepwise*

Efetuuou-se a análise de regressão múltipla *stepwise* no *software* JMP[®] Pro, com o intuito de identificar os parâmetros que mais contribuem para a previsão do CQO(SP). Os modelos de regressão *stepwise* foram ajustados a partir do critério da informação de Akaike (em inglês, *Akaike's Information Criterion* (AICc)). Este critério estima a quantidade relativa de informação perdida na formação de um determinado modelo. Quanto menor o valor de AICc, menor é a quantidade de informação perdida e por isso, maior é a qualidade do modelo (SAS Institute, 2020a).

Tal como realizado na secção anterior através da técnica de ACP, foram identificados os *outliers* da amostra e comparam-se os modelos obtidos antes e após a sua eliminação. Numa fase posterior, foram analisadas as observações consideradas como *outliers*, tanto através do método de regressão *stepwise* quanto através da ACP, com o objetivo de compreender o motivo dessa definição. Assim sendo, a partir da análise do comportamento dos resíduos foram identificados os 4 *outliers* seguintes: 29 de junho de 2018, 21 de agosto de 2018, 5 de julho de 2019 e 28 de agosto de 2019 (Figura G.3 do apêndice G.2) (SAS Institute, 2020b; Shacham et al., 2005).

Na Tabela 6.6 estão apresentados os modelos de regressão das amostras com 107 e 103 observações, isto é, antes e após a remoção dos *outliers* identificados. Nesta tabela são ainda indicados os coeficientes de regressão estimados, o valor-p e o VIF de cada regressor e os coeficientes de determinação, R^2 , e determinação ajustado, R^2_{ajust} , do modelo.

Os valor-p do teste F-parcial respeitantes a cada regressor, indicados na Tabela 6.6, são uma medida da probabilidade da hipótese nula ser verdadeira, ou seja quanto menor o seu valor, de preferência nulo, maior é o seu significado estatístico.

Em caso de colinearidade, isto é, quando existe elevada correlação entre dois ou mais regressores, torna-se difícil determinar a importância dos termos, pois quando há colinearidade o teste F-parcial ao modelo é significativo mas os regressores podem não o ser. Deste modo, na presença de colinearidade um modelo bem ajustado não tem boa capacidade de previsão.

A determinação da presença de colinearidade pode ser feita pela análise do valor do fator de inflação da variância, VIF (do inglês, *variance inflation factor*). Quando o valor do VIF é inferior a 5 a colinearidade não é um problema, quando é superior a 10 a colinearidade é um problema, e quando o seu valor se aproxima de 1 significa que o regressor é independente.

Os critérios utilizados para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos de regressão foram o coeficiente de determinação, R^2 , e o coeficiente de determinação ajustado, R^2_{ajust} . O R^2 indica a variabilidade dos dados explicada pelo modelo, e assume valores compreendidos entre 0 e 1. Se o R^2 for próximo de 1 significa que o modelo tem um bom ajuste. É de salientar, que um $R^2 = 1$ não significa necessariamente que o modelo tem boa capacidade de previsão dos resultados.

Sempre que são adicionados parâmetros ao modelo o valor de R^2 aumenta, o que torna difícil a interpretação do seu valor, pois mesmo que o parâmetro adicionado não esteja relacionado com a resposta, nem acrescente capacidade preditiva o valor de R^2 aumenta. Por esta razão, ao R^2 encontra-se associado o R^2_{ajust} , que penaliza a introdução de termos

Tabela 6.6: Modelos de regressão da amostra de papéis brancos, antes e após a eliminação dos *outliers*, obtidos com o método *stepwise*.

	Regressor	Coefficiente de regressão	valor-p	VIF	R ²	R ² _{ajust}
Amostra original ⁽¹⁾	Ordenada na origem	469.730	-	-	0.49	0.46
	M. fabrico	0.637	0.0002	1.07		
	A.reut.5dias	0.151	0.0003	1.07		
	Carga	-0.634	0.0027	1.11		
	Anti-espumas	-185.955	0.0065	1.05		
	Softex	47.937	0.0390	1.32		
	HB	116.658	0.0461	1.87		
	Corante (<i>pulper</i>)	190.549	0.0635	2.10		
Após eliminação dos <i>outliers</i> ⁽²⁾	Ordenada na origem	578.525	-	-	0.67	0.62
	M. fabrico	0.749	0.0000	1.51		
	PP	-165.508	0.0002	2.22		
	Carga	-0.557	0.0003	1.26		
	Anti-espumas	-143.759	0.0045	1.29		
	t.prod.A	0.015	0.0060	1.28		
	A.reut.5dias	0.083	0.0095	1.12		
	Corante (<i>pulper</i>)	192.250	0.0117	2.44		
	Celbi PP	96.166	0.0182	1.27		
	Basoplast	-87.816	0.0190	1.30		
	Softex	33.127	0.0431	1.44		
	Branq. (<i>SP</i>)	8.293	0.0649	1.34		
	Quebras	-6.341	0.0792	1.15		
	t.prod.gram.A	-0.031	0.0816	1.33		
	Soporcel	66.328	0.0834	1.44		

(1) Amostra com 107 observações.

(2) Amostra com 103 observações.

adicionais ao modelo, prevenindo assim o *overfitting* e a utilização de regressores com pouca capacidade explicativa. A existência de diferenças consideráveis entre os valores de R² e R²_{ajust} pode indicar a presença de parâmetros sem significância estatística no modelo (Marcos, 2015; Montgomery & Runger, 2003).

O modelo de regressão da amostra com 107 observações apresenta um R² = 0.49 e um R²_{ajust} = 0.46, ao passo que o R² e o R²_{ajust} do modelo da amostra com 103 observações são de 0.67 e 0.62, respetivamente, o que revela uma melhor qualidade de ajuste após a eliminação dos *outliers*. Ao comparar os dois modelos, nota-se que o segundo modelo obtido apresenta um maior número de regressores e um valor de R²_{ajust} superior. É então legítimo inferir que, os regressores adicionados ao modelo têm boa capacidade explicativa. A variável HB é a única do primeiro modelo que se revela pouco significativa no segundo. Verifica-se ainda, que não existem problemas de colinearidade.

6.2.3 Papéis Brancos - Definição dos *outliers*

Os métodos utilizados nos pontos anteriores para identificar os *outliers* têm algumas limitações nomeadamente, pelo facto da técnica de ACP analisar simultaneamente todos

os parâmetros da amostra sem definir variáveis de entrada e saída, e do método *stepwise* selecionar os parâmetros com maior capacidade para prever a variável de saída, CQO(SP), não considerando os parâmetros que se correlacionam com os já selecionados. Deste modo, o método *stepwise* pode eliminar parâmetros que comportam a mesma informação estatística que os parâmetros selecionados, mas que também têm influência no valor do CQO(SP).

Face a estas limitações, e de forma a compreender o motivo pelo qual as observações foram consideradas *outliers* pela ACP e pelo método *stepwise*, analisaram-se os gráficos dos valores de cada parâmetro processual, e dos valores de CQO(SP) em função das observações, de forma a estudar a variação de cada parâmetro ao longo do tempo. Esta análise permitiu identificar as causas que levaram à definição das observações como *outlier*, e assim consoante a perspetiva do autor considera-las, ou não, como *outliers*. Por outras palavras, foram definidos como *outliers*, as observações identificadas pelos métodos utilizados cujos dados dos parâmetros não se enquadraram com condições processuais reais, ou lógicas, sobretudo em casos em que a principal causa correspondeu a parâmetros processuais considerados relevantes. Deste modo, consideraram-se “normais”, as observações com valores de parâmetros fora da gama mas com uma justificação plausível, ou observações cuja causa de definição como *outlier* correspondeu a um, ou mais, parâmetros processuais pouco relevantes.

Importa ainda realçar que a definição de *outlier* pode estar associada exclusivamente a um único parâmetro, e a decisão de considerar uma observação como *outlier* acarreta perda de informação de outros parâmetros processuais, cuja observação é considerada “normal”, daí a análise ter sido realizada individualmente. Na Tabela 6.7 tentou-se resumir as principais causas pelas quais o autor considerou as observações como *outliers* ou como “normais”.

Desta análise constatou-se que apenas 6 das 15 observações consideradas *outliers* apresentavam valores anómalos de CQO(SP) sem causa aparente, tendo ainda sido verificado o mesmo acontecimento, nos dias 5 de novembro de 2018 e 17 de janeiro de 2019. No que diz respeito às restantes observações identificadas, estas foram consideradas “normais”.

Para finalizar, calcularam-se os coeficientes de correlação da amostra após remover as observações definidas como *outliers* pelo autor. Os resultados obtidos encontram-se evidenciados na Tabela 6.8. Os valores dos coeficientes estão apresentados a diferentes cores consoante o grau de correlação.

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

Tabela 6.7: Observações anômalas da amostra de papéis brancos e respetivas causas identificadas pelo autor.

Observação	Método estatístico	CQO	Parâmetros associados ao <i>outlier</i>	Análise
23-01-2018	Estatística T ²	Normal	Celbi PP, Basoplast, Carga, Softex	Parâmetros associados relevantes para a análise.
29-03-2018	Gráficos dos <i>scores</i>	Reduzido	CQO(SP); Cacia; t.prod.A; t.prod.gram.A	Parâmetros associados relevantes para a análise.
29-06-2018	Método <i>stepwise</i>	Elevado	CQO(SP), t.prod.gram.A	Valor de CQO(SP) elevado sem causa aparente.
21-08-2018	Gráficos dos <i>scores</i> Método <i>stepwise</i>	Elevado	CQO(SP)	Valor de CQO(SP) elevado sem causa aparente.
7-09-2018	Estatística T ²	Normal	A.fresca, t.par.A, S.effluente, t.lav.A, Arranque	Parâmetros associados relevantes para a análise.
5-11-2018	-	Elevado	CQO(SP); t.par.A	Valor de CQO(SP) elevado sem causa aparente.
17-01-2019	-	Elevado	CQO(SP); Celbi PP	Valor de CQO(SP) elevado sem causa aparente.
20-03-2019	Estatística T ²	Normal	A.fresca.5dias, Paragens	Parâmetros associados relevantes para a análise.
16-01-2018	Gráficos dos <i>scores</i> Método <i>stepwise</i>	Normal	Prod; P. vedra	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis.
18-04-2018	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i>	Normal	SB	Parâmetros associados não relevantes para a análise.
2-07-2018	Gráficos dos <i>scores</i>	Normal	Prod, A.enzimático	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis.
6-11-2018	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i>	Elevado	t.prodod.A, t.prod.gram.A, Prod	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis.
5-12-2018	Estatística T ²	Elevado	Cola, A.catiónico	Parâmetros associados não relevantes.
3-01-2019	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i>	Reduzido	Paragens, SB, A.fesca.5dias	Valores expectáveis.
28-08-2019	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i> Método <i>stepwise</i>	Elevado	CQO(SP); A.reut; A.reut.5dias;t.par.A	Valores expectáveis. Elevada taxa de reutilização de água.
29-08-2019	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i>	Elevado	CQO(SP), A.reut, A.reut.5dias	Valores expectáveis. Elevada taxa de reutilização de água.
30-08-2019	Gráficos dos <i>scores</i>	Normal	A.reut, A.reut.5dias	Valores expectáveis. Elevada taxa de reutilização de água.

Tabela 6.8: Coeficientes de correlação linear entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis brancos, após a eliminação dos *outliers* definidos pelo autor.

	CQO(SP) ⁽¹⁾		CQO(SP) ⁽¹⁾
	Após a eliminação (97 observações)		Após a eliminação (97 observações)
t.prod.A	-0.01	Soporcel	-0.05
t.prod.A.gram	0.13	SB	-0.19
t.par.A	-0.04	Apara	0.14
t.lav.A	-0.04	PP	-0.34
Gram	0.11	HB	0.28
Prod	0.11	A.enzimático	-0.10
Carga	-0.39	Basoplast	-0.07
T.carga	0.31	Softex	0.23
Cola	-0.08	Anti-espumas	-0.24
Branq. (SP)	0.02	Enzima	-0.05
A.catiónico	-0.14	A.fresca	-0.03
Branq. (<i>pulper</i>)	0.36	A.fresca.5dias	0.01
Corante (<i>pulper</i>)	0.36	A.reut	0.36
Celbi PP	0.08	A.reut.5dias	0.43
Celbi HB	0.41	S.efluente	-0.10
Navia PP	-0.02	Ozonia	0.11
Navia HB	-0.08	Paragens	0.05
P. Vedra	-0.01	Quebras	0.04
Cacia	-0.30	M.fabrico	0.25

(1) Estão identificados a vermelho os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais cujo valor absoluto do coeficiente de correlação é superior a 0.40, a laranja cujo valor absoluto varia entre 0.30 e 0.39, e a amarelo cujo valor absoluto varia entre 0.25 e 0.29.

6.2.4 Papéis Brancos - Seleção e análise dos parâmetros processuais a implementar nos modelos de regressão PLS

A partir dos resultados das análises descritas nas secções anteriores fez-se uma seleção dos parâmetros processuais que demonstram ter maior influência na qualidade das águas industriais. Do cálculo dos coeficientes de correlação foram selecionados os parâmetros processuais com o valor do coeficiente acima de 0.2 nas amostras de papéis brancos após a eliminação dos *outliers* definidos na análise dos gráficos dos *scores*, da estatística T^2 de *Hotelling* e dos *outliers* definidos pelo autor. A Tabela 6.9 indica os parâmetros selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método *stepwise*, assim como os respetivos coeficientes de correlação e de regressão. Estes parâmetros foram utilizados na construção de modelos com o método PLS, e por questões de facilidade de leitura e interpretação foram atribuídas siglas à designação de cada modelo, estando também indicadas na tabela. Este assunto que será discutido em maior detalhe na secção 6.2.5.

De um modo geral, ao analisar os sinais dos coeficientes de correlação constata-se que o fabrico de papéis mais brancos conduz a valores de CQO(SP) mais elevados. Isto porque, durante o processo de produção destes papéis são adicionadas maiores quantidades de branqueador e corante no *pulper*, são utilizadas pastas *kraft* mais branqueadas, nomeada-

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

Tabela 6.9: Parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método *stepwise*, relativos aos papéis brancos.

	Parâmetros processuais selecionados	Coefficientes de correlação/regressão
ACP Gráficos dos <i>scores</i> dos CP's Modelo ACPS-B ⁽¹⁾	Corante (<i>pulper</i>)	0.44
	Branq. (<i>pulper</i>)	0.43
	Softex	0.36
	Celbi HB	0.34
	Carga	-0.33
	Anti-espumas	-0.31
	T.carga	0.30
	M.fabrico	0.28
	Cacia	-0.27
	PP	-0.27
HB	0.26	
ACP Estatística T ² de <i>Hotelling</i> Modelo ACPT-B ⁽¹⁾	Corante (<i>pulper</i>)	0.37
	Branq. (<i>pulper</i>)	0.34
	Softex	0.33
	Carga	-0.32
	T.carga	0.31
	Celbi HB	0.29
	M.fabrico	0.28
	HB	0.23
	PP	-0.25
	Anti-espumas	-0.28
Cacia	-0.28	
<i>Outliers</i> definidos pelo autor Modelo DEF1-B ⁽¹⁾ Modelo DEF2-B ⁽²⁾	A.reut.5dias	0.43
	Celbi HB	0.41
	Carga	-0.39
	A.reut	0.36
	Corante (<i>pulper</i>)	0.36
	Branq. (<i>pulper</i>)	0.36
	PP	-0.34
	T.carga	0.31
	Cacia	-0.30
	HB	0.28
M.fabrico	0.25	
Anti-espumas	-0.24	
Softex	0.23	
Método Stepwise Modelo STEP-B	M.fabrico	0.749
	PP	-165.508
	Carga	-0.557
	Anti-espumas	-143.759
	t.prod.A	0.015
	A.reut.5dias	0.083
	Corante (<i>pulper</i>)	192.250
	Celbi PP	96.166
	Basoplast	-87.816
	Softex	33.127
	Branq. (<i>SP</i>)	8.293
	Quebras	-6.341
	t.prod.gram.A	-0.031
	Soporcel	66.328

(1) Os parâmetros selecionados apresentam um coeficiente de correlação linear superior a 0.2, e (2) superior a 0.3.

mente as pastas HB e Celbi HB, e por conseguinte são utilizadas menos quantidade das pastas Cacia e PP. Verificou-se assim, uma analogia associada aos sinais dos coeficientes e às quantidades ou caudais adicionados de cada parâmetro processual.

De forma a melhor interpretar as correlações obtidas, fez-se uma análise individual dos parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação. Começando pelo parâmetro A.reut.5dias, sabe-se que, este parâmetro diz respeito à quantidade de água tratada na ETARI que é recirculada para o processo industrial. Nos períodos de maior seca, a fonte de água fresca da empresa não fornece quantidades suficientes de água para satisfazer as necessidades processuais, e por isso a quantidade de água recirculada aumenta. O que pode levar a um aumento da presença de contaminantes. Este facto é comprovado pelos valores positivos dos coeficientes de correlação linear e de regressão.

A correlação entre o CQO(SP) e a Carga é negativa, indicando assim que o aumento do caudal deste aditivo conduz a menores valores de CQO. Tal comportamento pode ser explicado pela menor quantidade de fibras de celulose (material orgânico) usadas na produção de papel, uma vez que a sua utilização é inversamente proporcional ao caudal de cargas minerais adicionado. Para além disso, a correlação verificada pode também estar associada à incorporação de agentes de dispersão por parte do fornecedor durante o processamento das cargas minerais, com o objetivo de facilitar o seu manuseamento, armazenamento e transporte. A aplicação de dispersantes tem o efeito benéfico de diminuir a viscosidade da dispersão, devido à eliminação da atração coloidal entre as cargas minerais e a superfície das fibras, o que se traduz no aumento da capacidade de retenção de partículas finas na máquina de papel (Gliese, 2006; M. Hubbe & Gill, 2016; Kallio et al., 2013).

A quantidade de corante adicionado no *pulper* varia significativamente consoante o “tipo” de papel branco em fabrico, tal como se constata na Tabela 6.10. Durante o fabrico de papéis mais brancos, como é o caso dos papéis designados por IPO, iPrado + ou LPI, são adicionadas maiores quantidades de corante no *pulper*.

Os corantes utilizados na PCL são solúveis em água e têm um comportamento aniónico, apresentando por isso pouca afinidade com as fibras celulósicas (Gelebo & Ahmed, 2019; Xie et al., 2000). Um trabalho desenvolvido na PCL versando a análise da demanda iónica, induziu que a adição de corantes no *pulper* pode levar a variações acentuadas na demanda catiónica (Marques, 2013). Perante o exposto, pode-se inferir que existem problemas na capacidade de retenção destes compostos, e que a sua adição pode conduzir ao acréscimo do valor do CQO.

Embora hajam múltiplos estudos que assentam no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, eficazes na remoção de compostos orgânicos em indústrias papeleiras, que evidenciam um decréscimo do valor do CQO após a remoção destes compostos (Ishak et al., 2020; Nishijima & Takeda, 2006; Seshadri et al., 1994), não foram encontrados estudos associados ao impacto do uso de corantes no valor do CQO.

Já no que se refere à quantidade de branqueador óptico adicionado em massa no *pulper*, tal como acontece com o corante, a quantidade de branqueador adicionado difere conforme o “tipo” de papel em fabrico (Tabela 6.10), e é tanto maior quanto maior o grau de brancura do papel. O mesmo trabalho, desenvolvido por Marques (2013), demonstrou que o uso de branqueador tem um efeito significativo no aumento dos valores da demanda catiónica.

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

A estrutura molecular dos branqueadores, como já atrás referido, apresenta grupos de ácido sulfónico que lhe conferem uma maior solubilidade em água e reduzem a afinidade com as fibras. Assim sendo, e tendo em conta que a retenção deste aditivo é afetada por fatores como, as características das pastas utilizadas ou a capacidade de retenção das cargas minerais* (Shi et al., 2012) depreendeu-se, de igual modo, que o aumento da quantidade de branqueador pode ser traduzida em maiores valores de CQO.

Tabela 6.10: Quantidades médias de corante e branqueador óptico adicionados no *pulper* durante o fabrico de diferentes “tipos” de papéis brancos.

“Tipo” de papel branco	Corante (kg)	Branqueador óptico (kg)	“Tipo” de papel branco	Corante (kg)	Branqueador óptico (kg)
Albus	0.065	2.0	LASB	0.050	1.0
Albus Especial	0.205	2.0	LASN	0.000	0.0
Bingo	0.020	0.0	Louzan Art Pure	0.150	1.0
BWS	0.065	5.0	LPI	0.240	4.0
CANDAL	0.180	7.0	LSN	0.010	1.0
CLA-1	0.165	1.7	OPS	0.175	3.0
CLB Albus	0.085	2.0	P. Digital	0.130	3.0
IPO	0.395	8.0	PPS	0.270	5.0
iPrado	0.160	7.0	Prado Natura	0.000	0.0
iPrado +	0.395	8.0	Trevim	0.110	3.0
LAB	0.050	1.0	Trevim.	0.205	6.0
LAN	0.000	0.0			

O T.carga é uma variável categórica que assume os valores 1 e 2, sendo que o valor 1 define a carga utilizada no fabrico de papéis menos brancos e o 2 papéis mais brancos. Pode deduzir-se que, o coeficiente de correlação obtido deve-se à atribuição do valor 2 aos papéis mais brancos.

As pastas cruas destinadas à produção de papel branco são sujeitas a um processo de branqueamento que visa remover os compostos corados, como a lenhina e os extractáveis residuais, bem como modificar as estruturas cromóforas presentes na pasta. Este processo dá origem a pastas menos resistentes, com uma menor viscosidade intrínseca e com fibras menos flexíveis. Sendo a viscosidade intrínseca um indicador do grau de degradação da celulose (Carvalho, 1999), deduziu-se que pastas mais branqueadas representadas pelo parâmetro HB, nas quais também se inclui o parâmetro Celbi HB, são menos resistentes. Tendo em conta que não ocorrem variações significativas do nível de refinação das pastas na PCL, inferiu-se que, por serem mais fracas, têm uma maior tendência para libertar compostos orgânicos e inorgânicos, e por isso a utilização das pastas HB e Celbi HB conduz a valores de CQO mais elevado; passando-se o contrário com as pastas Cacia e PP.

O parâmetro M.fabrico corresponde ao tempo de paragem devido a mudanças de fabrico. Durante estes períodos realizam-se limpezas aos equipamentos, e em algumas situações, decorrem trocas de águas processuais por águas frescas, que levam ao aumento do caudal de água à entrada da ETARI, e conseqüente possível acréscimo do valor medido do CQO

*As cargas minerais e as moléculas de branqueador estabelecem facilmente ligações entre si, devido à elevada área de superfície disponível das cargas. Este facto contribui para a diminuição da eficiência de retenção do branqueador óptico, uma vez que a capacidade de retenção das cargas minerais é baixa, devido à sua incapacidade de formar ligações com as fibras (Shi et al., 2012).

devido à redução da eficiência de tratamento das águas.

Tendo em consideração as quantidades adicionadas de Softex e Anti-espumas, assim como as suas composições químicas e os seus pontos de aplicação, não é expectável que estes aditivos tenham uma influência significativa no CQO das águas residuais industriais.

Deve novamente realçar-se que uma correlação não implica necessariamente a existência de uma relação causa-efeito.

6.2.5 Papéis Brancos - Modelo de regressão PLS

Uma vez seleccionados os parâmetros processuais que demonstram ter maior efeito na qualidade das águas residuais industriais, indicados na Tabela 6.9, procedeu-se à construção de modelos multivariados utilizando o método PLS, com o intuito de determinar os parâmetros que mais contribuem na previsão da variável resposta, CQO(SP).

A eficiência dos modelos multivariados foi avaliada pela fração de variação acumulada dos dados das variáveis preditoras, R^2_X , e das variáveis resposta, R^2_Y , assim como pelo parâmetro que representa a fração dos dados da variável resposta que o modelo tem capacidade de prever, Q^2 . Todos estes parâmetros assumem valores compreendidos entre 0 e 1.

O método de regressão PLS determina os fatores latentes com capacidade para explicar a máxima variação dos dados das variáveis preditoras e da variável de resposta, isto é, dos parâmetros processuais e do CQO(SP), respetivamente. O número ótimo de fatores latentes é determinado com base no critério de validação cruzada, pelo *software* JMP[®] Pro. Quando atingido o menor valor do erro da validação cruzada determina-se o número de fatores latentes ideal (Sawatsky et al., 2015).

A análise e interpretação dos modelos obtidos foi essencialmente baseada nos valores dos *loadings* dos fatores latentes, nos coeficientes de regressão e nos valores da estatística VIP (em inglês, *variable importance for the projection*). Os valores dos *loadings* ajudam a compreender a relação entre as variáveis X e os fatores latentes do modelo (Tzanakakis et al., 2015). Os coeficientes de regressão representam a importância das variáveis preditoras na previsão da variável resposta. A análise da estatística VIP permite determinar a importância de cada variável preditora na construção do modelo, medindo a sua contribuição na caracterização dos fatores latentes. De um modo geral, as variáveis preditoras com valor de VIP inferior a 0.8 são consideradas pouco influentes para o modelo (SAS Institute, 2010; Sawatsky et al., 2015).

Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados na construção dos modelos de regressão PLS estão apresentados na Tabela 6.11.

O modelo ACPS-B demonstra ter boa qualidade de ajuste, contudo da análise conjunta aos valores de VIP e aos coeficientes de regressão (Figura G.4, apresentada no apêndice G.3.1), construiu-se um novo modelo com o método PLS, eliminando os parâmetros Celbi HB, T.carga, PP, HB e Cacia, por apresentarem valores de VIP inferiores a 0.8 ou coeficientes de regressão reduzidos. Tendo como objetivo confirmar a capacidade de previsão dos parâmetros processuais removidos. Foi verificado um aumento pouco significativo de R^2_X , e uma ligeira diminuição de R^2_Y e Q^2 , o que mostra que estes 5 parâmetros não con-

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

Tabela 6.11: Modelos de regressão com o método PLS dos papéis brancos.

	R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
Modelo ACPS-B	0.56	0.51	0.60	Carga	-0.269	1.28
				M.fabrico	0.262	1.24
				Anti-espumas	-0.257	1.22
				Corante (<i>pulper</i>)	0.144	1.10
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.135	1.07
				Softex	0.198	1.05
				Celbi HB	0.107	0.85
				T.carga	0.063	0.77
				PP	-0.015	0.76
				HB	-0.031	0.75
				Cacia	-0.074	0.68
Modelo ACPT-B	0.56	0.44	0.47	M.fabrico	0.277	1.32
				Carga	-0.244	1.14
				Corante (<i>pulper</i>)	0.111	1.06
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.090	1.02
				Anti-espumas	-0.216	1.01
				Softex	0.180	0.95
				T.carga	0.077	0.93
				PP	-0.020	0.92
				HB	0.004	0.91
				Celbi HB	0.094	0.84
				Cacia	-0.090	0.81
Modelo DEF1-B	0.62	0.56	0.64	Carga	-0.284	1.26
				A.reut.5dias	0.203	1.19
				Celbi HB	0.116	1.07
				A.reut	0.121	1.03
				PP	-0.051	1.03
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.091	1.01
				Corante (<i>pulper</i>)	0.094	1.00
				HB	-0.009	1.00
				M.fabrico	0.231	0.99
				T.carga	0.041	0.92
				Anti-espumas	-0.211	0.92
				Cacia	-0.089	0.81
				Softex	0.145	0.64
Modelo DEF2-B	0.80	0.44	0.42	Carga	-0.353	1.22
				A.reut.5dias	0.203	1.11
				Celbi HB	0.156	1.02
				A.reut	0.111	0.96
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.111	0.94
				Corante (<i>pulper</i>)	0.106	0.94
				PP	-0.049	0.92
				T.carga	0.020	0.85

Continuação na página seguinte.

Tabela 6.11 – *Continuação da página anterior.*

	R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
Modelo STEP-B	0.54	0.68	0.97	Corante (<i>pulper</i>)	0.247	1.53
				Carga	-0.260	1.38
				Softex	0.150	1.33
				PP	-0.349	1.31
				Anti-espumas	-0.203	1.29
				M.fabrico	0.427	1.28
				A.reut.5dias	0.172	1.04
				Branq. (<i>SP</i>)	0.132	0.66
				t.prod.A	0.195	0.63
				Basoplast	-0.165	0.53
				Celbi PP	0.167	0.51
				Soporcel	0.126	0.50
				Quebras	-0.117	0.36
				t.prod.gram.A	-0.125	0.35

tribuem para a capacidade de previsão do modelo. O apêndice G.3.1 apresenta as representações dos valores de VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos construídos, e os parâmetros resultantes dos modelos construídos a partir da análise conjunta aos valores de VIP e aos coeficientes de regressão.

Tal como já atrás mencionado, o modelo ACPT-B foi construído a partir dos parâmetros processuais com um coeficiente de correlação superior a 0.2, após eliminar da amostra os *outliers* estimados através da estatística T^2 de *Hotelling*. Comparando os valores dos parâmetros resultantes do ajuste dos dados dos modelos ACPS-B e ACPT-B, constata-se que o modelo ACPT-B tem uma diminuição da capacidade de previsão. No entanto, os valores dos coeficientes de regressão e da estatística VIP do modelo ACPT-B demonstram que todos os parâmetros são importantes para o modelo (Figura G.5, em apêndice).

O modelo DEF1-B apresenta uma capacidade de explicação dos dados das variáveis de entrada e de saída superior aos modelos referidos nos parágrafos anteriores. A partir da análise da estatística VIP e dos valores dos coeficientes de regressão foi construído outro modelo, sem considerar o parâmetro Softex, obtendo-se uma pior qualidade de ajuste dos dados ao modelo, assim como uma capacidade de previsão inferior (Figura G.6 e Tabela G.4, em apêndice). Da análise aos valores da estatística VIP e dos coeficientes deste novo modelo, o parâmetro Cacia demonstrou ser pouco influente, tendo sido por isso, realizada uma nova regressão com o método PLS sem considerar este parâmetro (Figura G.7, em apêndice). Este modelo apresentou uma capacidade de previsão idêntica à do modelo construído no momento anterior, mas a variação explicada dos dados das variáveis X aumentou, e de Y diminuiu (Tabela G.5, em apêndice). Estes factos, revelam que os parâmetros Softex e Cacia podem ter alguma importância na previsão do valor do CQO(SP), tal como demonstram os modelos ACPS-B e ACPT-B. Importa salientar que, a ordem de importância dos parâmetros processuais se manteve constante nos três modelos descritos no presente parágrafo.

Tal como o modelo DEF1-B, o modelo DEF2-B foi construído com os parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação após a remoção das observações consideradas *outliers* pelo autor. No entanto, para a construção do modelo

DEF2-B apenas foram considerados os parâmetros com coeficientes de correlação com valores superiores a 0.3. Conforme se observa na Tabela 6.11, a fração explicada dos dados dos parâmetros processuais aumentou, contrariamente à fração explicada do CQO(SP), e à capacidade de previsão. Isto pode mostrar que os parâmetros Cacia, HB, M.fabrico, Anti-espumas e Softex são importantes na previsão dos valores do CQO. Nas análises aos modelos ACPS-B, ACPT-B e DEF1-B, o mesmo tinha sido verificado em relação aos parâmetros Softex e Cacia. Importa recordar que não é expectável que estes dois aditivos tenham uma influência significativa na qualidade das águas processuais.

Por indicação da empresa foi analisada em maior detalhe a importância dos parâmetros PP e M.fabrico. Assim foram construídos dois novos modelos com os parâmetros processuais selecionados para o modelo DEF2-B, adicionando o parâmetro M.fabrico. Num dos modelos foi mantido o parâmetro PP, e no outro o parâmetro PP foi substituído por Cacia. Dos resultados obtidos averiguou-se que o parâmetro M.fabrico acrescenta capacidade de previsão aos modelos (Tabela G.6, em apêndice). Todavia verificou-se uma diferença acentuada entre as pastas, uma vez que os valores dos parâmetros de ajuste do modelo são mais baixos no modelo com a pasta Cacia. Deste modo, inferiu-se que o parâmetro PP tem uma melhor capacidade de previsão e de explicação dos dados.

Por último, como era esperado, o modelo STEP-B revela ser o modelo com maior capacidade de previsão, pois os parâmetros utilizados para a sua construção foram selecionados por via do método *stepwise*. Como se constata da observação da Tabela 6.11, o modelo STEP-B é o que apresenta maior capacidade de previsão e de explicação dos valores de Y, pois é o modelo que tem valores de R^2_Y e Q^2 mais elevados. No entanto, apresenta um valor de R^2_X menor em comparação com os restantes.

Ao observar os parâmetros selecionados no modelo STEP-B verificou-se a ausência dos parâmetros Branq. (*pulper*) e Celbi HB. Isto porque, estes parâmetros estão fortemente correlacionados com o Corante (*pulper*) e a pasta HB, respetivamente. Comprova-se mais uma vez a relevância dos parâmetros M.fabrico, Anti-espumas e Softex na capacidade de previsão dos valores do CQO, pois foram novamente selecionados através do método *stepwise*, e apresentam elevados valores da estatística VIP. A aparente contradição verificada pela não seleção dos parâmetros Cacia e HB é justificada pelo forte grau de correlação existente com o parâmetro PP. Tais afirmações podem ser confirmadas pela observação das matrizes de correlação apresentadas nos apêndices E.4 e E.5.

Tal como referido na secção anterior, não é expectável que os aditivos Softex e Anti-espumas tenham uma influência significativa no valor do CQO, mas por apresentarem valores do coeficiente de correlação linear elevados com o CQO têm capacidade para prever o seu valor, e por isso também foram selecionados pelo método de seleção de variáveis por *stepwise*.

No que respeita aos fatores latentes extraídos, o seu número aumenta à medida que a qualidade de ajuste dos modelos também aumenta. Foram quantificados 2 fatores latentes na construção dos modelos ACPS-B e ACPT-B, 3 nos modelos DEF1-B e DEF2-B e 6 no modelo STEP-B. É interessante notar, que da observação dos gráficos dos *loadings* dos fatores latentes (apresentados no apêndice G.3.2), se verifica que os primeiros fatores se correlacionam mais fortemente com os parâmetros processuais utilizados em maior quantidade no fabrico de papéis mais brancos (Branq. (*pulper*), Corante (*pulper*), Celbi HB, HB e PP), e que os restantes fatores se associam a parâmetros relacionados com as condições processuais, tais como M.fabrico, Ag.reut e Ag.reut.5dias.

6.2.6 Papéis Coloridos - Análise dos Componentes Principais

De modo idêntico ao realizado com a amostra de dados referente aos papéis brancos, foram detetadas as observações extremas, através da análise das representações gráficas dos *scores* e da estatística T^2 de *Hotelling*, obtidas a partir da técnica ACP, e numa fase posterior, foram calculados os coeficientes de correlação linear, de modo a avaliar a sua influência.

Na ACP efetuada, foram identificados 11 CP's que atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1 porém, para a identificação das observações desviantes apenas se utilizaram os CP's 1, 2 e 5. Na Tabela 6.12 estão indicadas as observações definidas como *outliers* através da análise dos gráficos dos *scores* para os CP's selecionados e dos valores da estatística T^2 de *Hotelling*. De sublinhar que, existem 2 observações em comum. No apêndice H.1 é apresentada de modo mais detalhado a ACP realizada.

Tabela 6.12: *Outliers* da amostra de papéis coloridos definidos através da ACP.

	Gráficos dos <i>scores</i> dos CP's	Estatística T^2 de <i>Hotelling</i>
Observações	15-05-2018	22-06-2018
	19-09-2018	19-09-2018
	25-11-2019	12-04-2019
		25-11-2019

Em seguida, calcularam-se os coeficientes de correlação linear da amostra, antes e depois da eliminação dos *outliers*, de forma a selecionar os parâmetros processuais com maior grau de correlação com o CQO(SP), para posterior implementação nos modelos de regressão PLS. Na Tabela 6.13 estão apresentados os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis coloridos. Os valores dos coeficientes estão identificados a cores diferentes consoante o grau de correlação.

Da observação dos resultados apresentados na Tabela 6.13 é difícil identificar claramente os graus de correlação existentes entre os parâmetros processuais e o CQO(SP). Devido ao número reduzido de observações da amostra, e à diferença de quantidades adicionadas de cada aditivo (por exemplo, as pastas Enso e Rússia são apenas utilizadas para fabrico de papéis CLK, o que corresponde apenas a duas observações da amostra original que, por sua vez, são consideradas *outliers* - 19 de setembro de 2018 e 12 de abril de 2019), foram verificadas grandes variações nos valores dos coeficientes em alguns parâmetros processuais. Dos parâmetros processuais com menor variação na quantidade adicionada, durante o processo de fabrico, destacam-se os parâmetros Carga e Apara, como os que se correlacionam mais fortemente com o CQO(SP).

6.2. ANÁLISE E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS

Tabela 6.13: Coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de papéis coloridos, antes e após a remoção dos *outliers*.

	CQO(SP) ⁽¹⁾		
	Amostra original (30 observações)	Após remoção Gráfico dos <i>scores</i> dos CP's (27 observações)	Estatística T ² de <i>Hotelling</i> (26 observações)
t.prod.A	-0.15	-0.33	-0.29
t.prod.gram.A	-0.03	0.09	0.20
t.par.A	-0.24	0.05	0.12
t.lav.A	-0.17	0.03	-0.07
Gram	0.14	0.36	0.21
Prod	0.11	0.32	0.22
Carga	-0.46	-0.31	-0.24
Cola	0.28	0.33	0.26
A.cationico	-0.13	-0.31	-0.22
Corante (<i>pulper</i>)	0.62	0.17	0.24
Apara	0.50	0.38	0.37
Celbi PP	-0.15	-0.03	-0.03
P. vedra	-0.10	-0.01	0.05
Cacia	-0.24	-0.03	0.07
Soporcel	0.00	-0.19	-0.15
Enso	0.36	0.36	-
Russia	0.36	0.36	-
PP	-0.19	-0.20	-0.13
Pinho	0.29	-	-
A.enzimático	-0.13	-0.31	-0.22
Corante (água)	-0.03	0.01	-
Corante (amido)	0.63	0.01	-
Basoplast	-0.09	-0.14	-0.05
ColaAKD	0.52	0.01	-
Aquamat	0.63	-	-
Softex	-0.13	-0.08	0.02
Anti-espumas	-0.01	0.13	-0.21
Enzima	0.00	0.30	0.25
A.fresca	-0.18	0.02	-0.02
A.fresca.5dias	-0.22	0.17	0.10
A.reut	-0.06	0.04	0.12
A.reut.5dias	-0.16	-0.10	-0.04
S.efluente	-0.15	0.01	0.00
Ozonia	0.13	0.12	0.21
Paragens	-0.08	-0.10	-0.08
Quebras	-0.14	-0.11	-0.05
M.fabrico	-0.17	-0.08	-0.24

(1) Estão identificados a vermelho os valores dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais cujo valor absoluto do coeficiente de correlação é superior a 0.40, a laranja cujo valor absoluto varia entre 0.30 e 0.39, e a amarelo cujo valor absoluto varia entre 0.25 e 0.29.

6.2.7 Papéis Coloridos - Método de regressão *stepwise*

Efetuuou-se uma análise de regressão múltipla *stepwise* no *software* JMP[®] Pro com a amostra de papéis coloridos, com o objetivo de identificar os parâmetros que mais contribuem para a previsão do CQO(SP). Tal como realizado com a amostra de papéis brancos, a partir da análise do comportamento dos resíduos, foram identificados os *outliers*. Todavia, nesta amostra identificou-se apenas uma observação inconsistente: 7 de março de 2018 (Figura H.3, do apêndice H.2).

Na Tabela 6.14 estão apresentados os modelos de regressão da amostra, antes e após a eliminação do *outlier* identificado, assim como os coeficientes de regressão estimados, os valor-p, o VIF de cada regressor e os coeficientes de determinação, R^2 , e determinação ajustado, R^2_{ajust} , dos modelos.

Tabela 6.14: Modelos de regressão da amostra de papéis coloridos, antes e após a eliminação dos *outliers*, obtidos com o método *stepwise*.

	Regressor	Coefficiente de regressão	valor-p	VIF	R^2	R^2_{ajust}
Amostra original ⁽¹⁾	Ordenada na origem	135.09	-	-	0.60	0.56
	Aquamat	73.39	0.0004	1.19		
	Enso	446.41	0.0071	1.02		
	Apara	357.62	0.0661	1.20		
Após eliminação do <i>outlier</i> ⁽²⁾	Ordenada na origem	235.25	-	-	0.84	0.80
	Enso	675.87	0.0000	1.39		
	t.prod.gram.A	0.14	0.0170	1.15		
	Corante (<i>pulper</i>)	8.16	0.0236	9.60		
	Anti-espumas	-88.63	0.0587	1.34		
	A.reut.5dias	-0.50	0.0741	1.11		
Aquamat	18.20	0.5760	9.54			

(1) Amostra com 30 observações.

(2) Amostra com 29 observações.

O modelo de regressão da amostra original apresenta um $R^2 = 0.60$ e um $R^2_{ajust} = 0.56$, enquanto que o R^2 e o R^2_{ajust} do modelo da amostra, após remoção do *outlier* identificado, são de 0.84 e 0.80, respectivamente. Face ao exposto na Tabela 6.14, verifica-se que o segundo modelo obtido apresenta um maior número de regressores e um valor de R^2_{ajust} superior, sendo por isso legítimo inferir que os regressores adicionados ao modelo têm boa capacidade explicativa, não obstante existirem problemas de colinearidade. Os parâmetros Corante (*pulper*) e Aquamat apresentam valores de VIF próximos de 10, o que pode ser explicado pela forte correlação existente entre eles (como se pode comprovar da matriz de correlação apresentada no apêndice F.4), provocada pela existência de um número reduzido de valores não nulos destes parâmetros.

Pode ainda observar-se, que as variáveis regressoras adicionadas ao modelo da amostra com 29 observações foram o t.prod.gram.A, o Corante (*pulper*), o Anti-espumas e a Ag.reut.5dias, sendo importante salientar que, o parâmetro Apara não foi incluído neste modelo por apresentar um elevado coeficiente de correlação com o Corante (*pulper*) (apêndice F.4).

6.2.8 Papéis Coloridos - Definição dos *outliers*

De modo a compreender o motivo pelo qual as observações identificadas nas secções 6.2.6 e 6.2.7 foram consideradas *outliers*, analisaram-se os gráficos dos valores de cada parâmetros processual, e do CQO(SP) em função da observação. Dessa análise foi possível identificar as causas que levaram à determinação das observação como *outliers*, e assim consoante a perspectiva do autor considera-las, ou não, como *outliers*. Na Tabela 6.15 estão resumidas as principais causas pelas quais o autor considerou as observações como *outliers* ou como “normais”.

Depreendeu-se portanto, que apenas 1 das 6 observações consideradas *outliers* nas secções anteriores, apresenta um valor de CQO(SP) anormal sem causa aparente.

Por último, calcularam-se novamente os coeficientes de correlação da amostra, após eliminar a observação correspondente ao dia 7 de março de 2018, e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 6.16.

Tabela 6.15: Observações anômalas da amostra de papéis coloridos e respetivas causas identificadas pelo autor.

	Observação	Método estatístico	CQO	Parâmetros associados ao <i>outlier</i>	Análise
Observação considerada <i>outlier</i>	7-03-2018	Método <i>stepwise</i>	Elevado	CQO(SP), Prod	Valor de CQO(SP) elevado sem causa aparente.
Observações consideradas “normais”	15-05-2018	Gráficos dos <i>scores</i>	Normal	Prod, Carga, A.enzimático	Parâmetros associados não relevantes para a análise.
	22-06-2018	Estatística T ²	Normal	Corante(água), Corante (amido)	Parâmetros associados não relevantes para a análise.
	19-09-2018	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i> Método <i>stepwise</i>	Elevado	Enso, A.fresca, A.fesca.5dias	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis. (Fabrico de papel CLK).
	12-04-2019	Estatística T ²	Elevado	Enso, Anti-espumas	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis. (Fabrico de papel CLK).
	25-11-2019	Estatística T ² Gráficos dos <i>scores</i> Método <i>stepwise</i>	Elevado	Corante(água), Corante (amido)	Parâmetros associados não relevantes para a análise. Valores expectáveis. (Fabrico de papel preto).

Tabela 6.16: Coeficientes de correlação entre o CQO(SP) e os parâmetros processuais da amostra de coloridos após a eliminação do *outlier* definido pelo autor.

	CQO(SP) ⁽¹⁾		CQO(SP) ⁽¹⁾
	Após eliminação (29 observações)		Após eliminação (29 observações)
t.prod.A	-0.13	Pinho	0.34
t.prod.gram	-0.01	A.enzimático	0.00
t.par.A	-0.42	Corante (água)	-0.01
t.Lav.A	-0.24	Corante (amido)	0.71
Gram	0.04	Basoplast	-0.06
Prod	-0.03	Cola AKD	0.59
Carga	-0.42	Aquamat	0.71
Cola	0.30	Softex	-0.13
A.cationico	0.00	Anti-espumas	0.02
Corante (<i>pulper</i>)	0.70	Enzima	-0.04
Apara	0.44	A.fresca	-0.21
Celbi PP	-0.17	A.fresca.5dias	-0.31
P. vedra	-0.18	A.reut	-0.18
Cacia	-0.26	A.reut.5dias	-0.23
Soporcel	0.04	S.effluente	-0.21
Enso	0.42	Ozonia	0.06
Russia	0.42	Paragens	-0.09
PP	-0.23	Quebras	-0.15
M.fabrico	-0.07		

(1) Estão identificados a vermelho os valores dos coeficientes de correlação entre parâmetros processuais e o CQO(SP) cujo valor absoluto do coeficiente de correlação é superior a 0.40, a laranja cujo valor absoluto varia entre 0.30 e 0.39, e a amarelo cujo valor absoluto varia entre 0.25 e 0.29.

6.2.9 Papéis Coloridos - Seleção e análise dos parâmetros processuais a implementar nos modelos de regressão PLS

De modo idêntico ao realizado com os papéis brancos, foram selecionados os parâmetros processuais com o valor do coeficiente acima de 0.3 na amostra de papéis coloridos sem os *outliers* definidos na análise dos gráficos dos *scores*, acima de 0.2 na amostra obtida pela estatística T^2 de *Hotelling*, e acima de 0.4 na amostra sem os *outliers* definidos pelo autor. Na Tabela 6.17 estão indicados os parâmetros selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação linear e do método *stepwise*, assim como os respetivos coeficientes de correlação e de regressão.

Perante os resultados obtidos, verificou-se que existe um predomínio de parâmetros processuais exclusivos ao fabrico de determinados “tipos” de papéis, como é o caso das pastas Enso e Russia (unicamente utilizadas no fabrico de papéis CLK), do Aquamat (adicionado apenas no fabrico de papéis pretos), da Cola AKD e do Corante (amido) (adicionados apenas no fabrico de cores *size press*). Os restantes parâmetros são comuns a todos os papéis coloridos. Por este motivo, ao analisar os sinais dos coeficientes de correlação pôde inferir-se que, o fabrico destes “tipos” de papéis pode levar a valores de CQO(SP) mais elevados. Todavia, existem algumas dúvidas acerca da real contribuição destes parâmetros no incremento do valor do CQO, pois para além da amostra apresentar um número

reduzido de observações, os valores das quantidades adicionadas dos aditivos utilizados apenas no fabrico de determinados “tipos” de papéis (o que corresponde a um máximo de 3 observações) são nulos nas restantes observações, o que conduz a coeficientes de correlação elevados entre estes parâmetros e o CQO.

Tabela 6.17: Parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método *stepwise*, referentes aos papéis coloridos.

	Parâmetros processuais selecionados	Coefficientes de correlação/ regressão
ACP Gráficos dos <i>scores</i> dos CP's Modelo ASPS-C ⁽¹⁾	Apara	0.38
	Gram	0.36
	Enso	0.36
	Russia	0.36
	t.prod.A	-0.30
	Cola	0.33
	Prod	0.32
	A.cationico	-0.31
	A.enzimático	-0.31
	Carga	-0.21
ACP Estatística T ² de <i>Hotelling</i> Modelo ACPT-C ⁽²⁾	Apara	0.37
	t.prod.A	-0.29
	Cola	0.26
	Enzima	0.25
	Carga	-0.24
	Corante (<i>pulper</i>)	0.24
	M.fabrico	-0.24
	Prod	0.22
	A.cationico	-0.22
	A.enzimático	-0.22
	Gram	0.21
Anti-espumas	-0.21	
Ozonia	0.21	
<i>Outliers</i> definidos pelo autor Modelo DEF1-C ⁽³⁾ Modelo DEF2-C ⁽⁴⁾	Corante (amido)	0.71
	Aquamat	0.71
	Corante (<i>pulper</i>)	0.70
	Cola AKD	0.59
	Apara	0.44
	t.par.A	-0.42
	Carga	-0.42
	Enso	0.42
Russia	0.42	
Método Stepwise Modelo STEP-C	Enso	675.87
	t.prod.gram.A	0.14
	Corante (<i>pulper</i>)	8.16
	Anti-espumas	-88.63
	A.reut.5dias	-0.50
	Aquamat	18.20

(1) Os parâmetros selecionados apresentam um coeficiente de correlação linear superior a 0.3, (2) superior a 0.2, (3) superior a 0.4, e (4) apresentam um coeficiente de correlação linear superior a 0.5.

Começando pelo Corante (amido) na análise individual aos parâmetros processuais que melhor se correlacionam com o CQO(SP), sabe-se que, este parâmetro corresponde à quantidade de corante adicionado ao amido enzimático, aplicado em *size press*. O corante é aplicado na superfície da folha contudo este processo decorre somente durante o fabrico de papéis com tonalidades mais fortes, de modo a facilitar a obtenção da tonalidade desejada, e torna o processo de coloração do papel mais económico. Tendo em conta que, o parâmetro Corante (*pulper*) foi considerado influente na qualidade das águas industriais no estudo da amostra referente aos papéis brancos, e que foi um dos parâmetros processuais selecionados, tanto através do cálculo dos coeficientes de correlação como a partir do método *stepwise*, deduz-se que o Corante (amido) pode, de modo idêntico, ter influência na qualidade das águas. No entanto, este efeito poderá apenas ser verificado quando as aparas resultantes do excesso de produto são integradas no processo, ou em casos pontuais de descarga de amido nas águas industriais.

Como referido nos parágrafos anteriores, o Aquamat é unicamente aplicado no fabrico de papéis pretos. Uma vez que na amostra de dados apenas existe 1 observação correspondente a papéis desta cor, o coeficiente de correlação entre o parâmetro Aquamat e o CQO apresenta um valor elevado. Por este motivo, inferiu-se que este aditivo não terá uma influência muito significativa no valor do CQO. Para além disso, a dose de produto adicionada é baixa. O mesmo acontece com o parâmetro Cola AKD. Este aditivo é adicionado unicamente no fabrico de alguns “tipos” de papéis, e por essa razão na amostra existem apenas 2 observações com valor não nulo neste parâmetro.

Relativamente ao parâmetro Apara, em concordância com o referido anteriormente, verifica-se que, de acordo com o valor do coeficiente de correlação, o aumento da percentagem de apara utilizada se traduz num acréscimo do valor do CQO. Além disso, a quantidade de apara utilizada exige um ajuste da quantidade de outras matérias primas e aditivos, o que poderá alterar o valor do CQO. De facto, o uso de apara acarreta alterações na morfologia das fibras de celulose e no doseamento de produtos químicos. A sua utilização implica ainda a integração de agentes químicos no sistema de águas a serem aplicados em *size press*. No entanto, importa realçar que, esta integração não tem efeitos diretos ou imediatos na qualidade das águas industriais. Não obstante, este parâmetro não se demonstrou relevante aquando do estudo da amostra de papéis brancos.

O parâmetro t.par.A corresponde ao tempo de produção acumulado após uma paragem, contabilizando assim, de forma indireta, a acumulação de contaminantes nas águas processuais até à ocorrência de uma paragem para manutenção ou lavagem. O sinal negativo do coeficiente de correlação leva a supor que, esta medida de associação não traduz efetivamente a relação existente entre este parâmetro e o CQO(SP). Deduz-se, portanto, que, o valor do CQO é elevado quando o de t.par.A é baixo, porque nos períodos de paragem e lavagem os reservatórios são descarregados, desencadeando o aumento do caudal de água a tratar na ETARI. No decorrer das descargas, a carga orgânica depositada no fundo dos reservatórios é escoada, o que pode provocar um aumento do valor do CQO.

Como já atrás mencionado, as pastas Enso e Russia são utilizadas somente no fabrico de papéis CLK. Tendo em consideração que, a principal característica que distingue este “tipo” de papel é a composição fibrosa, ou seja, a pasta *kraft* utilizada, e que as observações correspondentes aos períodos de produção de papéis CLK apresentam valores de CQO mais elevados, pressupôs-se que estes dois parâmetros, Enso e Russia, têm influência na qualidade das águas.

Contrariamente ao observado com os papéis brancos, existe uma correlação negativa entre as M.fabrico e o CQO(SP). Tudo aponta para que este resultado não traduza a real associação entre os parâmetros, mas seja uma consequência do número reduzido de observações da amostra, e da discrepância entre os valores de CQO, ou seja, as observações com valores de CQO mais acentuados apresentam, fortuitamente, menores tempos de paragens devido a mudanças de fabrico, o que conduz, a coeficientes de correlação negativos.

Do mesmo modo que o sucedido com os papéis brancos, os parâmetros Carga e Anti-espumas foram selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação e do método *stepwise*. Importa novamente destacar que, não é expectável que o Anti-espumas tenha efeitos significativos no valor do CQO.

6.2.10 Papéis Coloridos - Modelo de regressão PLS

Após selecionados os parâmetros processuais, apresentados na Tabela 6.17, procedeu-se à construção de modelos multivariados utilizando o método PLS. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados na construção dos modelos de regressão PLS estão apresentados na Tabela 6.18.

O modelo ACPS-C apresenta um valor de Q^2 negativo, o que indica que o modelo de regressão está mal ajustado, e na construção do modelo ACPT-C, o valor do erro da validação cruzada aumentou à medida que o número de fatores latentes também aumentou. Por esta razão, não foi atingido um valor mínimo do erro, por forma a determinar o número ótimo de fatores latentes, e por isso, não foi possível construir o modelo ACPT-C.

O modelo DEF1-C foi construído com os parâmetros processuais selecionados através do cálculo dos coeficientes de correlação, após a remoção das observações consideradas *outliers* pelo autor. O modelo apresenta boa capacidade de previsão e explicação dos dados das variáveis X e Y, mas a partir da análise dos valores da estatística VIP e dos coeficientes de regressão, foi construído outro modelo, sem considerar os parâmetros Apara, Carga e t.par.A (Figura H.4, apresentada no apêndice H.3.1). Obteve-se uma melhor qualidade de ajuste dos dados ao modelo, assim como uma capacidade de previsão superior (Tabela H.3, em apêndice). Isto pode indicar, que os 3 parâmetros removidos têm pouca importância na previsão do valor do CQO(SP). No apêndice H.3.1 são apresentadas as representações gráficas dos valores de VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos, assim como os parâmetros resultantes dos modelos construídos a partir da análise conjunta aos valores de VIP e aos coeficientes de regressão.

Numa nova análise aos valores da estatística VIP e dos coeficientes do modelo, construído a partir do modelo DEF1-C, os parâmetros Enso e Russia demonstraram ser pouco influentes. Deste modo, foi realizada uma nova regressão com o método PLS, sem considerar estes parâmetros, que coincidiu com os parâmetros processuais selecionados para a construção do modelo DEF2-C (parâmetros com coeficiente de correlação superior a 0.5). Como se constata da Tabela 6.18, o valor de R^2_X aumentou e os valores de R^2_Y e Q^2 diminuíram de modo significativo. Este facto permitiu inferir que os parâmetros Enso e Russia são importantes na previsão dos valores do CQO. Ficando assim comprovada a pressuposição de que a utilização destas pastas altera a qualidade das águas industriais.

Por último, o modelo STEP-C construído com os parâmetros selecionados pelo método *stepwise*, é o que apresenta maior capacidade de previsão e explicação dos dados de Y,

Tabela 6.18: Modelos de regressão com o método PLS dos papéis coloridos.

	R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
Modelo ACPS-C	0.42	0.32	-0.07	Apara	0.102	1.13
				Enso	0.096	1.07
				Russia	0.096	1.07
				Gram	0.095	1.06
				t.prod.A	-0.087	0.98
				Cola	0.096	0.96
				Prod	0.085	0.95
				A.cationico	-0.082	0.92
				A.enzimático	-0.082	0.92
				Carga	-0.081	0.90
Modelo ACPT-C	-	-	-	-	-	-
Modelo DEF1-C	0.69	0.73	0.66	Corante (amido)	0.166	1.26
				Aquamat	0.169	1.26
				Corante (<i>pulper</i>)	0.177	1.23
				Cola AKD	0.116	1.07
				Enso	0.199	0.86
				Russia	0.198	0.86
				Apara	0.109	0.77
				Carga	-0.104	0.73
				t.par.A	-0.121	0.73
Modelo DEF2-C	0.85	0.47	0.34	Aquamat	0.193	1.04
				Corante (amido)	0.192	1.04
				Corante (<i>pulper</i>)	0.189	1.03
				Cola AKD	0.193	0.87
Modelo STEP-C	0.67	0.83	0.91	Aquamat	0.390	1.45
				Corante (<i>pulper</i>)	0.416	1.42
				Enso	0.561	1.08
				t.prod.gram.A	0.267	0.63
				A.reut.5dias	-0.155	0.47
				Anti-espumas	-0.169	0.33

tendo os valores de R^2_Y e Q^2 mais elevados, comparando com os restantes modelos. Ao confrontar os parâmetros selecionados para a construção de cada modelo, verificou-se a ausência dos parâmetros Corante (amido) e Cola AKD no modelo STEP-C em relação ao modelo DEF2-C. Este facto pode ser justificado pela forte correlação existente entre os parâmetros Corante (*pulper*), Corante (amido) e Cola AKD. Deduziu-se também, que o parâmetro Russia não surge no modelo STEP-C por apresentar um forte grau de correlação com a pasta Enso. Tais afirmações podem ser verificadas pela observação da matriz de correlação apresentada no F.4.

Da análise da estatística VIP e dos valores dos coeficientes de regressão do modelo STEP-C (Figura H.6, apresentada no apêndice H.3.1), foi construído um novo modelo, sem considerar os parâmetros t.prod.gram.A, Ag.reut.5dias e Anti-espumas, obtendo-se um valor de R^2_X superior, mas valores de R^2_Y e Q^2 inferiores (Tabela H.4, em apêndice). Numa nova análise aos valores da estatística VIP e dos coeficientes (Figura H.7, em apêndice), optou-se por remover o parâmetro Enso, e após a construção de outro modelo, verificou-se

que a capacidade explicativa e de previsão dos valores de Y diminuiu significativamente, contudo a capacidade explicativa dos dados das variáveis X manteve-se constante (Tabela H.5, em apêndice). Tal constatação, revela novamente a capacidade de previsão do parâmetro Enso.

Em comparação com os parâmetros selecionados na amostra de papéis brancos, verifica-se uma maior predominância de parâmetros relativos a tempos de fabrico, devido ao facto de os papéis coloridos serem produzidos no final dos ciclos de produção. Este também é um dos motivos que leva a que seja mais notória a presença de contaminantes nas águas.

No que respeita aos fatores latentes extraídos, foi quantificado 1 fator latente nos modelos ACPS-C e DEF2-C, 2 no modelo DEF1-C e 3 no modelo STEP-C, e da observação dos gráficos dos *loadings* dos fatores latentes (apresentados no apêndice H.3.2), verifica-se que os primeiros fatores se correlacionam mais fortemente com os parâmetros processuais aplicados em *size press*, Corante (amido) e Aquamat, e com o Corante (*pulper*), e que os segundos fatores se associam às pastas Enso e Russia.

Capítulo 7

Conclusões

O presente trabalho teve como principal finalidade a avaliação da influência dos parâmetros processuais na qualidade das águas industriais da PCL. Os objetivos estabelecidos foram concretizados através da aplicação de ferramentas de análise estatística multivariada.

Numa primeira fase, devido à elevada variabilidade de “tipos” específicos de papéis verificou-se a necessidade de avaliar separadamente o comportamento dos dados referentes aos papéis brancos e aos papéis coloridos. Da análise das correlações entre pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, o CQO(SP) demonstrou ser o pseudo-parâmetro mais representativo e o que melhor traduz a qualidade das águas residuais industriais.

No que respeita aos papéis brancos, identificou-se uma relação evidente entre o fabrico de papéis com maior grau de brancura e o aumento do valor do CQO. Os resultados obtidos indicam que o uso de pastas *kraft* mais branqueadas, maiores quantidades de Corante (*pulper*) e Branq. (*pulper*), maiores quantidades de água tratada recirculada (A.reut.5dias), e elevados tempos de paragem devido a mudanças de fabrico (M.fabrico), conduzem em valores de CQO mais elevados, passando-se o contrário com o caudal de cargas minerais. Contudo, existem algumas dúvidas acerca do real impacto destes parâmetros na qualidade das águas processuais, pois não existem evidências que demonstrem que o valor varia efetivamente devido a estes parâmetros, e não por serem característicos do “tipo” de papel branco em fabrico.

Relativamente aos papéis coloridos, o reduzido número de observações da amostra e a existência de diferenças significativas entre “tipos” de papéis de cor, dificultou a identificação de correlações entre parâmetros. Não obstante, constatou-se que o fabrico de papéis CLK e papéis com adição de corante ao amido enzimático aplicado em *size press* (Corante (amido)), pode conduzir a valores de CQO mais elevados. Sendo este impacto mais notório no fabrico de papéis pretos. Os parâmetros t.par.A, A.reut.5dias, Carga, Aquamat, Apara e as pastas Enso e Russia também se destacaram nesta análise.

Idênticas tendências foram detetadas para os parâmetro Softex e Anti-espumas, no entanto não é expectável que tenham efeitos significativos na qualidade das águas.

Perante os resultados obtidos, a empresa pretende ter em consideração a vertente ambiental na elaboração dos planos de fabrico, tanto anuais quanto de fase, procurando laborar ciclos de produção com menores quantidades de “tipos” de papéis com maior impacto no

valor do CQO, nomeadamente em períodos com maior recirculação de água tratada na ETARI. Além disso, verificou-se a necessidade de otimizar o processo de gestão de banhos em *size press*, sobretudo durante mudanças de fabrico e paragens da máquina de papel, e de alterar alguns procedimentos implementados, após a comprovação dos resultados obtidos neste trabalho a nível laboratorial.

Capítulo 8

Sugestões para Trabalhos Futuros

Ao terminar este trabalho, constatou-se que algumas hipóteses de investigação ficam em aberto, pelo que se torna pertinente avançar com algumas sugestões de trabalho futuro.

Em primeiro lugar seria útil para corroborar o estudo desenvolvido, proceder à realização de ensaios laboratoriais para medir o CQO em escorrências provenientes de folhas de papel formadas com diferentes quantidades de aditivos, selecionados no presente trabalho, e simulando diferentes condições de fabrico de folhas (condições processuais).

Em acréscimo, de forma a tornar mais apto o processo de recolha e tratamento dos dados, seria benéfico para a empresa reformular os métodos de registo e armazenamento dos dados processuais, apostando em meios e metodologias tecnologicamente mais modernos.

Um outro aspecto a ter em conta num trabalho futuro, seria a medição da capacidade de retenção de alguns compostos, como por exemplo do corante e do branqueador ótico.

Bibliografia

- Abdi, H. & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics*, 2^o Volume(4), p. 433–459.
- Abdi, H., Williams, L. J. & Valentin, D. (2013). Multiple factor analysis: Principal component analysis for multitable and multiblock data sets. *Wiley Interdisciplinary reviews: computational statistics*, 5^o Volume(2), p. 149–179.
- Ali, M. & Sreekrishnan, T. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research*, 5^o Volume(2), p. 175 –196.
- APA. (2020). *Água* [Acedido em 20 de novembro de 2020]. <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7>
- Bajpai, P. (2015). *Pulp and Paper Industry: Chemicals* (1^a edição). Elsevier.
- Bakeev, K. A. (2005). *Process analytical technology: Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries* (1^a edição). Blackwell Publishing Ltd.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking* (2^a edição). Academic Press.
- Brander, J. & Thorner, I. (1997). *Surface application of paper chemicals* (1^a edição). Blackie Academic & Professional.
- Bro, R. & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Analytical Methods*, 6^o Volume(9), p. 2812–2831.
- Carvalho, M. G. (1999). *Efeitos das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de Eucalyptus globulus*. (tese de doutoramento). Universidade de Coimbra. Coimbra.
- Curran, W. .. (2006). *Industrial Waste Treatment Handbook* (2^a edição). Butterworth-Heinemann.
- Davis, M. L. (2010). *Water and wastewater engineering: Design principles and practice* (1^a edição). McGraw-Hill.
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto [Diário da República n.º 176/98 - I Série A. Ministério do Ambiente.]. (1998).
- Drzewińska, E. (2008). The influence of pulp on the colour of dyed papers. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 16^o Volume(1), p. 103–107.
- Duarte, S. C. (2015). *Branqueamento de desperdício colorido da fábrica de papel tissue* (tese de mestrado). Universidade de Aveiro. Aveiro.
- ERSAR. (2017). *Utilização de fossas sépticas individuais* [Acedido em 29 de julho de 2020]. https://www.indaquaozemeis.pt/fotos/editor2/caderno05_fossas_seticas_individuais.pdf
- Ferreira, P. J. (2000). *Estudos de pastas Kraft de Eucalyptus globulus: características estruturais e aptidão papeleira*. (tese de doutoramento). Universidade de Coimbra. Coimbra.

- Gavrilescu, M., Teodosiu, C., Gavrilescu, D. & Lupu, L. (2008). Strategies and Practices for Sustainable Use of Water in Industrial Papermaking Processes. *Engineering in Life Sciences*, 8^o Volume, p. 99–124.
- Gelebo, G. & Ahmed, F. E. (2019). Removal of direct and reactive dyes from textile wastewater using *Moringa stenopetala* seed extract. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 5(4), p. 181–191.
- Gliese, T. (2006). Dispersants for fillers and coating pigments. *Wochenblatt fuer Papierfabrikation*, 134^o Volume, p. 1314–1319.
- Hagiopol, C. & Johnston, J. W. (2012). *Chemistry of modern papermaking*. CRC press.
- Hair, J. F. J., Black, W. C., Babin, B. J. & Anderson, R. E. (2010). *Multivariate data analysis* (7^a edição). Prentice Hall.
- Holik, H. (2013). *Handbook of paper and board* (2^a edição). Wiley-VCH.
- Hubbe, M. (2007). Water and papermaking 1. Fresh water components. *Paper Technology*, 48^o Volume, p. 18–24.
- Hubbe, M. & Gill, R. (2016). Fillers for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. *BioResources*, 11^o Volume(1), p. 2886–2963.
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M. & Elliott, A. (2016). Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11^o Volume(3), p. 7953–8091.
- Hubbe, M., Nanko, H. & McNeal, M. R. (2009). Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A review. *BioResources*, 4^o Volume(2), p. 850–906.
- Ishak, S. A., Murshed, M. F., Akil, H. M., Ismail, N., Rasib, S. Z. M. & Al-Gheethi, A. A. S. (2020). The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater: A review. *Water*, 12^o Volume(7), p. 2032.
- Jolliffe, I. (2002). *Principal Component Analysis* (2^a edição). Springer, New York, NY.
- Juha, L., Jani, S., Janne, L. & Stenius, P. (2007). AKD and ASA model surfaces: Preparation and characterization. *BioResources*, 2^o Volume, p. 652–670.
- Kallio, E., Paananen, P. & Käyhkö, J. (2013). The effect of anionicity and feed strategy on filler retention and agglomeration. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28^o Volume, p. 458.
- LA. (2016). *Prado - Cartolinas da Lousã. S.A. - Licença Ambiental N^o 626/1.0/2016*.
- Lalor, G. C. & Zhang, C. (2001). Multivariate outlier detection and remediation in geochemical databases. *Science of The Total Environment*, 281^o Volume(1), p. 99–109.
- Ledesma, R. D., Valero-Mora, P. & Macbeth, G. (2015). The scree test and the number of factors: A dynamic graphics approach. *The Spanish Journal of Psychology*, 18^o Volume.
- Lourenço, A. F., Gamelas, J. & Ferreira, P. (2016). Modification of filler for increased strength in papermaking. *XXIII Tecnicelpa - International Forest, Pulp and Paper Conference*.
- Machinery, C. (s.d.). *Algas microfilters - for all your water treatment needs* [Acedido em 13 de novembro de 2020]. <http://www.tecumseth.com/documents/Algas%5C%20Microfilter%5C%20Brochure.pdf>
- Marcos, D. T. (2015). *Optimização da lavagem alcalina do mononitrobenzeno* (tese de mestrado). Universidade de Coimbra. Coimbra.
- Marques, T. R. (2013). *Análise da demanda iónica de um processo papeleiro - Influência de variáveis de processo* (tese de mestrado). Universidade de Coimbra.

- Masakuni, T., Tamaki, Y., Teruya, T. & Takeda, Y. (2014). The principles of starch gelatinization and retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, 5^o Volume, p. 280–291.
- Metcalf & Eddy, I. (2013). *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (5^a edição). McGraw-Hill Professional.
- Montgomery, D. C. & Runger, G. C. (2003). *Applied statistics and probability for engineers* (3^a edição). John Wiley & Sons, Inc.
- Moutinho, I. M. T., Kleen, A. M., Figueiredo, M. M. L. & Ferreira, P. J. T. (2009). Effect of surface sizing on the surface chemistry of paper containing eucalyptus pulp. *Holzforschung*, 63^o Volume(3), p. 282–289.
- Neogi, S., Apurba, D. & Kumar, C. (2018). Corn starch industry wastewater pollution and treatment processes - A review. 12^o Volume, p. 283–293.
- Nishijima, S. & Takeda, S. (2006). Superconducting high gradient magnetic separation for purification of wastewater from paper factory. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 16^o Volume(2), p. 1142–1145.
- PCL. (2018). *Empresa* [Acedido em 21 de julho de 2020]. <https://www.papeldoprado.com/pt/empresa/>
- Ramos, G. M. (2010). *Optimização de branqueadores ópticos na colagem superficial* (tese de mestrado). Universidade da Beira Interior. Covilhã.
- Rea, A. & Rea, W. (2016). How many components should be retained from a multivariate time series PCA? *Methodology*.
- Reis, M. S. (2016). *Estatística para a melhoria de processos: A perspectiva seis sigma*. Imprensa da Universidade de Coimbra.
- Rencher, A. C. (2002). *Methods of Multivariate Analysis* (2^a edição). John Wiley Sons, Inc.
- SAS Institute, I. (2010). *JMP[®] 9 Modeling and Multivariate Methods*. SAS[®] Publishing.
- SAS Institute, I. (2020a). *Likelihood, AICc, and BIC* [Acedido em 15 de dezembro de 2020]. <https://www.jmp.com/support/help/en/15.2/index.shtml#page/jmp/likelihood-aicc-and-bic.shtml#ww293087>
- SAS Institute, I. (2020b). *Multiple Regression Residual Analysis and Outliers* [Acedido em 10 de novembro de 2020]. https://www.jmp.com/en_us/statistics-knowledge-portal/what-is-multiple-regression/mlr-residual-analysis-and-outliers.html
- Sawatsky, M., Clyde, M. & Meek, F. (2015). Partial least squares regression in the social sciences. *The Quantitative Methods for Psychology*, 11^o Volume(2), p. 52–62.
- Schober, P., Boer, C. & Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126^o Volume(5), p. 1763–1768.
- Seshadri, S., Bishop, P. L. & Agha, ., A. M. (1994). Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Management*, 14^o Volume(2), p. 127–137.
- Shacham, M., Brauner, N., Cholakov, G. & Stateva, R. (2005). Combining Stepwise Regression with Outlier Detection for Identification of Collinear Groups.
- Sharma, C. & Singh, S. (2013). Performance evaluation of sewage treatment plant based on advanced aerobic biological filtration and oxygenated reactor (BIOFOR) technology - A case study of capital City-Delhi, India. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2^o Volume(4).
- Shi, H., Liu, H., Ni, Y., Yuan, Z., Zou, X. & Zhou, Y. (2012). Review: Use of optical brightening agents (OBAs) in the production of paper containing high-yield pulps. *BioResources*, 7^o Volume(2), p. 2582–2591.
- Sousa, T. C. R. (2016). *Estações de Tratamento de Águas Residuais: Conceitos e Dimensionamento* (tese de mestrado). Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto.

- Spellman, F. R. (2008). *Handbook of water and wastewater treatment plant operations* (2^a edição). CRC Press.
- Systems, A. W. (2019). *AMIAD Automatic Filters* [Acedido em 17 de novembro de 2020]. <https://amiad.com/wp-content/uploads/2020/07/ABF-6K-ONLINE-woPN-IOM-EN.pdf>
- Teixeira, P. F. (2015). *Custo do ciclo de vida de medidas de eficiência hídrica em edifícios comerciais* (tese de mestrado). Instituto Superior Técnico. Lisboa.
- Testas, M. M. (2015). *Model Validation for Automated Control of Production Processes* (tese de mestrado). Instituto Superior Técnico. Lisboa.
- Tzanakakis, V., Mauromoustakos, A. & Angelakis, A. (2015). Prediction of Biomass Production and Nutrient Uptake in Land Application Using Partial Least Squares Regression Analysis. *Water*, 7, p. 1–11.
- Ulbrich, M., Radosta, S., Kießler, B. & Vorweg, W. (2012). Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. *Starch - Stärke*, 64^o Volume, p. 973–982.
- Xie, Y., Chen, F., He, J., Zhao, J. & Wang, H. (2000). Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136^o Volume, p. 235–240.
- Yaroshchuk, P., Death, D. L. & Spencer, S. J. (2012). Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27^o Volume(1), p. 92–98.
- Zakrajšek, N. & Golob, J. (2009). The influence of modified starch on the process water quality in papermaking and the paper properties. *Starch - Stärke*, 61^o Volume(2), p. 109–115.

Apêndice A

Diagramas de funcionamento dos processos de preparação da pasta e da máquina de papel

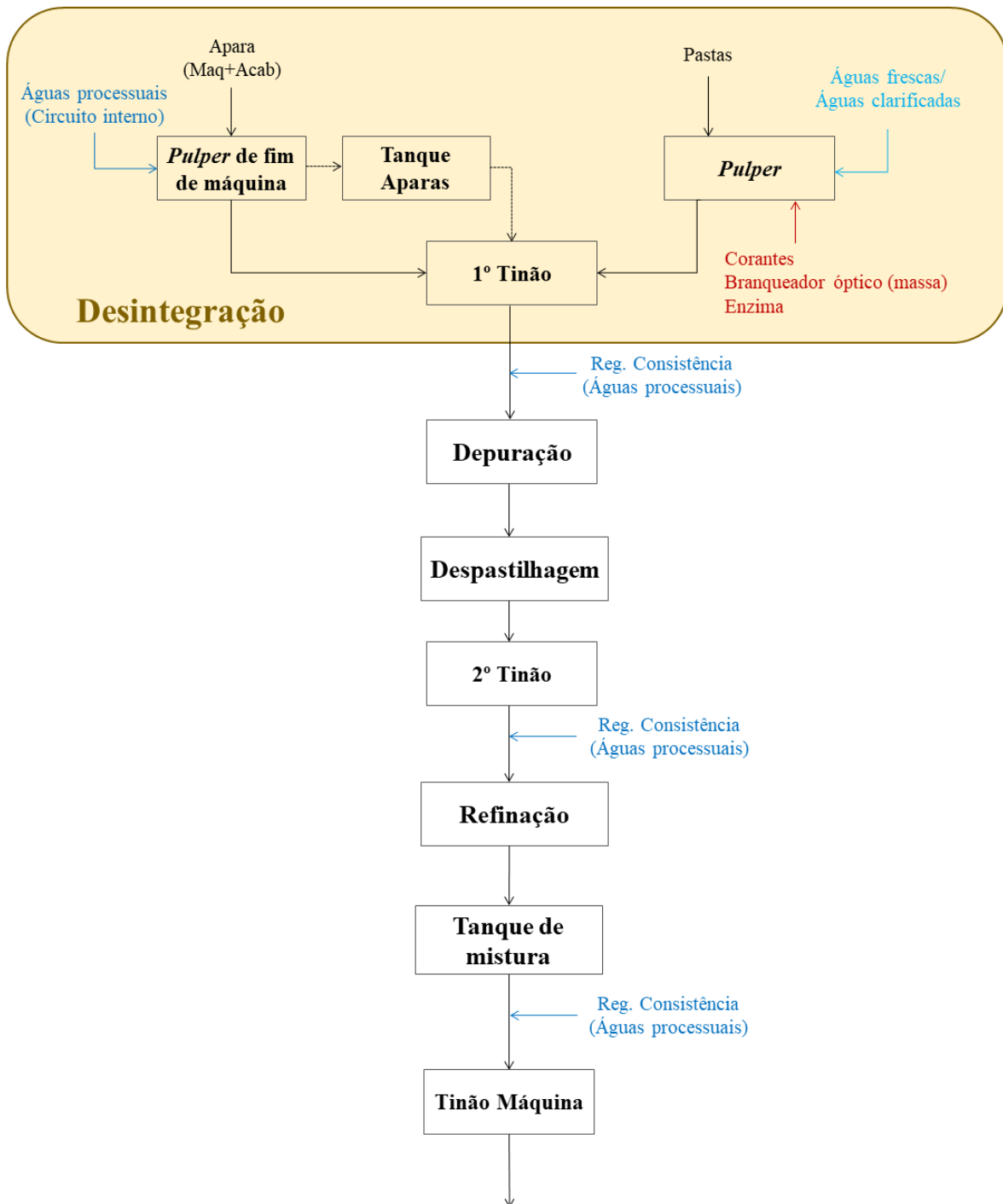


Figura A.1: Diagrama de funcionamento do processo de preparação da pasta.

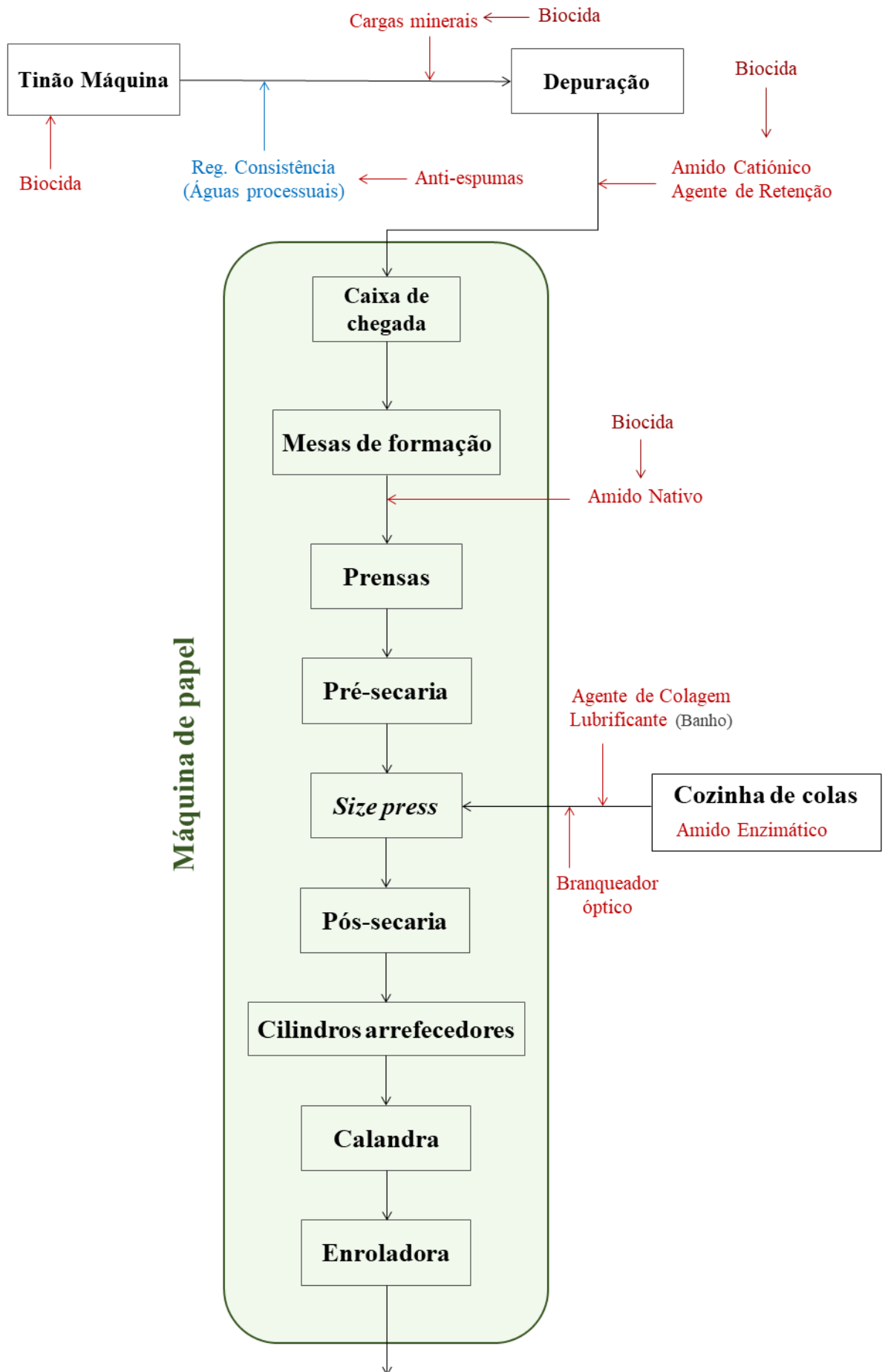


Figura A.2: Diagrama de funcionamento da máquina de papel.

Apêndice B

Diagrama de funcionamento do sistema de ozonização e da ETA

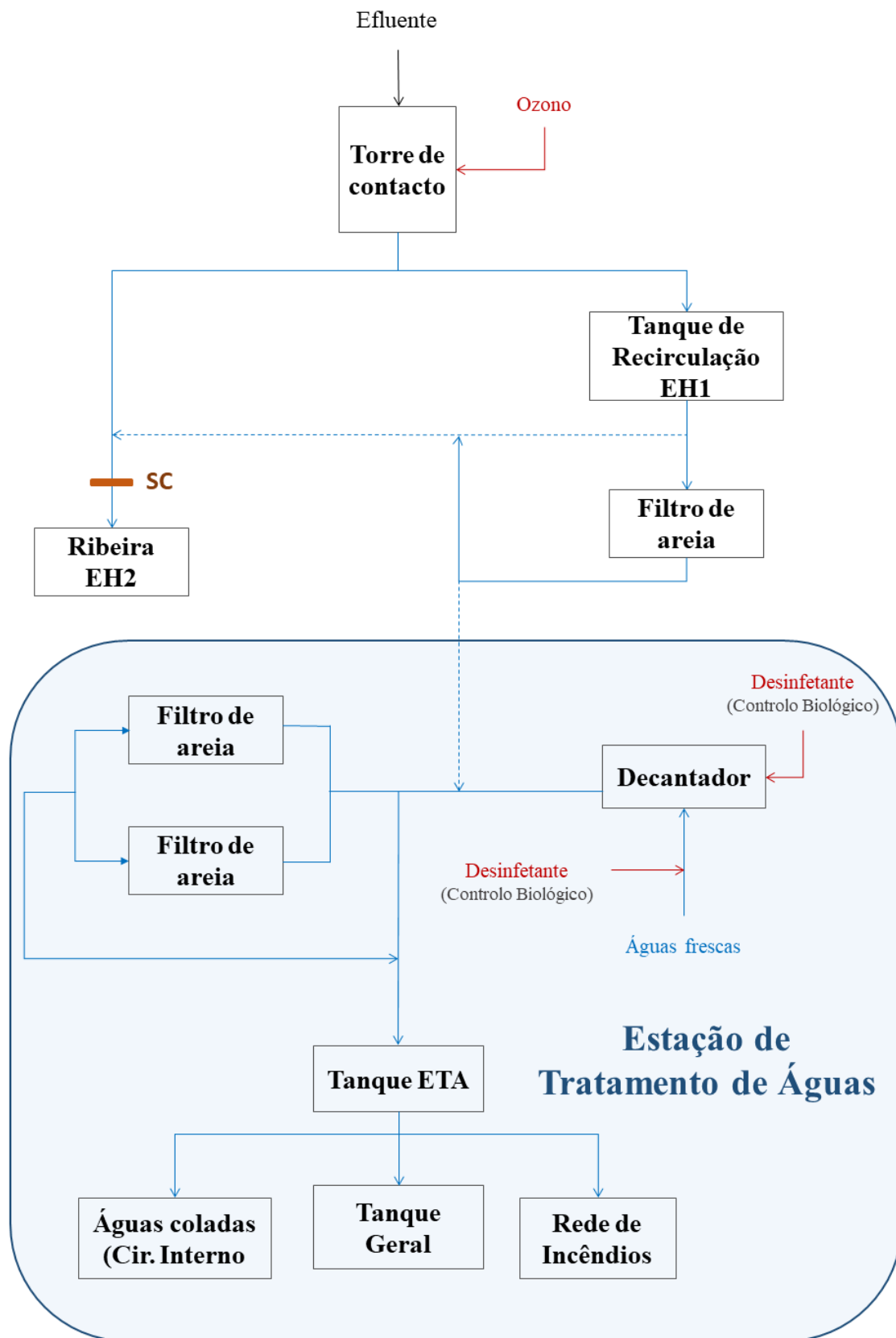


Figura B.1: Diagrama de funcionamento do sistema de ozonização e da ETA.

Apêndice C

Base de dados

Dia	Mês	Ano	OF	Hora inicial	Hora final	Tempo total	t.prod (min)	t. prod.Ac (min)
5	jan	2018	180015	17:50:00	11:10:00	17:20:00	1040	1855
12	jan	2018	180040	20:45:00	12:45:00	16:00:00	960	960
15	jan	2018	180046	05:00:00	10:30:00	05:30:00	330	3855
16	jan	2018	180044	00:55:00	00:25:00	23:30:00	1410	6130
19	jan	2018	180040	00:00:00	20:40:00	20:40:00	1240	2584
23	jan	2018	180073/F	05:25:00	10:55:00	05:30:00	330	1455
31	jan	2018	180116	09:40:00	14:35:00	04:55:00	295	2090
2	fev	2018	180126	05:05:00	10:30:00	05:25:00	325	1175
5	fev	2018	180149	09:50:00	12:15:00	02:25:00	145	1415
9	fev	2018	180163	01:50:00	13:00:00	11:10:00	670	1260
15	fev	2018	180182	19:30:00	18:05:00	22:35:00	1355	4225
19	fev	2018	180170	00:00:00	19:00:00	19:00:00	1140	3408
21	fev	2018	180197	02:05:00	11:45:00	09:40:00	580	1675
7	Março	2018	180286	06:40:00	11:15:00	04:35:00	275	935
9	Março	2018	180292	01:30:00	14:05:00	12:35:00	755	1360
14	Março	2018	180316	00:00:00	23:59:00	23:59:00	1439	2338
16	Março	2018	180316	00:00:00	12:45:00	12:45:00	765	4542
19	Março	2018	180326	23:30:00	11:45:00	12:15:00	735	1680
23	Março	2018	180335	03:55:00	11:10:00	07:15:00	435	1455
26	Março	2018	180354	01:10:00	11:40:00	10:30:00	630	1165
27	Março	2018	180360	01:10:00	11:45:00	10:35:00	635	965
29	Março	2018	180378	04:40:00	02:35:00	21:55:00	1315	4735
16	Abril	2018	180450	06:20:00	13:50:00	07:30:00	450	3070
17	Abril	2018	180452	03:30:00	14:50:00	11:20:00	680	4570
18	Abril	2018	180457	20:05:00	12:25:00	16:20:00	980	1295
23	Abril	2018	180467	03:00:00	10:25:00	07:25:00	445	1135
15	Mai	2018	180560	09:55:00	13:35:00	03:40:00	220	1220
16	Mai	2018	180572	09:30:00	10:55:00	01:25:00	85	2500
25	Mai	2018	180618	00:00:00	20:20:00	20:20:00	1220	2134

9h	Gram 2h	9h c/12h A.	9h c/24h A.	t.prod.A (min)	t.prod.gra m.A (min)	t.par.A (min)	t.lav.A (min)	"Tipo" de papel
1	1	1	1	1725	910	2350	4510	ALBUS
1	1	1	0	735	735	12525	14685	PPS
1	1	1	1	3765	240	16710	18870	OPS
1	1	1	1	5205	485	18985	21145	OPS
1	1	1	1	1884	540	1240	25239	PPS
1	1	1	0	1340	215	6415	30414	LSN
1	1	1	1	1795	FALSE	18154	42153	CLA-C
1	1	1	0	1085	235	20789	44788	CLA-C
1	1	1	0	1270	FALSE	25214	49213	CLB-C
1	1	1	0	1020	430	1025	1260	ALBUS
1	1	1	1	3680	810	9970	10205	IPO
1	1	1	1	2808	540	15783	16018	PPS
1	1	1	1	1510	415	18228	18463	TREVIM
1	1	1	0	800	140	38418	38653	CLA-C
1	1	1	0	1055	450	41468	41703	CLB-C
1	1	1	0	1439	540	3703	3988	PPS
1	1	1	1	4317	540	5907	6192	PPS
1	1	1	1	1515	570	10167	10452	IPO
1	1	1	0	1325	305	15892	16177	OPS
1	1	1	0	1005	470	20242	20527	TREVIM
1	1	1	0	800	470	21687	21972	ALBUS
1	1	1	1	5120	1700	25457	25742	ALBUS
1	1	1	1	2780	160	3850	4370	ALBUS
1	1	1	1	4220	330	5350	5870	ALBUS
1	1	1	0	1090	775	6645	7165	OPS
1	1	1	0	1050	360	13725	14245	IPO
1	1	1	0	1000	FALSE	18775	45589	CLB-C
1	1	1	1	2415	FALSE	20055	46869	CLB-C
1	1	1	1	1454	540	5319	5439	OPS

Gram	Cor	SST (EP)	CQO (EP)	CBO (EP)	Cond (EP)	pH (EP)	T (EP)	SST (SP)
210	1	1125	641	0	498	7.66	23.3	30
160	1	1105	879	0	518	7.59	20.4	30
190	1	795	591	0	523	7.58	19.3	25
150	1	1530	1299	0	525	7.54	22.1	20
135	1	745	746	0	469	7.63	20.9	20
315	1	515	587	0	422	7.52	21.9	15
180	7	620	380	40	413	7.54	20.5	10
180	3	525	387	0	384	7.71	20.3	15
250	AZS (5S)	650	289	0	452	7.75	19.3	20
180	1	1685	675	0	436	7.77	19.3	20
150	1	1395	883	0	408	7.88	21.8	35
160	1	1005	546	0	459	7.8	22.7	35
250	1	1025	668	70	401	7.79	20.7	30
250	5D	1050	1064	110	455	7.49	20.4	30
170	ROS (7A)	710	313	0	399	7.67	21.6	25
160	1	1435	921	60	414	7.69	21.4	50
160	1	995	645	0	392	7.59	21.1	50
150	1	915	857	0	434	7.61	21.8	40
190	1	795	583	0	439	7.57	21.6	15
300	1	660	560	0	497	7.5	21.6	20
315	1	805	622	0	477	7.55	22.7	15
180	1	1165	632	0	485	7.61	23.6	15
315	1	585	367	0	443	7.53	22.3	20
180	1	1230	756	0	473	7.57	22.1	20
150	1	1430	805	130	419	7.72	21.3	20
224	1	720	628	0	480	7.45	24.7	30
240	VER (3A)	1990	446	0	463	7.43	20.7	25
175	AZS (5S)	2710	847	140	424	7.5	20.9	20
300	1	510	466	0	536	7.35	24.8	15

CQO (SP)	CBO (SP)	Cond(SP)	pH (SP)	T (SP)	SST (ES)	CQO (ES)	CBO (ES)	Cond (ES)
255	0	496	7.67	23.2	35	245	0	503
387	0	509	7.49	20.1	45	265	0	522
249	0	521	7.52	19.3	30	290	0	524
330	0	517	7.63	21.6	30	334	0	518
249	0	458	7.46	21.3	35	253	0	463
249	0	415	7.51	21.7	35	259	0	418
123	55	411	7.5	20.3	30	126	35	425
160	0	385	7.62	20.4	35	162	0	379
148	0	443	7.87	18.8	30	149	0	447
279	0	441	7.86	19.5	55	288	0	433
312	0	400	7.82	22.1	50	321	0	401
254	0	453	7.82	22.6	50	258	0	453
323	65	465	7.77	21.7	25	241	35	464
530	105	440	7.44	19.7	50	478	80	444
155	0	395	7.59	21.4	25	160	0	385
341	85	460	7.29	20.5	70	428	50	419
325	0	397	7.56	20.9	60	317	0	387
258	0	420	7.6	21.7	50	342	0	421
274	0	426	7.5	21.5	40	393	0	431
292	0	498	7.49	21.1	40	439	0	494
209	0	465	7.6	22.3	40	314	0	472
169	0	473	7.56	23.2	30	252	0	484
192	0	439	7.51	22.2	30	250	0	441
296	0	439	7.4	22.1	30	305	0	443
208	85	439	7.56	21.1	25	264	50	468
316	0	481	7.39	24.3	45	306	0	489
177	0	459	7.37	20.8	30	167	0	462
177	65	468	7.46	21.3	25	91.3	35	472
260	0	527	7.34	24.4	55	261	0	543

pH (ES)	T (ES)	SST (SS)	CQO (SS)	CBO (SS)	Cond (SS)	pH (SS)	T (SS)	SST (SC)
7.5	23.5	0	0	0	0	0	0	20
7.5	19.8	105	179	0	536	7.46	20.1	10
7.27	19.6	0	0	0	0	0	0	10
7.33	21.5	0	0	0	0	0	0	15
7.39	21.2	0	0	0	0	0	0	25
7.35	22.1	0	0	0	0	0	0	30
7.36	20.4	20	77.9	28	418	7.47	20.6	20
7.46	19.6	0	0	0	0	0	0	25
7.46	18.9	0	0	0	0	0	0	25
7.55	18.3	0	0	0	0	0	0	15
7.56	21.9	0	0	0	0	0	0	25
7.52	22.8	0	0	0	0	0	0	20
7.63	21.9	15	141	22	462	7.52	21.9	15
7.25	20.1	115	359	70	443	7.34	20.5	30
7.64	21.2	15	99.2	0	402	7.5	21.3	30
7.55	21.2	30	180	58	427	7.4	21.1	20
7.2	21	0	0	0	0	0	0	40
7.15	21.6	0	0	0	0	0	0	25
7.08	21.7	0	0	0	0	0	0	35
7.43	21.5	0	0	0	0	0	0	25
7.42	23.1	0	0	0	0	0	0	30
7.46	23.8	0	0	0	0	0	0	10
7.37	22.7	0	0	0	0	0	0	20
7.37	21.8	0	0	0	0	0	0	10
7.36	21.3	15	89.6	22	477	7.5	21.2	10
7.25	25.3	0	0	0	0	0	0	10
7.25	21	0	0	0	0	0	0	20
7.15	21.4	10	43.5	10	490	7.45	21.4	15
7.09	25.9	0	0	0	0	0	0	35

CQO (SC)	CBO (SC)	Cond (SC)	pH (SC)	T (SC)	N (SC)	P (SC)	N (ES)	P (ES)
90	0	455	7.54	20.7	0	0	0	0
210	0	500	7.69	12.5	0	0	0	0
144	0	489	7.61	15.3	0	0	0	0
142	0	541	7.73	18.3	0	0	0	0
228	0	514	7.5	18	0	0	0	0
119	0	410	7.38	19.4	0	0	0	0
92.5	16	427	7.54	17.4	6.48	0.112	10.7	0.466
116	0	420	7.45	16.6	0	0	0	0
86	0	376	7.45	13.9	0	0	0	0
154	0	540	7.75	12.9	0	0	0	0
187	0	458	7.64	19.7	0	0	0	0
143	0	451	7.58	18.1	0	0	0	0
138	20	448	7.64	18.3	3.64	0.06	8.7	0.268
171	26	377	7.43	12.7	5.05	0.137	17.8	0.663
216	0	357	7.51	16.4	0	0	0	0
203	20	407	7.32	18.5	3.11	0.048	5.92	0.071
154	0	400	7.58	17.1	0	0	0	0
238	0	413	7.49	18.4	0	0	0	0
228	0	437	7.56	18.2	0	0	0	0
247	0	460	7.6	18.3	0	0	0	0
297	0	467	7.83	16.3	0	0	0	0
173	0	417	7.68	15.9	0	0	0	0
145	0	448	7.68	19.4	0	0	0	0
145	0	445	7.84	19.7	0	0	0	0
99.8	20	420	7.56	16.4	5.84	0.169	7.87	0.528
59.2	0	458	7.74	21.6	0	0	0	0
79.1	0	459	7.76	19.1	0	0	0	0
53.3	24	479	7.68	19.3	10	0.229	10.8	0.784
93.4	0	509	7.69	20.5	0	0	0	0

N (SS)	Prod (ton/h)	Obj (L/min)	Carga (ton/h)	Carga (kg/ton)	T.carga (1 - CS / 2-BHC)	Carga (kg/h)	Cola (L/ton)
0	4.79	18	211.648	1013.796	1	4470	6.827
0	3.69	18	125.017	461.311	2	2034	8.401
0	4.36	16	206.131	898.733	2	4458	7.821
0	3.22	15	187.709	604.422	2	3198	8.012
0	3.67	16	246.205	903.571	2	4482	8.501
0	4.10	7	65.698	269.363	2	3054	8.000
0	3.62	21	264.015	955.735	1	3612	8.066
0	4.10	18	243.616	998.827	1	4404	8.000
0	4.45	24	364.103	1620.259	1	5358	8.000
0	4.09	19	217.743	890.568	1	3720	8.044
0	3.37	14	182.158	613.872	2	3480	7.715
0	3.56	16	223.572	795.917	2	3948	8.539
0	4.31	16	200.665	864.864	2	4290	10.093
0	4.43	15	141.814	628.236	1	3324	8.014
0	3.75	16	205.793	771.725	1	3828	8.027
0	3.59	17	255.608	917.633	2	4284	8.607
0	3.59	17	255.608	917.633	2	4284	8.607
0	3.40	18	330.594	1124.021	2	4956	7.971
0	4.36	18	199.750	870.912	2	3840	8.050
0	4.26	18	231.272	985.219	2	4344	7.958
0	4.54	18	185.836	843.696	1	3720	7.841
0	3.96	20	246.273	975.240	1	3870	7.727
0	4.57	17	194.608	889.358	1	4152	8.053
0	4.16	17	198.650	826.384	1	3858	8.486
0	3.28	17	235.098	771.120	2	3600	8.811
0	4.47	17	233.464	1043.582	2	4872	7.964
0	4.70	24	446.265	2097.446	1	6936	8.128
0	3.85	28	391.471	1507.162	1	4272	7.974
0	4.40	20	217.522	957.096	2	3798	8.000

Cola (L/h)	Branq. (SP) (L/ton)	Branq. (SP) (L/h)	A.cationico	A.cationico (kg/ton)	Branq. (pulper) (kg)	Corante (pulper) (kg)	Apara (%)
32.7	2.923	14.0	32	6.681	2	0.065	0.280
31.0	7.317	27.0	32	8.672	5	0.270	0.208
34.1	5.619	24.5	32	7.339	3	0.175	0.083
25.8	7.919	25.5	32	9.938	3	0.175	0.158
31.2	8.011	29.4	32	8.719	5	0.270	0.130
32.8	3.049	12.5	32	7.805	1	0.010	0.161
29.2	0.000	0.0	32	8.840	0	0.330	0.273
32.8	0.000	0.0	32	7.805	0	1.310	0.158
35.6	0.000	0.0	32	7.191	0	7.275	0.269
32.9	2.812	11.5	32	7.824	2	0.065	0.231
26.0	4.421	14.9	32	9.496	8	0.395	0.250
30.4	4.494	16.0	32	8.989	5	0.270	0.116
43.5	4.455	19.2	32	7.425	3	0.110	0.259
35.5	0.000	0.0	32	7.223	0	4.535	0.400
30.1	0.000	0.0	32	8.533	0	1.295	0.320
30.9	6.407	23.0	32	8.914	5	0.270	0.091
30.9	6.407	23.0	32	8.914	5	0.270	0.122
27.1	5.294	18.0	32	9.412	8	0.395	0.217
35.1	3.899	17.0	32	7.339	3	0.175	0.265
33.9	3.286	14.0	32	7.512	3	0.110	0.238
35.6	2.643	12.0	32	7.048	2	0.065	0.298
30.6	2.525	10.0	32	8.081	2	0.065	0.200
36.8	5.449	24.9	32	7.002	2	0.065	0.170
35.3	5.769	24.0	32	7.692	2	0.065	0.300
28.9	6.098	20.0	32	9.756	3	0.175	0.095
35.6	4.676	20.9	32	7.159	8	0.395	0.091
38.2	0.000	0.0	32	6.809	0	5.150	0.130
30.7	0.000	0.0	32	8.312	0	7.275	0.231
35.2	4.091	18.0	32	7.273	3	0.175	0.037

Celbi PP (%)	Celbi HB (%)	Navia PP (%)	Navia HB (%)	P. vedra (%)	Cacia (%)	Soporcel (%)	SB (%)	Enso (%)
0.260	0.000	0.280	0.000	0.000	0.180	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.198	0.396	0.198	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.229	0.000	0.458	0.229	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.211	0.000	0.421	0.211	0.0000	0.000	0.000
0.200	0.217	0.217	0.217	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.690	0.000	0.000	0.000	0.000	0.210	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.727	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.842	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.731	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.192	0.577	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.375	0.188	0.000	0.188	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.190	0.000	0.000	0.442	0.221	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.200	0.222	0.000	0.148	0.185	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.050	0.000	0.000	0.000	0.138	0.400	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.227	0.453	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.455	0.455	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.220	0.439	0.220	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.391	0.196	0.000	0.196	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.240	0.000	0.184	0.000	0.122	0.184	0.0000	0.000	0.000
0.480	0.317	0.000	0.063	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.702	0.0000	0.000	0.000
0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.760	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.830	0.0000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.700	0.0000	0.000	0.000
0.190	0.000	0.226	0.000	0.226	0.000	0.0000	0.226	0.000
0.000	0.000	0.227	0.455	0.000	0.227	0.0000	0.000	0.000
0.200	0.000	0.000	0.000	0.000	0.652	0.0000	0.000	0.000
0.150	0.000	0.000	0.000	0.000	0.577	0.0000	0.000	0.000
0.260	0.000	0.241	0.000	0.241	0.241	0.0000	0.000	0.000

Russia (%)	PP (%)	HB (%)	Pinho (%)	Hidrocarb (sacos)	A.enzimado (ton/h)	Corante (água) (kg/1000 L água)	Corante (amido) (kg/1000 L amido)
0.000	0.720	0.000	0.000	0.000	208.768	0.000	0.000
0.000	0.396	0.396	0.000	0.000	271.003	0.000	0.000
0.000	0.917	0.000	0.000	0.000	229.358	0.000	0.000
0.000	0.842	0.000	0.000	0.000	310.559	0.000	0.000
0.000	0.417	0.435	0.000	0.000	272.480	0.000	0.000
0.000	0.900	0.000	0.000	0.000	243.902	0.000	0.000
0.000	0.727	0.000	0.000	0.000	276.243	0.000	0.000
0.000	0.842	0.000	0.000	0.000	243.902	0.000	0.000
0.000	0.731	0.000	0.000	7.000	224.719	0.000	0.000
0.000	0.769	0.000	0.000	0.000	244.499	0.000	0.000
0.000	0.375	0.375	0.000	0.000	296.736	0.000	0.000
0.000	0.411	0.442	0.000	0.000	280.899	0.000	0.000
0.000	0.385	0.370	0.000	0.000	232.019	0.000	0.000
0.000	0.588	0.000	0.000	5.000	225.734	0.000	0.000
0.000	0.680	0.000	0.000	0.000	266.667	0.000	0.000
0.000	0.455	0.455	0.000	0.000	278.552	0.000	0.000
0.000	0.439	0.439	0.000	0.000	278.552	0.000	0.000
0.000	0.391	0.391	0.000	0.000	294.118	0.000	0.000
0.000	0.730	0.000	0.000	0.000	229.358	0.000	0.000
0.000	0.480	0.381	0.000	0.000	234.742	0.000	0.000
0.000	0.702	0.000	0.000	0.000	220.264	0.000	0.000
0.000	0.800	0.000	0.000	0.000	252.525	0.000	0.000
0.000	0.830	0.000	0.000	0.000	218.818	0.000	0.000
0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	240.385	0.000	0.000
0.000	0.869	0.000	0.000	0.000	304.878	0.000	0.000
0.000	0.455	0.455	0.000	0.000	223.714	0.000	0.000
0.000	0.852	0.000	0.000	0.000	212.766	0.000	0.000
0.000	0.727	0.000	0.000	7.000	259.740	0.000	0.000
0.000	0.982	0.000	0.000	0.000	227.273	0.000	0.000

Basoplast (ton/h)	Basoplast (mL/min)	Cola AKD (kg/1000L amido)	Aquamat (kg/1000L amido)	Softex (ton/h)	Softex (mL/min)	Anti-espumas (ton/h)	Anti-espumas (mL/min)
0.877	70.000	0.000	0.000	0.720	57.500	0.626	50.000
1.320	81.154	0.000	0.000	1.260	77.500	0.888	54.615
1.101	80.000	0.000	0.000	0.826	60.000	0.688	50.000
0.932	50.000	0.000	0.000	0.932	50.000	0.839	45.000
1.327	81.154	0.000	0.000	1.267	77.500	0.893	54.615
1.756	120.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.878	60.000
1.119	67.500	0.000	0.000	0.994	60.000	0.829	50.000
0.988	67.500	0.000	0.000	0.878	60.000	0.732	50.000
0.944	70.000	0.000	0.000	1.146	85.000	0.607	45.000
1.125	76.667	0.000	0.000	0.880	60.000	0.789	53.750
1.246	70.000	0.000	0.000	1.068	60.000	0.890	50.000
1.348	80.000	0.000	0.000	1.306	77.500	1.096	65.000
0.974	70.000	0.000	0.000	0.766	55.000	0.835	60.000
1.084	80.000	0.000	0.000	1.084	80.000	0.813	60.000
1.120	70.000	0.000	0.000	0.640	40.000	1.280	80.000
1.170	70.000	0.000	0.000	1.295	77.500	0.836	50.000
1.253	75.000	0.000	0.000	1.295	77.500	1.337	80.000
1.324	75.000	0.000	0.000	0.441	25.000	1.059	60.000
1.101	80.000	0.000	0.000	0.550	40.000	1.101	80.000
0.986	70.000	0.000	0.000	0.423	30.000	0.986	70.000
0.925	70.000	0.000	0.000	0.396	30.000	1.057	80.000
1.212	80.000	0.000	0.000	0.303	20.000	1.212	80.000
1.182	90.000	0.000	0.000	0.394	30.000	0.919	70.000
1.106	76.667	0.000	0.000	0.865	60.000	0.775	53.750
0.915	50.000	0.000	0.000	0.915	50.000	0.823	45.000
1.074	80.000	0.000	0.000	1.208	90.000	0.940	70.000
0.957	75.000	0.000	0.000	0.766	60.000	1.021	80.000
1.169	75.000	0.000	0.000	1.169	75.000	1.247	80.000
1.023	75.000	0.000	0.000	1.023	75.000	1.091	80.000

Enzima (kg)	A.fresca (m3)	A.fresca.5dias (m3)	A.reut (m3)	A.reut.5dias (m3)	S.efluente (m3)	Ozonia (m3)	Paragens (min)
0.107	1395	8061	1	4	1002	0	70
0.103	1500	7652	7	41	1104	1350	15
0.117	1541	7575	6	46	994	1376	0
0.117	1478	7532	2	37	1130	1396	20
0.103	1500	7604	2	16	1096	1421	0
0.110	1557	7760	17	35	1069	1321	0
0.093	1949	8279	5	15	1362	0	20
0.120	1566	8347	2	13	1231	0	0
0.113	1827	8468	6	19	1532	1597	130
0.107	1656	7452	2	16	1218	0	55
0.107	1557	8063	16	61	1152	1341	275
0.103	1553	7716	15	111	1333	1438	0
0.113	1572	7793	41	109	1277	1390	10
0.117	1743	8825	15	54	1450	1624	60
0.107	2029	9203	37	86	1432	1587	220
0.103	1799	8616	27	104	1302	1490	205
0.103	1757	8979	17	103	1216	1619	0
0.107	1620	8832	29	94	926	1377	50
0.117	1635	8550	2	69	1031	1402	65
0.113	1585	8279	11	37	1008	1410	15
0.107	1636	8100	7	39	1283	1551	30
0.107	1575	8038	2	31	1009	1354	15
0.107	1717	8601	13	18	1401	1453	0
0.107	1700	8493	12	30	1329	1378	0
0.117	1733	8505	16	46	1488	1546	40
0.107	1153	7838	0	15	1275	70	20
0.113	1884	9278	0	0	1619	0	130
0.113	1975	9046	0	0	1552	0	80
0.117	1453	7859	0	0	1210	0	20

Quebras	M.fabrico (min)
2	110
1	35
0	15
0	35
0	0
0	110
1	260
0	150
6	175
0	5
5	85
0	0
0	80
2	90
1	190
8	230
0	0
3	65
4	95
1	35
2	165
1	25
0	25
0	85
3	70
1	35
4	225
6	100
1	115

Apêndice D

Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas

D.1 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 56 observações.

D.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 56 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.1: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais, de uma amostra com 56 observações (Continuação na página seguinte).

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	T(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	T(SP)	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)
SST(EP)	-	0.915	0.416	0.012	-0.029	-0.128	-0.013	0.075	0.072	0.849	-0.238	-0.092	0.039	0.075	0.110
CQO(EP)	0.915	-	0.557	0.059	-0.074	-0.149	0.072	0.345	0.162	0.824	-0.362	-0.082	0.072	0.328	0.211
CBO ₅ (EP)	0.416	0.557	-	0.214	-0.377	0.158	0.041	0.435	0.457	0.478	-0.623	0.232	0.232	0.378	0.261
Cond(EP)	-0.012	0.050	0.165	-	-0.458	0.270	0.059	0.262	0.147	0.431	-0.473	0.478	0.147	0.261	0.320
pH(EP)	0.029	0.010	0.339	-0.473	-	-0.461	0.090	-0.027	0.147	-0.122	0.733	0.090	0.147	0.261	0.320
T(EP)	-0.128	-0.135	-0.016	0.352	-0.453	-	0.090	-0.102	0.288	0.012	-0.500	0.090	0.147	0.261	0.320
SST(SP)	-0.013	0.072	0.041	0.059	0.090	-	-	0.410	0.118	0.051	-0.122	-0.157	0.347	0.347	0.347
CQO(SP)	0.075	0.345	0.435	0.262	-0.027	-0.102	0.410	-	0.319	0.245	-0.551	0.320	0.211	0.380	0.211
CBO ₅ (SP)	0.072	0.162	0.457	0.147	-0.485	0.288	0.118	0.319	-	0.064	-0.551	0.320	0.211	0.380	0.211
Cond(SP)	0.849	0.824	0.478	0.431	-0.122	0.012	0.051	0.245	0.319	-	-0.317	0.040	0.230	0.212	0.311
pH(SP)	-0.238	-0.362	-0.623	-0.212	0.733	-0.500	-0.122	-0.267	0.064	0.317	-	-0.567	-0.213	-0.331	-0.185
T(SP)	-0.092	-0.082	0.232	0.213	-0.466	0.931	-0.157	0.012	-0.551	0.040	-0.567	-	0.216	0.070	0.158
SST(ES)	0.039	0.172	0.238	0.288	0.013	0.199	0.347	0.585	0.211	0.230	-0.213	0.216	-	0.605	0.735
CQO(ES)	0.075	0.328	0.378	0.146	-0.047	-0.021	0.388	0.873	0.380	0.212	-0.331	0.070	0.605	-	0.717
CBO ₅ (ES)	0.110	0.211	0.261	0.320	0.063	0.110	0.576	0.676	0.365	0.311	-0.185	0.158	0.735	0.717	-
Cond(ES)	0.752	0.735	0.488	0.516	-0.165	0.163	0.098	0.237	0.075	0.963	-0.359	0.177	0.313	0.203	0.203
pH(ES)	-0.060	-0.126	-0.441	-0.191	0.423	-0.507	-0.119	-0.224	-0.385	-0.193	0.635	-0.530	-0.603	-0.313	-0.421
T(ES)	-0.070	-0.063	0.177	0.286	-0.465	0.906	0.165	-0.078	0.244	0.079	-0.529	0.912	0.161	-0.060	0.084
SST(SS)	0.382	0.483	0.322	0.059	-0.133	-0.033	0.163	0.426	0.180	0.425	-0.301	0.002	0.387	0.525	0.359
CQO(SS)	0.085	0.271	0.135	-0.060	-0.016	-0.261	0.141	0.527	0.270	0.090	-0.138	-0.225	0.222	0.705	0.272
CBO ₅ (SS)	0.316	0.447	0.194	0.023	0.199	-0.263	0.347	0.633	0.178	0.358	-0.059	-0.176	0.468	0.731	0.595
Cond(SS)	0.735	0.730	0.473	0.538	-0.173	0.164	0.133	0.243	0.057	0.942	-0.346	0.173	0.276	0.188	0.379
pH(SS)	-0.101	-0.227	-0.279	-0.039	0.212	-0.221	-0.122	-0.338	-0.194	-0.192	0.448	-0.273	-0.513	-0.515	-0.396
T(SS)	-0.049	-0.042	0.203	0.240	-0.483	0.918	0.146	-0.079	0.247	0.078	-0.553	0.949	0.177	-0.020	0.106
SST(SC)	-0.130	-0.009	0.089	-0.027	-0.185	0.126	0.117	0.257	-0.015	-0.076	-0.342	0.213	0.221	0.319	0.101
CQO(SC)	0.028	0.096	0.032	-0.130	0.048	-0.303	0.171	0.390	-0.053	-0.033	-0.032	-0.210	0.118	0.561	0.164
CBO ₅ (SC)	0.246	0.343	0.184	-0.027	0.250	-0.344	0.229	0.435	0.018	0.282	0.057	-0.218	0.373	0.579	0.449
Cond(SC)	0.038	0.040	0.095	0.315	0.096	0.085	-0.298	-0.077	-0.250	0.263	0.042	0.081	0.058	-0.181	-0.015
pH(SC)	-0.135	-0.208	-0.089	0.202	0.012	0.177	-0.057	-0.170	0.000	-0.097	0.172	0.159	-0.162	-0.376	-0.092
T(SC)	0.012	0.002	0.177	0.162	-0.398	0.802	0.174	-0.025	0.204	0.105	-0.499	0.892	0.257	0.035	0.179
SQC ^a	3.321	4.153	3.092	1.834	2.647	4.690	1.342	3.949	1.988	4.586	4.362	4.920	3.342	5.053	3.861

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

D.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 56 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.2: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais, de uma amostra com 56 observações.

	Cond(ES)	pH(ES)	T(ES)	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	T(SS)	SST(SC)	CQO(SC)	CBO ₅ (SC)	Cond(SC)	pH(SC)	T(SC)
SST (EP)	0.752	-0.060	-0.070	0.382	0.085	0.316	0.735	-0.101	-0.049	-0.130	-0.028	0.246	0.038	-0.135	0.012
CQO (EP)	0.735	-0.126	-0.063	0.483	0.271	0.447	0.730	-0.227	-0.042	-0.009	0.096	0.343	0.040	-0.208	0.002
CBO (EP)	0.488	-0.441	0.177	0.322	0.135	0.194	0.473	-0.279	0.203	0.089	0.032	0.184	0.095	-0.089	0.177
Cond (EP)	0.516	-0.191	0.286	0.059	-0.060	0.023	0.538	-0.039	0.240	-0.027	-0.130	-0.027	0.315	0.202	0.162
pH (EP)	-0.165	0.423	-0.465	-0.133	-0.016	0.199	-0.173	0.212	-0.483	-0.185	0.048	0.250	0.096	0.012	-0.398
T (EP)	0.163	-0.507	0.906	-0.033	-0.261	-0.263	0.164	-0.221	0.918	0.126	-0.303	-0.344	0.085	0.177	0.802
SST (SP)	0.098	-0.119	0.165	0.163	0.141	0.347	0.133	-0.122	0.146	0.117	0.171	0.229	-0.298	-0.057	0.174
CQO (SP)	0.237	-0.224	-0.078	0.426	0.527	0.633	0.243	-0.338	-0.079	0.257	0.390	0.435	-0.077	-0.170	-0.025
CBO (SP)	0.075	-0.385	0.244	0.180	0.270	0.178	0.057	-0.194	0.247	-0.015	-0.053	0.018	-0.250	0.000	0.204
Cond (SP)	0.963	-0.193	0.079	0.425	0.090	0.358	0.942	-0.192	0.078	-0.076	-0.033	0.282	0.263	-0.097	0.105
pH (SP)	-0.359	0.635	-0.529	-0.301	-0.138	-0.059	-0.346	0.448	-0.553	-0.342	-0.032	0.057	0.042	0.172	-0.499
T (SP)	0.177	-0.530	0.912	0.002	-0.225	-0.176	0.173	-0.273	0.177	0.221	-0.210	-0.218	0.081	0.159	0.892
SST (ES)	0.313	-0.603	0.161	0.387	0.222	0.468	0.276	-0.513	0.177	0.221	0.118	0.373	0.058	-0.162	0.257
CQO (ES)	0.203	-0.313	-0.060	0.525	0.705	0.731	0.188	-0.515	-0.020	0.319	0.561	0.579	-0.181	-0.376	0.035
CBO (ES)	0.388	-0.421	0.084	0.359	0.272	0.595	0.379	-0.396	0.106	0.101	0.164	0.449	-0.015	-0.092	0.179
Cond (ES)	-	-0.287	-0.472	-0.344	-0.012	0.294	0.987	-0.229	0.222	-0.075	-0.117	0.230	0.354	-0.026	0.227
pH (ES)	-0.287	-	-	-0.344	-0.023	-0.097	-0.241	0.695	-0.537	-0.385	0.109	-0.147	-0.050	0.238	-0.502
T (ES)	0.211	-0.472	-	-0.034	-0.324	-0.282	0.225	-0.205	0.955	0.127	-0.321	-0.365	0.093	0.288	0.822
SST (SS)	0.390	-0.344	-0.034	-	0.638	0.698	0.359	-0.550	0.001	0.158	0.242	0.432	-0.216	-0.299	-0.036
CQO (SS)	-0.012	-0.023	-0.324	0.638	-	0.738	-0.048	-0.334	-0.252	0.173	0.583	0.442	-0.429	-0.440	-0.278
CBO (SS)	0.294	-0.097	-0.282	0.698	0.738	-	0.265	-0.382	-0.221	0.039	0.391	0.724	-0.201	-0.247	-0.119
Cond (SS)	0.987	-0.241	0.225	0.359	-0.048	0.265	-	-0.164	0.225	-0.084	-0.133	0.207	0.367	0.032	0.218
pH (SS)	-0.229	0.695	-0.205	-0.550	-0.334	-0.382	-0.164	-	-0.269	-0.413	-0.167	-0.352	0.061	0.478	-0.310
T (SS)	0.222	-0.537	0.955	0.001	-0.252	-0.221	0.225	-0.269	-	0.172	-0.265	-0.289	0.070	0.213	0.883
SST (SC)	-0.075	-0.385	0.127	0.158	0.173	0.039	-0.084	-0.413	0.172	-	0.482	0.253	0.089	-0.518	0.215
CQO (SC)	-0.118	0.109	-0.321	0.242	0.583	0.391	-0.133	0.167	0.265	0.482	-	0.533	-0.143	-0.435	-0.122
CBO (SC)	0.230	-0.147	-0.365	0.432	0.442	0.724	0.207	-0.352	-0.289	0.253	0.533	-	0.087	-0.305	-0.075
Cond (SC)	0.354	-0.050	0.093	-0.216	-0.429	-0.201	0.367	0.061	0.070	0.089	-0.143	0.087	-	0.179	0.177
pH (SC)	-0.026	0.238	0.288	-0.299	-0.440	-0.247	0.032	0.478	0.213	-0.518	-0.435	-0.305	0.179	-	0.166
T (SC)	0.227	-0.502	0.822	-0.036	-0.278	-0.119	0.218	-0.310	0.883	0.215	-0.122	-0.075	0.177	0.166	-
SQC ^a	4.805	4.015	4.886	3.574	3.495	4.534	4.630	3.289	5.023	1.537	2.245	3.259	1.050	1.753	4.209

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

D.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 56 OBSERVAÇÕES.

A fim de facilitar a análise das Tabelas D.1 e D.2, os valores dos coeficientes de correlação linear apresentam-se, de novo, nas Tabelas D.3 a D.14, organizados por ponto de recolha de amostras de água (Tabelas D.3 a D.6) e por parâmetro (Tabelas D.7 a D.12). Os valores dos coeficientes de correlação estão identificados a diferentes cores consoante o grau de correlação. Estando a vermelho os valores absolutos superiores a 0.90, a laranja os valores absolutos compreendidos entre 0.70 e 0.89, e a amarela os valores absolutos que variam entre 0.40 e 0.69.

Tabela D.3: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP, de uma amostra com 56 observações.

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	T(EP)
SST(SP)	-0.013	0.072	0.041	0.059	0.090	0.090
CQO(SP)	0.075	0.345	0.435	0.262	-0.027	-0.102
CBO ₅ (SP)	0.072	0.162	0.457	0.147	-0.485	0.288
Cond(SP)	0.849	0.824	0.478	0.431	-0.123	0.012
pH(SP)	-0.238	-0.362	-0.623	-0.212	0.733	-0.500
T(SP)	-0.092	-0.082	0.232	0.213	-0.466	0.931
SQC *	0.797	0.967	1.070	0.370	1.014	1.218

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela D.4: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES, de uma amostra com 56 observações.

	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	T(SP)
SST(ES)	0.347	0.585	0.211	0.230	-0.214	0.216
CQO(ES)	0.388	0.873	0.380	0.212	-0.331	0.070
CBO ₅ (ES)	0.576	0.676	0.365	0.311	-0.186	0.158
Cond(ES)	0.098	0.237	0.075	0.963	-0.359	0.177
pH(ES)	-0.119	-0.224	-0.385	-0.193	0.635	-0.530
T(ES)	0.165	-0.078	0.244	0.079	-0.530	0.912
SQC *	0.653	1.674	0.535	1.165	1.002	1.220

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

D.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 56 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.5: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS, de uma amostra com 56 observações.

	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)	Cond(ES)	pH(ES)	T(ES)
SST(SS)	0.387	0.525	0.359	0.390	-0.344	-0.034
CQO(SS)	0.222	0.705	0.272	-0.012	-0.023	-0.324
CBO ₅ (SS)	0.468	0.731	0.595	0.294	-0.097	-0.282
Cond(SS)	0.276	0.188	0.379	0.987	-0.242	0.225
pH(SS)	-0.514	-0.515	-0.396	-0.229	0.695	-0.205
T(SS)	0.177	-0.020	0.106	0.222	-0.537	0.955
SQC *	0.789	1.608	0.869	1.316	0.958	1.191

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela D.6: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC, de uma amostra com 56 observações.

	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	T(SS)
SST(SC)	0.158	0.173	0.039	-0.084	-0.413	0.172
CQO(SC)	0.242	0.583	0.391	-0.133	-0.168	-0.266
CBO ₅ (SC)	0.432	0.442	0.724	0.207	-0.352	-0.289
Cond(SC)	-0.216	-0.429	-0.201	0.367	0.061	0.070
pH(SC)	-0.299	-0.440	-0.247	0.032	0.478	0.213
T(SC)	-0.036	-0.278	-0.119	0.218	-0.310	0.883
SQC *	0.407	1.021	0.794	0.251	0.651	1.014

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela D.7: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST, de uma amostra com 56 observações.

	SST(EP)	SST(SP)	SST(ES)	SST(SS)	SST(SC)
SST(EP)	-	-	-	-	-
SST(SP)	-0.013	-	-	-	-
SST(ES)	0.039	0.347	-	-	-
SST(SS)	0.382	0.527	0.705	-	-
SST(SC)	-0.130	0.117	0.221	0.158	-

Tabela D.8: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO, de uma amostra com 56 observações.

	CQO(EP)	CQO(SP)	CQO(ES)	CQO(SS)	CQO(SC)
CQO(EP)	-	-	-	-	-
CQO(SP)	0.345	-	-	-	-
CQO(ES)	0.328	0.873	-	-	-
CQO(SS)	0.271	0.527	0.705	-	-
CQO(SC)	0.096	0.390	0.561	0.583	-

D.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 56 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.9: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO₅, de uma amostra com 56 observações.

	CBO ₅ (EP)	CBO ₅ (SP)	CBO ₅ (ES)	CBO ₅ (SS)	CBO ₅ (SC)
CBO ₅ (EP)	-	-	-	-	-
CBO ₅ (SP)	0.457	-	-	-	-
CBO ₅ (ES)	0.261	0.365	-	-	-
CBO ₅ (SS)	0.194	0.178	0.595	-	-
CBO ₅ (SC)	0.184	0.018	0.449	0.724	-

Tabela D.10: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond, de uma amostra com 56 observações.

	Cond(EP)	Cond(SP)	Cond(ES)	Cond(SS)	Cond(SC)
Cond(EP)	-	-	-	-	-
Cond(SP)	0.431	-	-	-	-
Cond(ES)	0.516	0.963	-	-	-
Cond(SS)	0.538	0.942	0.987	-	-
Cond(SC)	0.315	0.263	0.354	0.367	-

Tabela D.11: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH, de uma amostra com 56 observações.

	pH(EP)	pH(SP)	pH(ES)	pH(SS)	pH(SC)
pH(EP)	-	-	-	-	-
pH(SP)	0.733	-	-	-	-
pH(ES)	0.423	0.635	-	-	-
pH(SS)	0.212	0.448	0.695	-	-
pH(SC)	0.012	0.172	0.238	0.478	-

Tabela D.12: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros T, de uma amostra com 56 observações.

	T(EP)	T(SP)	T(ES)	T(SS)	T(SC)
T(EP)	-	-	-	-	-
T(SP)	0.931	-	-	-	-
T(ES)	0.906	0.912	-	-	-
T(SS)	0.918	0.949	0.955	-	-
T(SC)	0.802	0.892	0.822	0.883	-

D.2. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS SST(EP), CQO(EP), SST(SP) E CQO(SP), OS PARÂMETROS T.PROD.A, T.PAR.A, T.LAV.A, E ALGUMAS PASTAS E ADITIVOS, DE UMA AMOSTRA COM 163 OBSERVAÇÕES.

D.2 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos, de uma amostra com 163 observações.

D.2. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS SST(EP), CQO(EP), SST(SP) E CQO(SP), OS PARÂMETROS T.PROD.A, T.PAR.A, T.LAV.A, E ALGUMAS PASTAS E ADITIVOS, DE UMA AMOSTRA COM 163 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.13: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos (Continuação na página seguinte).

	t.prod.A	t.par.A	t.lav.A	SST(EP)	CQO(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	T.carga	Carga	Cola	Branq. (SP)	Branq. (pulper)	Corante
t.prod.A	-	-0.095	-0.169	-0.160	0.055	-0.046	-0.036	0.243	-0.204	0.047	0.259	0.263	-0.206
t.par.A	-0.095	-	0.549	0.073	-0.286	-0.079	-0.300	-0.252	0.339	-0.014	-0.372	-0.400	0.085
t.lav.A	-0.169	0.549	-	0.138	-0.079	0.052	-0.028	-0.323	0.293	-0.068	-0.478	-0.498	-0.498
SST(EP)	-0.160	0.073	0.138	-	0.369	0.315	0.276	-0.034	0.256	0.069	-0.098	0.029	-0.098
CQO(EP)	0.055	-0.286	-0.079	0.369	-	0.250	0.553	0.311	-0.004	0.027	0.275	0.336	0.102
SST(SP)	-0.046	-0.079	0.052	0.315	0.250	-	0.405	0.145	0.289	-0.317	0.767	0.728	-0.028
CQO(SP)	-0.036	-0.300	-0.028	0.276	0.553	0.405	-	0.289	-0.306	0.027	0.473	0.473	0.319
T.carga	0.243	-0.252	-0.323	-0.034	0.311	0.145	0.289	-	-0.317	0.205	-0.375	-0.449	-0.330
Carga	-0.204	0.339	-0.068	0.256	-0.004	0.027	-0.306	0.289	-	0.205	0.270	0.281	0.777
Cola	0.047	-0.014	-0.068	0.069	-0.004	0.094	0.027	0.473	0.205	-	-	-	-
Branq. (SP)	0.259	-0.372	-0.478	-0.098	0.275	0.121	0.240	-0.317	-0.375	0.270	-	0.777	-0.330
Branq. (pulper)	0.263	-0.400	-0.498	0.029	0.336	0.186	0.342	0.728	-0.237	0.281	0.777	-	-
Corante (pulper)	-0.206	0.085	-0.498	0.137	0.102	-0.028	0.359	-0.313	-0.062	-0.257	-0.449	-0.330	-
Corante (água)	-0.056	0.219	0.058	-0.081	0.000	-0.008	0.018	-0.089	0.057	-0.245	-0.126	-0.094	-0.094
Corante (amido)	-0.149	-0.017	0.235	0.099	0.175	-0.014	0.426	-0.220	-0.214	-0.364	-0.312	-0.234	-0.234
Basoplast	0.071	-0.056	-0.129	-0.264	-0.117	-0.024	-0.147	0.087	-0.169	0.011	0.408	0.001	-0.355
Cola AKD	-0.156	-0.025	0.252	0.104	0.173	-0.019	0.415	-0.238	-0.240	-0.453	-0.337	-0.253	-0.355
Aquamat	-0.110	-0.150	0.202	0.136	0.177	-0.004	0.466	-0.176	-0.195	-0.047	-0.240	-0.180	-0.180
Softex	0.119	0.072	-0.062	-0.081	-0.161	-0.112	-0.368	-0.176	0.272	0.244	-0.194	-0.081	-0.081
Anti-espumas	-0.097	0.234	0.292	0.031	0.053	-0.072	0.138	0.154	-0.090	-0.077	-0.097	-0.261	-0.261
Enzima	0.021	0.171	0.183	-0.108	-0.116	-0.121	-0.262	0.093	-0.014	0.189	-0.188	-0.275	-0.275
SQC ^a	0.531	1.361	1.713	0.730	1.308	0.529	2.336	3.597	1.686	1.602	3.930	3.893	4.182

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

D.2. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS SST(EP), CQO(EP), SST(SP) E CQO(SP), OS PARÂMETROS T.PROD.A, T.PAR.A, T.LAV.A, E ALGUMAS PASTAS E ADITIVOS, DE UMA AMOSTRA COM 163 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.14: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros SST(EP), CQO(EP), SST(SP) e CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos.

	SB	PP	HB	Apara	Hidrocarb	Corante (água)	Corante (amido)	Basoplast	Cola AKD	Aquamat	Softex	Anti-espumas	Enzima
t.prod.A	-0.222	0.147	0.112	-0.022	-0.069	-0.056	-0.149	0.071	-0.156	-0.110	0.119	-0.097	0.021
t.par.A	0.250	0.084	-0.221	-0.247	0.200	0.219	-0.017	-0.056	-0.025	-0.150	0.072	0.234	0.171
t.lav.A	0.316	0.021	-0.268	-0.003	0.307	0.058	0.235	-0.129	0.252	0.202	-0.062	0.292	0.183
SST(EP)	-0.027	-0.131	0.074	0.142	0.301	-0.081	0.099	-0.264	0.104	0.136	-0.081	0.031	-0.108
CQO(EP)	-0.312	-0.056	0.288	0.115	-0.069	0.000	0.175	-0.117	0.173	0.177	-0.161	0.053	-0.116
SST(SP)	-0.171	-0.081	0.184	0.087	-0.032	-0.008	-0.014	-0.024	-0.019	-0.004	-0.112	-0.072	-0.121
CQO(SP)	-0.319	-0.229	0.359	0.304	-0.155	0.018	0.426	-0.147	0.415	0.466	-0.368	0.138	-0.262
T.carga	-0.922	0.169	0.679	0.177	-0.209	-0.089	-0.220	0.087	-0.238	-0.170	-0.176	0.154	0.093
Carga	0.319	-0.221	-0.134	-0.062	0.667	-0.057	-0.214	-0.169	-0.240	-0.195	0.272	-0.090	-0.014
Cola	-0.425	0.013	0.239	0.598	0.033	-0.245	-0.364	0.011	-0.453	-0.047	0.244	-0.077	0.189
Branq. (SP)	-0.817	0.077	0.657	0.114	-0.296	-0.126	-0.312	0.408	-0.337	-0.240	-0.194	-0.037	-0.188
Branq. (pulper)	-0.762	-0.319	0.840	0.171	-0.222	-0.094	-0.234	0.001	-0.253	-0.180	-0.081	-0.261	-0.275
Corante (pulper)	0.262	-0.229	-0.143	0.232	0.098	0.411	0.947	-0.355	0.899	0.845	-0.489	0.400	-0.249
SB	-	-0.068	-0.797	-0.242	0.166	0.049	0.189	-0.136	0.212	0.135	0.315	-0.168	0.053
PP	-0.068	-	-0.511	-0.214	0.034	-0.016	-0.228	0.513	-0.232	-0.198	0.077	0.213	0.407
HB	-0.797	-0.511	-	0.128	-0.153	0.054	-0.057	-0.181	-0.078	-0.124	-0.297	0.030	-0.287
Apara	-0.242	-0.214	0.128	-	-0.075	-0.402	0.133	-0.064	0.144	0.572	-0.145	-0.049	-0.055
Hidrocarb	0.166	0.034	-0.153	-0.075	-	-0.016	-0.040	-0.147	-0.043	-0.031	0.087	0.036	0.118
Corante (água)	0.049	-0.016	0.054	-0.402	-0.016	-	0.396	-0.154	0.283	-0.013	-0.230	0.156	-0.126
Corante (amido)	0.189	-0.228	-0.057	0.133	-0.040	0.396	-	-0.323	0.947	0.840	-0.571	0.387	-0.346
Basoplast	-0.136	0.513	-0.181	-0.064	-0.147	-0.154	-0.323	-	-0.354	-0.224	-0.147	-0.193	0.027
Cola AKD	0.212	-0.232	-0.078	0.144	-0.043	0.283	0.947	-0.354	-	0.828	-0.617	0.418	-0.303
Aquamat	0.135	-0.198	-0.124	0.572	-0.031	-0.013	0.840	-0.224	0.828	-	-0.440	0.298	-0.271
Softex	0.315	0.077	-0.297	-0.145	0.087	-0.230	-0.571	-0.147	-0.617	-0.440	-	-0.308	0.453
Anti-espumas	-0.168	0.213	0.030	-0.049	0.036	0.156	0.387	-0.193	0.418	0.298	-0.308	-	0.169
Enzima	0.053	0.407	-0.287	-0.055	0.118	-0.126	-0.346	0.027	-0.303	-0.271	0.453	0.169	-
SQC ^a	3.867	1.284	3.247	1.368	1.003	0.848	4.143	1.162	4.168	3.415	2.149	1.120	1.192

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

D.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE O PSEUDO-PARÂMETROS CQO(SP), OS PARÂMETROS T.PROD.A, T.PAR.A, T.LAV.A, E ALGUMAS PASTAS E ADITIVOS, DE UMA AMOSTRA COM 178 OBSERVAÇÕES.

D.3 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o pseudo-parâmetros CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos, de uma amostra com 178 observações.

D.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE O PSEUDO-PARÂMETROS CQO(SP), OS PARÂMETROS T.PROD.A, T.PAR.A, T.LAV.A, E ALGUMAS PASTAS E ADITIVOS, DE UMA AMOSTRA COM 178 OBSERVAÇÕES.

Tabela D.15: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo o pseudo-parâmetro CQO(SP), os parâmetros t.prod.A, t.par.A, t.lav.A, e algumas pastas e aditivos.

	CQO (SP)	Carga	Branq. (<i>pulper</i>)	Corante (<i>pulper</i>)	SB	HB	Apara	Corante (amido)	Cola AKD	Aquamat	Softex
CQO(SP)	-	-0.268	0.422	0.207	-0.390	0.429	0.215	0.301	0.289	0.344	-0.312
Carga	-0.268	-	-0.267	0.041	0.343	-0.152	-0.011	-0.158	-0.188	-0.133	0.229
Branq. (<i>pulper</i>)	0.422	-0.267	-	-0.314	-0.764	0.840	0.264	-0.189	-0.211	-0.123	-0.159
Corante (<i>pulper</i>)	0.207	0.041	-0.314	-	0.250	-0.114	-0.012	0.915	0.844	0.745	-0.385
SB	-0.390	0.343	-0.764	0.250	-	-0.804	-0.330	0.156	0.183	0.091	0.387
HB	0.429	-0.152	0.840	-0.114	-0.804	-	0.207	-0.005	-0.030	-0.084	-0.366
Apara	0.215	-0.011	0.264	-0.012	-0.330	0.207	-	-0.138	-0.117	0.440	-0.057
Corante (amido)	0.301	-0.158	-0.189	0.915	0.156	-0.005	-0.138	-	0.919	0.741	-0.496
Cola AKD	0.289	-0.188	-0.211	0.844	0.183	-0.030	-0.117	0.919	-	0.724	-0.553
Aquamat	0.344	-0.133	-0.123	0.745	0.091	-0.084	0.440	0.741	0.724	-	-0.322
Softex	-0.312	0.229	-0.159	-0.385	0.387	-0.366	-0.057	-0.496	-0.553	-0.322	-
SQC ^a	1.065	0.416	1.828	2.471	1.886	1.757	0.498	2.671	2.598	2.093	1.265

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Apêndice E

Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas relativos aos papéis brancos

E.1 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 37 observações.

E.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.1: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações (Continuação na página seguinte).

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	T(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	T(SP)	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)
SST(EP)	-	0.746	0.149	-0.011	0.027	-0.085	0.146	0.206	0.271	0.128	-0.139	0.007	0.203	0.141	0.158
CQO(EP)	0.746	-	0.424	0.037	0.015	-0.192	0.174	0.565	0.175	0.323	-0.298	-0.085	0.393	0.468	0.228
CBO ₅ (EP)	0.149	0.424	-	0.188	-0.254	0.077	-0.001	0.447	0.289	0.319	-0.432	0.109	0.328	0.327	0.240
Cond(EP)	-0.011	0.037	0.188	-	-0.478	0.178	-0.012	0.271	-0.074	0.794	-0.085	0.104	0.136	0.082	0.238
pH(EP)	0.027	0.015	-0.254	-0.478	-	-0.621	0.175	0.074	-0.314	-0.145	0.641	-0.514	0.013	0.087	0.135
T(EP)	-0.085	-0.192	0.077	0.178	-0.621	-	0.119	-0.116	0.189	-0.023	-0.528	0.939	0.034	-0.119	0.010
SST(SP)	0.146	0.174	-0.001	-0.012	0.175	0.119	-	0.380	0.106	0.149	-0.117	0.158	0.410	0.405	0.616
CQO(SP)	0.206	0.565	0.447	0.271	0.074	-0.116	0.380	-	0.225	-0.084	-0.245	-0.007	0.716	0.873	0.701
CBO ₅ (SP)	0.271	0.175	0.289	-0.074	-0.314	0.189	0.106	0.225	-	-0.084	-0.438	0.192	0.296	0.248	0.308
Cond(SP)	0.128	0.323	0.319	0.794	-0.145	-0.023	0.149	0.541	-0.084	-	-0.144	0.056	0.334	0.370	0.474
pH(SP)	-0.139	-0.298	-0.432	-0.085	0.641	-0.528	-0.117	-0.245	-0.335	-0.144	-	-0.527	-0.315	-0.335	-0.128
T(SP)	0.007	-0.085	0.109	0.104	-0.514	0.939	0.158	-0.007	0.192	0.056	-0.527	-	0.102	-0.035	0.110
SST(ES)	0.203	0.393	0.328	0.136	0.013	0.034	0.410	0.716	0.296	0.334	-0.315	0.102	-	0.767	0.726
CQO(ES)	0.141	0.468	0.327	0.082	0.087	-0.119	0.405	0.873	0.248	0.370	-0.335	-0.035	0.767	-	0.726
CBO ₅ (ES)	0.158	0.228	0.240	0.238	0.135	0.010	0.616	0.701	0.308	0.474	-0.128	0.110	0.726	0.726	-
Cond(ES)	0.116	0.206	0.405	0.778	-0.266	0.204	0.189	0.448	-0.027	0.902	-0.180	0.266	0.303	0.277	0.543
pH(ES)	0.040	-0.060	-0.440	-0.176	0.451	-0.499	-0.123	-0.242	-0.288	-0.228	0.584	-0.532	-0.578	-0.301	-0.411
T(ES)	-0.027	-0.133	0.015	0.166	-0.545	0.898	0.179	-0.145	0.098	0.033	-0.456	0.895	-0.010	-0.229	-0.011
SST(SS)	-0.107	0.113	0.235	0.079	-0.080	0.165	0.199	0.405	0.081	0.212	-0.268	0.178	0.502	0.464	0.349
CQO(SS)	-0.090	0.201	0.042	-0.046	0.125	-0.245	0.175	0.474	0.093	0.131	-0.128	-0.207	0.449	0.658	0.266
CBO ₅ (SS)	0.051	0.322	0.094	-0.040	0.393	-0.247	0.458	0.669	0.105	0.254	-0.072	-0.157	0.605	0.774	0.615
Cond(SS)	0.205	0.269	0.363	0.764	-0.280	0.221	0.224	0.414	-0.036	0.864	-0.180	0.260	0.222	0.234	0.496
pH(SS)	0.134	-0.082	-0.159	0.024	0.171	-0.166	-0.122	-0.303	0.025	-0.098	0.408	-0.233	-0.517	-0.461	-0.296
T(SS)	-0.019	-0.124	0.047	0.134	-0.555	0.921	0.150	-0.150	0.096	0.016	-0.480	0.947	0.027	-0.171	0.031
SST(SC)	-0.007	0.144	0.078	0.129	-0.209	0.129	0.088	0.220	-0.141	0.222	-0.412	0.196	0.313	0.277	0.116
CQO(SC)	-0.083	0.188	0.039	0.018	0.099	-0.319	0.237	0.455	-0.094	0.205	-0.166	-0.279	0.439	0.653	0.289
CBO ₅ (SC)	0.018	0.235	0.134	0.005	0.453	-0.471	0.250	0.483	-0.077	0.284	0.180	-0.370	0.496	0.592	0.526
Cond(SC)	-0.154	-0.094	0.137	0.264	0.054	-0.082	-0.380	-0.047	-0.317	0.311	0.132	-0.052	-0.152	-0.239	-0.082
pH(SC)	0.026	-0.109	0.016	0.184	-0.003	0.182	-0.075	-0.113	0.071	0.061	0.245	0.184	-0.265	-0.425	-0.052
T(SC)	0.025	-0.027	0.032	0.071	-0.507	0.809	0.226	0.016	0.193	0.030	-0.540	0.892	0.182	0.007	0.158
SQC ^a	0.977	2.229	1.793	2.508	3.217	4.914	1.802	4.873	1.177	3.717	3.487	4.902	4.653	5.582	4.260

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.2: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	Cond(ES)	pH(ES)	T(ES)	SST(SS)	CQO(SS)	GBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	T(SS)	SST(SC)	CQO(SC)	GBO ₅ (SC)	Cond(SC)	pH(SC)	T(SC)
SST(EP)	0.116	0.040	-0.027	-0.107	-0.090	0.051	0.205	0.134	-0.019	-0.007	-0.083	0.018	-0.154	0.026	0.025
CQO(EP)	0.206	-0.060	-0.133	0.113	0.201	0.322	0.269	-0.082	-0.124	0.144	0.188	0.235	-0.094	-0.109	-0.027
GBO ₅ (EP)	0.405	-0.440	0.015	0.235	0.042	0.094	0.363	-0.159	0.047	0.078	0.039	0.134	0.137	0.016	0.032
Cond(EP)	0.778	-0.176	0.166	0.079	-0.046	-0.040	0.764	0.024	0.134	0.129	0.018	0.005	0.264	0.184	0.071
pH(EP)	-0.266	0.451	-0.545	-0.080	0.125	0.393	-0.280	0.171	-0.555	-0.209	0.099	0.453	0.054	-0.003	-0.507
T(EP)	0.204	-0.499	0.898	0.165	-0.245	-0.247	0.221	-0.166	0.921	0.129	-0.319	-0.471	-0.082	0.182	0.809
SST(SP)	0.189	-0.123	0.179	0.199	0.175	0.458	0.224	-0.122	0.150	0.088	0.237	0.250	-0.380	-0.075	0.226
CQO(SP)	0.448	-0.242	-0.145	0.405	0.474	0.669	0.414	-0.303	-0.150	0.220	0.455	0.483	-0.047	-0.113	0.016
GBO ₅ (SP)	-0.027	-0.288	0.098	0.081	0.093	0.105	-0.036	0.025	0.096	-0.141	-0.094	-0.077	-0.317	0.071	0.193
Cond(SP)	0.902	-0.228	0.033	0.212	0.131	0.254	0.864	-0.098	0.016	0.222	0.205	0.284	0.311	0.061	0.030
pH(SP)	-0.180	0.584	-0.456	-0.268	-0.128	-0.072	-0.180	0.408	-0.480	-0.412	-0.166	0.180	0.132	0.245	-0.540
T(SP)	0.266	-0.532	0.895	0.178	-0.207	-0.157	0.260	-0.233	0.947	0.196	-0.279	-0.370	-0.052	0.184	0.892
SST(ES)	0.303	-0.578	-0.010	0.502	0.449	0.605	0.222	-0.517	0.027	0.313	0.439	0.496	-0.152	-0.265	0.182
CQO(ES)	0.277	-0.301	-0.229	0.464	0.658	0.774	0.234	-0.461	-0.171	0.277	0.653	0.592	-0.239	-0.425	0.007
GBO ₅ (ES)	0.543	-0.411	-0.011	0.349	0.266	0.615	0.496	-0.296	0.031	0.116	0.289	0.526	-0.082	-0.052	0.158
Cond(ES)	-	-0.408	0.208	0.250	-0.038	0.127	0.968	-0.145	0.245	0.187	0.034	0.213	0.344	0.186	0.198
pH(ES)	0.208	-	-0.410	-0.441	-0.055	-0.023	-0.300	0.646	-0.501	-0.443	-0.106	-0.148	-0.053	0.208	-0.534
T(ES)	0.250	-0.441	0.135	0.135	0.590	-0.287	0.239	-0.129	0.930	0.120	-0.435	-0.531	-0.087	0.312	0.812
SST(SS)	-0.038	-0.055	-0.380	-	0.590	0.547	0.197	-0.572	0.149	0.156	0.267	0.265	-0.223	-0.136	0.177
CQO(SS)	0.127	-0.023	-0.287	0.547	-	0.745	-0.102	-0.371	-0.276	0.135	0.680	0.493	-0.471	-0.438	-0.151
GBO ₅ (SS)	0.968	-0.300	0.239	0.197	0.745	-	0.099	-0.302	-0.219	0.032	0.523	0.674	-0.284	-0.196	-0.048
Cond(SS)	-0.145	0.646	-0.129	-0.572	-0.371	0.099	-	-0.014	0.250	-0.418	-0.106	0.151	0.329	0.236	0.178
pH(SS)	0.245	-0.501	0.930	0.149	-0.276	-0.302	0.250	-	-0.219	-0.418	-0.333	-0.276	0.143	0.513	-0.320
T(SS)	0.187	-0.443	0.120	0.156	0.135	-0.219	0.156	-0.219	-	0.162	-0.349	-0.429	-0.089	0.235	0.915
SST(SC)	0.034	-0.106	-0.435	0.267	0.680	0.523	-0.016	-0.418	0.162	-	0.592	0.298	0.254	-0.532	0.294
CQO(SC)	0.213	-0.148	-0.531	0.265	0.493	0.674	0.151	-0.333	-0.429	0.592	0.646	0.646	-0.078	-0.690	-0.131
GBO ₅ (SC)	0.344	-0.053	-0.087	-0.223	-0.471	-0.284	0.329	0.143	-0.089	0.254	-	-	0.117	-0.329	-0.247
Cond(SC)	0.186	0.208	0.312	-0.136	-0.438	-0.196	0.236	0.513	0.235	-0.532	-0.078	0.117	-	0.128	-0.053
pH(SC)	0.198	-0.534	0.812	0.177	-0.151	-0.048	0.178	-0.320	0.915	0.294	-0.690	-0.329	0.128	-	0.093
T(SC)	4.138	3.959	4.919	2.642	3.609	4.391	3.827	2.818	5.071	2.011	3.787	4.013	1.302	2.146	4.341

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES.

A fim de facilitar a análise das Tabelas E.1 e E.2, os valores dos coeficientes de correlação linear apresentam-se, de novo, nas Tabelas E.3 a E.14, organizados por ponto de recolha de amostras de água (Tabelas E.3. a E.6) e por parâmetro (Tabelas E.7 a E.12). Os valores dos coeficientes de correlação estão identificados a diferentes cores consoante o grau de correlação. Estando a vermelho os valores absolutos superiores a 0.90, a laranja os valores absolutos compreendidos entre 0.70 e 0.89, e a amarela os valores absolutos que variam entre 0.40 e 0.69.

Tabela E.3: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	T(EP)
SST(SP)	0.146	0.174	-0.001	-0.012	0.175	0.119
CQO(SP)	0.206	0.565	0.447	0.271	0.074	-0.116
CBO ₅ (SP)	0.271	0.175	0.289	-0.074	-0.314	0.189
Cond(SP)	0.128	0.323	0.319	0.794	-0.145	-0.023
pH(SP)	-0.139	-0.298	-0.432	-0.085	0.641	-0.528
T(SP)	0.007	-0.085	0.109	0.104	-0.514	0.939
SQC *	0.173	0.581	0.584	0.727	0.831	1.225

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela E.4: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	T(SP)
SST(ES)	0.410	0.716	0.296	0.334	-0.315	0.102
CQO(ES)	0.405	0.873	0.248	0.370	-0.335	-0.035
CBO ₅ (ES)	0.616	0.701	0.308	0.474	-0.128	0.110
Cond(ES)	0.189	0.448	-0.027	0.902	-0.180	0.266
pH(ES)	-0.123	-0.242	-0.288	-0.228	0.584	-0.532
T(ES)	0.179	-0.145	0.098	0.033	-0.456	0.895
SQC *	0.794	2.046	0.338	1.341	0.809	1.178

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.5: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)	Cond(ES)	pH(ES)	T(ES)
SST(SS)	0.502	0.464	0.349	0.250	-0.441	0.135
CQO(SS)	0.449	0.658	0.266	-0.038	-0.055	-0.380
CBO ₅ (SS)	0.605	0.774	0.615	0.127	-0.023	-0.287
Cond(SS)	0.222	0.234	0.496	0.968	-0.300	0.239
pH(SS)	-0.517	-0.461	-0.296	-0.145	0.646	-0.129
T(SS)	0.027	-0.171	0.031	0.245	-0.501	0.930
SQC *	1.137	1.543	0.906	1.098	0.956	1.184

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela E.6: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	T(SS)
SST(SC)	0.156	0.135	0.032	0.156	-0.418	0.162
CQO(SC)	0.267	0.680	0.523	-0.016	-0.333	-0.349
CBO ₅ (SC)	0.265	0.493	0.674	0.151	-0.276	-0.429
Cond(SC)	-0.223	-0.471	-0.284	0.329	0.143	-0.089
pH(SC)	-0.136	-0.438	-0.196	0.236	0.513	0.235
T(SC)	0.177	-0.151	-0.048	0.178	-0.320	0.915
SQC *	0.265	1.159	0.851	0.243	0.747	1.232

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela E.7: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	SST(EP)	SST(SP)	SST(ES)	SST(SS)	SST(SC)
SST(EP)	-	-	-	-	-
SST(SP)	0.146	-	-	-	-
SST(ES)	0.203	0.410	-	-	-
SST(SS)	-0.107	0.199	0.502	-	-
SST(SC)	-0.007	0.088	0.313	0.156	-

Tabela E.8: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	CQO(EP)	CQO(SP)	CQO(ES)	CQO(SS)	CQO(SC)
CQO(EP)	-	-	-	-	-
CQO(SP)	0.565	-	-	-	-
CQO(ES)	0.468	0.873	-	-	-
CQO(SS)	0.201	0.474	0.658	-	-
CQO(SC)	0.188	0.455	0.653	0.680	-

E.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.9: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO₅ relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	CBO ₅ (EP)	CBO ₅ (SP)	CBO ₅ (ES)	CBO ₅ (SS)	CBO ₅ (SC)
CBO ₅ (EP)	-	-	-	-	-
CBO ₅ (SP)	0.289	-	-	-	-
CBO ₅ (ES)	0.240	0.308	-	-	-
CBO ₅ (SS)	0.094	0.105	0.615	-	-
CBO ₅ (SC)	0.134	-0.077	0.526	0.674	-

Tabela E.10: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	Cond(EP)	Cond(SP)	Cond(ES)	Cond(SS)	Cond(SC)
Cond(EP)	-	-	-	-	-
Cond(SP)	0.794	-	-	-	-
Cond(ES)	0.778	0.902	-	-	-
Cond(SS)	0.764	0.864	0.968	-	-
Cond(SC)	0.264	0.311	0.344	0.329	-

Tabela E.11: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	pH(EP)	pH(SP)	pH(ES)	pH(SS)	pH(SC)
pH(EP)	-	-	-	-	-
pH(SP)	0.641	-	-	-	-
pH(ES)	0.451	0.584	-	-	-
pH(SS)	0.171	0.408	0.646	-	-
pH(SC)	-0.003	0.245	0.208	0.513	-

Tabela E.12: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros T relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 37 observações.

	T(EP)	T(SP)	T(ES)	T(SS)	T(SC)
T(EP)	-	-	-	-	-
T(SP)	0.939	-	-	-	-
T(ES)	0.898	0.895	-	-	-
T(SS)	0.921	0.947	0.930	-	-
T(SC)	0.809	0.892	0.812	0.915	-

E.2 ACP de uma amostra com 37 observações que inclui os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH relativos aos papéis brancos

Na Tabela E.13 encontram-se os valores dos *loadings* dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH para os CP's que atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1.

Tabela E.13: Valores dos *loadings* dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH para cada CP retido. A negrito indicam-se os pseudo-parâmetros mais relevantes na análise.

Pseudo-parâmetro	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7
SST(EP)	-0.068	0.062	0.069	-0.387	-0.452	0.011	-0.140
CQO(EP)	-0.180	0.030	0.057	-0.291	-0.475	0.103	0.125
CBO ₅ (EP)	-0.162	0.174	-0.126	-0.149	-0.116	-0.138	0.468
Cond(EP)	-0.113	0.369	0.079	0.144	0.099	0.337	-0.093
pH(EP)	0.022	-0.256	0.424	0.036	-0.061	-0.305	0.094
SST(SP)	-0.168	-0.078	0.128	-0.162	0.156	-0.140	-0.598
CQO(SP)	-0.308	0.008	0.129	-0.105	-0.051	0.024	0.132
CBO ₅ (SP)	-0.081	0.007	-0.201	-0.430	0.079	-0.066	0.031
Cond (SP)	-0.216	0.307	0.184	0.125	-0.024	0.194	-0.011
pH (SP)	0.154	-0.089	0.436	0.130	0.085	-0.083	0.054
SST(ES)	-0.303	-0.061	-0.040	-0.080	0.046	-0.217	-0.007
CQO ES)	-0.324	-0.132	0.037	-0.056	-0.030	0.047	0.040
CBO₅(ES)	-0.282	0.032	0.159	-0.106	0.186	-0.284	-0.212
Cond(ES)	-0.201	0.375	0.121	0.092	0.085	0.014	-0.042
pH(ES)	0.193	-0.125	0.358	-0.053	-0.135	0.364	-0.003
SST(SS)	-0.216	-0.070	-0.107	0.035	0.338	0.092	0.265
CQO(SS)	-0.213	-0.273	0.010	0.048	0.119	0.420	0.179
CBO ₅ (SS)	-0.259	-0.219	0.210	-0.058	0.136	0.084	0.108
Cond(SS)	-0.179	0.387	0.148	0.039	0.032	0.065	-0.103
pH(SS)	0.200	0.100	0.288	-0.178	-0.126	0.152	-0.044
SST(SC)	-0.153	0.005	-0.222	0.337	-0.316	-0.089	-0.245
CQO(SC)	-0.220	-0.218	-0.005	0.273	-0.204	0.204	-0.103
CBO ₅ (SC)	-0.223	-0.157	0.236	0.191	-0.099	-0.197	0.115
Cond(SC)	0.039	0.247	0.106	0.330	-0.226	-0.344	0.253
pH(SC)	0.127	0.239	0.213	-0.249	0.271	-0.078	0.163

Da análise dos dados da Tabela E.13, decidiu-se avaliar as representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2, 4 e 7. Por conseguinte, calculou-se a DSC de cada *score* à origem do referencial, e foram identificadas as 4 observações (número que corresponde a 10% do total de observações da amostra) com maior DSC em cada gráfico. As representações gráficas dos *scores* para os CP's retidos estão ilustradas na Figura E.1, e na Tabela E.14 estão apresentados o número de vezes que cada observação foi considerada desviante nos gráficos da Figura E.1.

E.2. ACP DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES QUE INCLUI OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH RELATIVOS AOS PAPÉIS BRANCOS

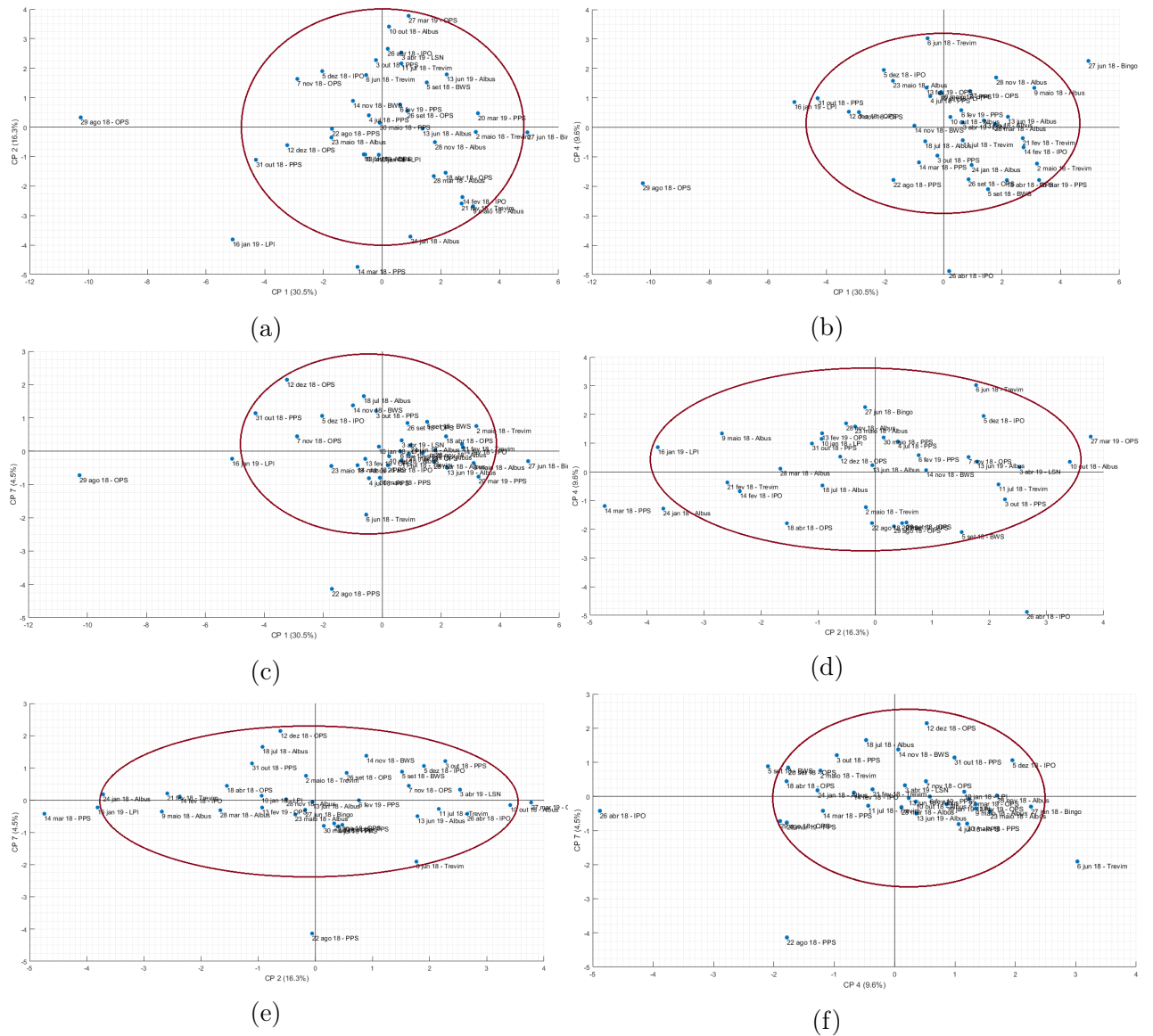


Figura E.1: Representações gráficas dos *scores* para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 4, (c) 1 e 7, (d) 2 e 4, (e) 2 e 7, e (f) 4 e 7.

Perante o exposto na Tabela E.14, definiram-se como *outliers* as observações seguintes: 14 de março de 2018, 26 de abril de 2018, 27 de junho de 2018, 29 de agosto de 2018 e 16 de janeiro de 2019.

E.2. ACP DE UMA AMOSTRA COM 37 OBSERVAÇÕES QUE INCLUI OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH RELATIVOS AOS PAPÉIS BRANCOS

Tabela E.14: Número de vezes que cada observação da amostra foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2, 4 e 7. A negrito indicam-se as observações consideradas *outliers* da amostra.

Observação	Nº de vezes que a observação é desviante	Observação	Nº de vezes que a observação é desviante
10-01-2018	0	29-08-2018	4
24-01-2018	1	5-09-2018	0
14-02-2018	0	26-09-2018	0
21-02-2018	0	3-10-2018	0
14-03-2018	4	10-10-2018	0
28-03-2018	0	31-10-2018	1
18-04-2018	0	7-11-2018	0
26-04-2018	4	14-11-2018	0
2-05-2018	0	28-11-2018	0
9-05-2018	0	5-12-2018	0
23-05-2018	0	12-12-2018	0
30-05-2018	0	16-01-2019	5
6-06-2018	1	6-02-2019	0
13-06-2018	0	13-02-2019	0
27-06-2018	4	20-03-2019	0
4-07-2018	0	27-03-2019	3
11-07-2018	0	3-04-2019	0
18-07-2018	2	13-06-2019	0
22-08-2018	3		

E.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 32 OBSERVAÇÕES.

E.3 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas, de uma amostra com 32 observações.

E.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 32 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.15: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações (Continuação na página seguinte).

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	T(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	T(SP)	SST(ES)	CQO(ES)
SST(EP)	-	0.503	-0.075	-0.062	0.353	-0.138	0.056	-0.070	-0.005	0.110	0.064	-0.032	-0.033	-0.134
CQO(EP)	0.503	-	0.424	0.089	-0.052	-0.132	-0.055	0.596	-0.116	0.311	-0.241	-0.065	-0.241	0.436
CBO ₅ (EP)	-0.075	0.424	-	0.083	-0.166	0.047	-0.069	0.470	0.125	0.228	-0.181	0.019	-0.119	0.356
Cond(EP)	-0.062	0.089	0.083	-	-0.393	0.108	0.065	0.445	-0.303	0.860	-0.035	0.250	0.210	0.202
pH(EP)	0.353	-0.052	-0.166	-0.393	-	-0.636	-0.100	-0.114	-0.074	-0.234	0.074	-0.092	-0.112	0.692
T(EP)	-0.138	-0.132	0.047	-0.393	-0.636	-	0.321	-0.115	0.217	0.008	-0.337	0.201	0.102	0.198
SST(SP)	0.056	-0.055	-0.069	0.108	-0.100	0.321	-	0.028	-0.092	-0.003	-0.181	-0.019	0.171	0.198
CQO(SP)	-0.070	0.596	0.470	0.445	-0.114	-0.115	0.028	-	-0.112	0.464	-0.042	-0.174	0.421	0.470
CBO ₅ (SP)	-0.005	-0.116	0.125	-0.303	-0.074	0.217	0.074	-0.112	-	-0.112	-0.181	0.201	-0.112	0.102
Cond(SP)	0.110	0.311	0.228	0.860	-0.234	0.008	-0.003	0.464	-0.112	-	-0.080	0.019	-0.337	0.210
pH(SP)	0.064	-0.241	-0.414	-0.035	0.772	-0.642	-0.092	-0.042	-0.181	-0.337	-	-0.641	-0.080	-0.119
T(SP)	-0.032	-0.065	0.040	0.015	-0.571	0.951	0.250	-0.174	0.201	-0.181	-0.641	-	0.019	-0.155
SST(ES)	-0.033	0.199	0.286	0.221	-0.216	0.158	0.154	0.421	0.102	0.171	-0.165	0.097	-	0.518
CQO(ES)	-0.134	0.436	0.356	0.202	-0.172	-0.062	0.059	0.692	-0.127	0.210	-0.119	-0.144	0.097	-
CBO ₅ (ES)	-0.104	-0.142	0.096	0.385	-0.037	0.145	0.482	0.135	0.151	0.325	0.116	0.043	0.470	0.274
Cond(ES)	-0.047	0.127	0.289	0.815	-0.321	0.231	0.099	0.349	-0.267	0.914	-0.190	0.208	0.198	0.175
pH(ES)	0.043	-0.093	-0.376	-0.067	0.538	-0.521	-0.073	-0.022	-0.203	-0.100	0.644	-0.498	-0.207	0.146
T(ES)	-0.011	-0.063	-0.011	0.109	-0.574	0.888	0.358	-0.142	0.122	0.077	-0.584	0.900	-0.241	-0.207
SST(SS)	-0.151	0.106	0.205	0.071	-0.209	0.242	0.077	0.291	-0.022	0.107	-0.236	0.197	0.442	0.402
CQO(SS)	-0.160	0.148	0.009	-0.007	-0.033	-0.128	-0.045	0.345	-0.088	-0.002	0.022	-0.140	0.279	0.619
CBO ₅ (SS)	-0.061	0.179	0.140	0.185	0.019	-0.034	0.137	0.486	0.057	0.133	0.069	-0.069	0.353	0.622
Cond(SS)	-0.028	0.146	0.237	0.806	-0.337	0.250	0.157	0.328	-0.271	0.882	-0.192	0.205	0.092	0.146
pH(SS)	0.208	-0.032	-0.119	0.038	0.389	-0.296	0.053	-0.058	0.215	0.045	0.393	-0.315	-0.429	-0.314
T(SS)	-0.066	-0.083	0.010	0.068	-0.602	0.919	0.309	-0.171	0.134	0.039	-0.611	0.963	0.142	-0.137
SST(SC)	0.109	0.214	0.067	0.162	-0.447	0.147	-0.036	0.043	-0.212	0.166	-0.476	0.169	0.224	0.146
CQO(SC)	-0.097	0.183	0.049	0.117	-0.126	-0.299	0.047	0.308	-0.265	0.137	-0.062	-0.313	0.261	0.611
CBO ₅ (SC)	0.091	0.171	0.177	0.144	0.134	-0.373	-0.114	0.304	-0.043	0.167	0.192	-0.390	0.383	0.592
Cond(SC)	0.029	0.134	0.264	0.357	-0.063	-0.202	-0.440	0.134	-0.105	0.460	-0.083	-0.177	-0.034	-0.138
pH(SC)	0.030	-0.097	-0.037	0.104	0.161	0.179	0.031	0.050	0.177	0.073	0.165	0.188	-0.161	-0.419
T(SC)	-0.032	-0.022	-0.019	0.028	-0.613	0.800	0.300	-0.130	0.198	0.011	-0.610	0.882	0.182	-0.110
SQC ^a	0.598	1.499	1.372	3.033	3.830	5.129	1.059	2.694	0.902	3.423	3.849	5.169	2.397	3.484

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 32 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.16: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os 30 pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações.

	CBO ₅ (ES)	Cond (ES)	pH(ES)	T(ES)	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond (SS)	pH(SS)	T(SS)	SST(SC)	CQO(SC)	CBO ₅ (SC)	Cond (SC)	pH(SC)	T(SC)
SST(EP)	-0.104	-0.047	0.043	-0.011	-0.151	-0.160	-0.061	-0.028	0.208	-0.066	0.109	-0.097	0.091	0.029	0.030	-0.032
CQO(EP)	-0.142	0.127	-0.093	-0.063	0.106	0.148	0.179	0.146	-0.032	-0.083	0.214	0.183	0.171	0.134	-0.097	-0.022
CBO ₅ (EP)	0.096	0.289	-0.376	-0.011	0.205	0.009	0.140	0.237	-0.119	0.010	0.067	0.049	0.177	0.264	-0.037	-0.019
Cond(EP)	0.385	0.815	-0.067	0.109	0.071	-0.007	0.185	0.806	0.038	0.068	0.162	0.117	0.144	0.357	0.104	0.028
pH(EP)	-0.037	-0.321	0.538	-0.574	-0.209	-0.033	0.019	-0.337	0.389	-0.602	-0.447	-0.126	0.134	-0.063	0.161	-0.613
T(EP)	0.145	0.231	-0.521	0.888	0.242	-0.128	-0.034	0.250	-0.296	0.919	0.147	-0.299	-0.373	-0.202	0.179	0.800
SST(SP)	0.482	0.099	-0.073	0.358	0.077	-0.045	0.137	0.157	0.053	0.309	-0.036	0.047	-0.114	-0.440	0.031	0.300
CQO(SP)	0.155	0.349	-0.022	-0.142	0.291	0.345	0.486	0.328	-0.058	-0.171	0.043	0.308	0.304	0.134	0.050	-0.130
CBO ₅ (SP)	0.151	-0.267	-0.203	0.122	-0.022	-0.088	0.057	-0.271	0.215	0.134	-0.212	-0.265	-0.043	-0.105	0.177	0.198
Cond(SP)	0.325	0.914	-0.100	0.077	0.107	-0.002	0.133	0.882	0.045	0.039	0.166	0.137	0.167	0.460	0.073	0.011
pH(SP)	0.116	-0.190	0.644	-0.584	-0.236	0.022	0.069	-0.192	0.393	-0.611	-0.476	-0.062	0.192	-0.083	0.165	-0.610
T(SP)	0.043	0.208	-0.498	0.900	0.197	-0.140	-0.069	0.205	-0.315	0.963	0.169	-0.313	-0.390	-0.177	0.188	0.882
SST(ES)	0.470	0.198	-0.634	0.103	0.442	0.279	0.353	0.092	-0.429	0.142	0.224	0.261	0.383	-0.034	-0.161	0.182
CQO(ES)	0.274	0.175	-0.207	-0.241	0.402	0.619	0.622	0.146	-0.314	-0.137	0.146	0.611	0.592	-0.138	-0.419	-0.110
CBO ₅ (ES)	-	0.499	-0.321	0.102	0.182	-0.064	0.333	0.464	-0.035	0.159	-0.164	-0.003	0.324	0.015	0.124	0.142
Cond(ES)	0.499	-	-0.289	0.226	0.190	-0.113	0.113	0.968	-0.068	0.249	0.150	0.028	0.138	0.469	0.130	0.1754
pH(ES)	-0.321	-0.289	-	-0.419	-0.397	0.006	0.046	-0.188	0.663	-0.525	-0.418	-0.064	-0.153	-0.077	0.275	-0.530
T(ES)	0.102	0.226	-0.419	-	0.200	-0.311	-0.151	0.258	-0.237	0.919	0.144	-0.414	-0.527	-0.198	0.304	0.811
SST(SS)	0.182	0.190	-0.397	0.200	-	0.550	0.584	0.158	-0.507	0.217	0.075	0.156	0.148	-0.210	-0.088	0.190
CQO(SS)	-0.064	-0.113	0.006	-0.311	0.550	-	0.718	-0.156	-0.211	-0.161	0.057	0.604	0.381	-0.424	-0.384	-0.109
CBO ₅ (SS)	0.333	0.113	0.046	-0.151	0.584	0.718	-	0.099	-0.066	-0.034	-0.231	0.312	0.461	-0.308	0.040	0.023
Cond(SS)	0.464	0.968	-0.188	0.258	0.158	-0.156	0.099	-	0.057	0.246	0.135	-0.007	0.081	0.447	0.187	0.148
pH(SS)	-0.035	-0.068	0.663	-0.237	-0.507	-0.211	-0.066	0.057	-	-0.349	-0.376	-0.200	-0.112	0.068	0.518	-0.396
T(SS)	0.159	0.249	-0.525	0.919	0.217	-0.161	-0.034	0.246	-0.349	-	0.184	-0.314	-0.387	-0.215	0.203	0.928
SST(SC)	-0.164	0.150	-0.418	0.144	0.075	0.057	-0.231	0.135	-0.376	0.184	-	0.573	0.247	0.271	-0.543	0.277
CQO(SC)	-0.003	0.028	-0.064	-0.414	0.156	0.604	0.312	-0.007	-0.200	-0.314	0.573	-	0.673	-0.001	-0.655	-0.161
CBO ₅ (SC)	0.324	0.138	-0.153	-0.527	0.148	0.381	0.461	0.081	-0.112	-0.387	0.247	0.673	-	0.208	-0.398	-0.220
Cond(SC)	0.015	0.469	-0.077	0.304	-0.210	-0.424	-0.308	0.447	0.068	-0.215	0.271	-0.001	0.208	-	0.077	-0.137
pH(SC)	0.124	0.130	0.275	0.304	-0.088	-0.384	0.040	0.187	0.518	0.203	-0.543	-0.655	-0.398	0.077	-	0.126
T(SC)	0.142	0.175	-0.530	0.811	0.190	-0.109	0.023	0.148	-0.396	0.928	0.277	-0.161	-0.219	-0.136	0.126	-
SQC ^a	1.827	3.868	3.719	5.146	2.115	2.553	2.367	3.655	2.446	5.399	2.045	2.931	2.805	1.728	1.992	4.621

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS 30 PSEUDO-PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, DE UMA AMOSTRA COM 32 OBSERVAÇÕES.

Tabela E.17: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO e do CBO₅ relativos aos papéis brancos, de uma amostra com 32 observações.

SST(EP)	-	0.503	-0.075	0.056	-0.070	-0.005	-0.033	-0.134	-0.104	-0.151	-0.160	-0.061	0.109	0.091
CQO(EP)	0.503	-	0.424	-0.055	0.596	-0.116	0.199	0.436	-0.142	0.106	0.148	-0.061	0.214	0.171
CBO ₅ (EP)	-0.075	0.424	-	-0.069	-0.470	0.125	0.286	0.356	0.096	0.057	0.353	0.146	-0.097	0.091
SST(SP)	0.056	-0.055	-0.069	-	0.028	0.074	0.154	0.059	0.482	0.279	0.619	0.057	-0.097	0.091
CQO(SP)	-0.070	0.596	0.470	0.028	-	-0.112	0.421	0.692	0.155	0.291	0.619	0.075	0.312	0.171
CBO ₅ (SP)	-0.005	-0.116	0.125	0.028	-0.112	-	0.421	0.692	0.155	-0.022	0.402	0.182	0.324	0.171
SST(ES)	-0.033	0.199	0.286	0.154	0.421	0.102	-	0.518	0.470	0.442	0.279	0.619	0.312	0.171
CQO(ES)	-0.134	0.436	0.356	0.059	0.692	-0.127	0.518	-	0.470	0.442	0.279	0.619	0.312	0.171
CBO ₅ (ES)	-0.104	-0.142	0.096	0.482	0.155	0.151	0.470	0.274	0.274	0.182	0.182	0.550	0.312	0.171
SST(SS)	-0.151	0.106	0.205	0.077	0.291	-0.022	0.442	0.402	0.182	-	0.550	0.718	0.312	0.171
CQO(SS)	-0.160	0.148	0.009	-0.045	0.345	-0.088	0.279	0.619	-0.064	0.550	0.718	0.312	0.312	0.171
CBO ₅ (SS)	-0.061	0.179	0.140	0.137	0.486	0.057	0.353	0.622	0.333	0.584	0.718	0.312	0.312	0.171
SST(SC)	0.109	0.214	0.067	-0.036	0.043	-0.212	0.224	0.146	-0.164	0.075	0.057	-0.231	0.573	0.171
CQO(SC)	-0.097	0.183	0.049	0.047	0.308	-0.265	0.261	0.611	-0.003	0.156	0.604	0.312	0.573	0.171
CBO ₅ (SC)	0.091	0.171	0.177	-0.114	0.304	-0.043	0.383	0.592	0.324	0.148	0.381	0.461	0.673	0.171
SQC ^a	0.378	1.226	0.744	0.320	1.903	0.225	1.485	2.854	0.896	1.252	1.972	3.155	0.660	1.921

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.4. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE O CQO(ES), O CBO₅(SS), O CQO(SS), O CQO(SP) E ALGUNS PARÂMETROS PROCESSUAIS, DE UMA AMOSTRA COM 22 OBSERVAÇÕES.

E.4 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o CQO(ES), o CBO₅(SS), o CQO(SS), o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 22 observações.

Tabela E.18: Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(ES), o CBO₅(SS), o CQO(SS), o CQO(SP) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 22 observações relativa aos papéis brancos.

	CQO(SP)	CQO (ES)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)
t.prod.A	0.027	-0.063	0.179	-0.053
t.prod.gram.A	-0.105	-0.145	-0.113	-0.139
t.par.A	0.098	0.145	0.140	0.081
t.lav.A	0.555	0.551	0.316	0.465
Prod	0.224	-0.008	0.069	0.060
T.carga	-0.382	-0.334	-0.239	-0.122
Carga	0.162	0.263	0.354	0.267
Cola	-0.245	-0.050	0.034	-0.044
Branq. (<i>SP</i>)	-0.064	0.007	0.108	0.017
A.cationico	-0.298	-0.030	-0.135	-0.060
Branq. (<i>pulper</i>)	0.264	0.234	0.257	0.280
Corante (<i>pulper</i>)	0.261	0.267	0.298	0.328
Apara	0.345	0.327	0.042	0.202
Celbi PP	0.112	0.169	0.460	0.145
Celbi HB	0.310	0.399	0.305	0.332
Navia PP	-0.144	-0.035	-0.033	0.014
Navia HB	-0.254	-0.382	-0.266	-0.256
P. vedra	-0.125	-0.119	-0.142	-0.020
Cacia	0.042	0.158	0.130	-0.050
Soporcel	-0.185	-0.445	-0.492	-0.319
SB	-0.265	-0.026	-0.125	-0.118
PP	-0.267	-0.264	-0.139	-0.253
HB	0.111	0.112	0.100	0.129
A.enzimático	-0.238	0.003	-0.078	-0.070
Basoplast	0.024	0.079	0.099	0.061
Softex	0.109	0.017	0.047	0.043
Anti-espumas	0.053	0.202	0.188	0.190
Enzima	-0.144	-0.021	0.185	-0.049
SQC *	1.453	1.469	1.328	1.012

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

E.5. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE O O CQO(SP), O CQO(ES) E ALGUNS PARÂMETROS PROCESSUAIS, DE UMA AMOSTRA COM 106 OBSERVAÇÕES.

E.5 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 106 observações.

Tabela E.19: Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 106 observações relativa aos papéis brancos.

	CQO(SP)	CQO(ES)
Carga	-0.360	-0.211
T.carga	0.331	0.348
Cola	-0.060	0.074
Branq. (SP)	0.054	0.017
A.cationico	-0.157	-0.017
Branq. (pulper)	0.399	0.317
Corante (pulper)	0.407	0.332
Apara	0.168	0.190
Celbi PP	0.086	0.099
Celbi HB	0.389	0.407
Navia PP	0.007	-0.065
Navia HB	-0.053	-0.091
P. vedra	0.012	0.068
Cacia	-0.317	-0.104
Soporcel	-0.067	-0.311
SB	-0.180	-0.125
PP	-0.351	-0.338
HB	0.279	0.266
A.enzimático	-0.131	-0.029
Basoplast	-0.091	-0.036
Softex	0.307	0.077
Anti-espumas	-0.303	-0.079
Enzima	-0.016	0.100
SQC *	1.335	0.943

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Apêndice F

Resultados da análise aos parâmetros de caracterização da qualidade das águas relativos aos papéis coloridos

F.1 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH, de uma amostra com 16 observações.

F.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.1: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações (Continuação na página seguinte).

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	pH(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)
SST(EP)	-	0.564	0.598	0.043	0.031	0.132	0.057	0.374	0.097	-0.176	-0.201	-0.115
CQO(EP)	0.564	-	0.613	-0.111	0.291	0.730	0.484	0.225	-0.288	0.090	0.565	0.319
CBO ₅ (EP)	0.598	0.613	-	-0.571	0.256	0.357	0.644	0.210	-0.551	-0.279	0.134	0.020
Cond(EP)	0.020	0.024	0.167	-0.328	-0.041	0.123	0.384	0.804	0.025	0.471	0.471	0.931
pH(EP)	0.043	-0.111	-0.571	-	-0.388	-0.118	-0.650	0.025	-0.314	0.094	0.094	0.931
SST(SP)	0.031	0.291	0.256	-0.388	-	0.536	0.307	-0.252	-0.086	0.079	0.079	0.621
CQO(SP)	0.132	0.730	0.357	-0.118	0.536	-	0.552	0.006	0.124	0.621	0.621	0.621
CBO ₅ (SP)	0.057	0.484	0.644	-0.650	0.307	0.552	-	0.169	-0.587	0.169	0.169	0.169
Cond(SP)	0.374	0.225	0.210	0.025	-0.252	0.006	0.169	-	0.124	0.124	0.124	0.124
pH(SP)	0.097	-0.288	-0.551	0.783	-0.314	-0.086	0.169	0.124	-	0.124	0.124	0.124
SST(ES)	-0.176	0.090	-0.279	0.267	-0.165	0.079	-0.107	0.621	0.213	-	0.213	0.213
CQO(ES)	-0.201	0.565	0.134	-0.033	0.424	0.905	0.522	-0.058	-0.083	0.251	-	0.251
CBO ₅ (ES)	-0.115	0.319	-0.020	0.103	-0.025	0.471	0.356	0.644	0.184	0.753	0.608	-
Cond(ES)	0.194	0.082	0.052	0.113	-0.319	-0.177	0.010	0.931	0.094	0.736	-0.149	0.621
pH(ES)	-0.039	-0.183	-0.230	0.199	0.024	0.091	-0.145	-0.414	0.410	-0.543	0.017	0.621
SST(SS)	-0.256	0.353	-0.043	-0.173	0.315	0.586	0.275	-0.055	-0.068	0.308	0.636	0.387
CQO(SS)	-0.243	0.483	0.085	-0.120	0.504	0.840	0.502	-0.335	-0.127	0.004	0.913	0.335
CBO ₅ (SS)	-0.205	0.358	-0.143	-0.006	0.385	0.773	0.360	0.037	0.169	0.380	0.831	0.612
Cond(SS)	0.295	0.127	0.111	0.108	-0.294	-0.183	-0.008	0.926	0.094	0.661	-0.188	0.572
pH(SS)	0.210	-0.276	0.028	0.060	-0.079	-0.141	-0.223	-0.124	0.240	-0.500	-0.348	0.472
SST(SC)	-0.023	0.231	0.173	0.033	0.063	0.238	-0.005	-0.476	-0.148	-0.241	0.213	-0.306
CQO(SC)	-0.244	0.170	0.120	-0.116	0.359	0.536	0.129	-0.553	-0.062	-0.312	0.556	-0.034
CBO ₅ (SC)	-0.105	0.019	-0.095	-0.026	0.345	0.374	0.051	0.174	0.260	0.411	0.434	0.435
Cond(SC)	0.128	-0.110	-0.107	0.267	-0.390	-0.396	-0.249	0.680	0.200	0.636	-0.295	0.452
pH(SC)	0.277	-0.105	0.171	-0.124	-0.072	-0.186	-0.052	0.479	0.019	0.064	-0.325	0.096
SQC ^a	1.433	2.847	2.330	1.943	2.159	4.768	3.018	5.074	1.986	4.016	4.950	4.469

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.2: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	Cond(ES)	pH(ES)	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	SST(SC)	CQO(SC)	CBO ₅ (SC)	Cond(SC)	pH(SC)
SST(EP)	0.194	-0.039	-0.256	-0.243	-0.205	0.295	0.210	-0.023	-0.244	-0.105	0.128	0.277
CQO(EP)	0.082	-0.183	0.353	0.483	0.358	0.127	-0.276	0.231	0.170	0.019	-0.110	-0.105
CBO ₅ (EP)	0.052	-0.230	-0.043	0.085	-0.143	0.111	0.028	0.173	0.120	-0.095	-0.107	0.171
Cond(EP)	0.698	-0.177	0.110	-0.103	0.244	0.681	-0.039	-0.605	-0.278	0.332	0.462	0.533
pH(EP)	0.113	0.199	-0.173	-0.120	-0.006	0.108	0.060	0.033	-0.116	-0.026	0.267	-0.124
SST(SP)	-0.319	0.024	0.315	0.504	0.385	-0.294	-0.079	0.063	0.359	0.345	-0.390	-0.072
CQO(SP)	-0.177	0.091	0.586	0.840	0.773	-0.183	-0.141	0.238	0.536	0.374	-0.396	-0.186
CBO ₅ (SP)	0.010	-0.145	0.275	0.502	0.360	-0.008	-0.223	-0.005	0.129	0.051	-0.249	-0.052
Cond(SP)	0.931	-0.414	-0.055	-0.335	0.037	0.926	-0.124	-0.476	-0.553	0.174	0.680	0.479
pH(SP)	0.094	0.410	-0.068	-0.127	0.169	0.094	0.240	-0.148	-0.062	0.260	0.200	0.019
SST(ES)	0.736	-0.543	0.308	0.004	0.380	0.661	-0.500	-0.241	-0.312	0.411	0.636	0.064
CQO(ES)	-0.149	0.017	0.636	0.913	0.831	-0.188	-0.348	0.213	0.556	0.434	-0.295	-0.325
CBO ₅ (ES)	0.621	-0.226	0.387	0.335	0.612	0.572	-0.472	-0.306	-0.034	0.435	0.452	0.096
Cond(ES)	-	-0.542	-0.098	-0.445	-0.097	0.985	-0.304	-0.433	-0.618	0.057	0.832	0.466
pH(ES)	-0.542	-	-0.094	0.164	0.034	-0.514	0.605	-0.015	0.411	-0.213	-0.440	-0.033
SST(SS)	-0.098	-0.094	-	0.742	0.724	-0.137	-0.349	0.296	0.245	0.330	-0.414	-0.377
CQO(SS)	-0.445	0.164	0.742	-	0.816	-0.475	-0.244	0.303	0.571	0.355	-0.590	-0.489
CBO ₅ (SS)	-0.097	0.034	0.724	0.816	-	-0.150	-0.280	-0.026	0.310	0.660	-0.262	-0.292
Cond(SS)	0.985	-0.514	-0.137	-0.475	-0.150	-	-0.266	-0.479	-0.645	0.019	0.847	0.557
pH(SS)	-0.304	0.605	-0.349	-0.244	-0.280	-0.266	-	-0.162	0.027	-0.167	-0.306	0.366
SST(SC)	-0.433	-0.015	0.296	0.303	-0.026	-0.479	-0.162	-	0.555	-0.210	-0.564	-0.647
CQO(SC)	-0.618	0.411	0.245	0.571	0.310	-0.645	0.027	0.555	-	0.218	-0.555	-0.442
CBO ₅ (SC)	0.057	-0.213	0.330	0.355	0.660	0.019	-0.167	-0.210	0.218	-	0.052	-0.139
Cond(SC)	0.832	-0.440	-0.414	-0.590	-0.262	0.847	-0.306	-0.564	-0.555	0.052	-	0.508
pH(SC)	0.466	-0.033	-0.377	-0.489	-0.292	0.557	0.366	-0.647	-0.442	-0.139	0.508	-
SQC ^a	5.561	2.244	3.212	5.467	4.354	5.621	1.941	2.669	3.651	1.898	5.065	2.827

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES.

A fim de facilitar a análise das Tabelas F.1 e F.2, os valores dos coeficientes de correlação linear apresentam-se, de novo, nas Tabelas F.3 a F.14, organizados por ponto de recolha de amostras de água (Tabelas F.3 a F.6) e por parâmetro (Tabelas F.7 a F.12). Os valores dos coeficientes de correlação estão identificados a diferentes cores consoante o grau de correlação. Estando a vermelho os valores absolutos superiores a 0.90, a laranja os valores absolutos compreendidos entre 0.70 e 0.89, e a amarela os valores absolutos que variam entre 0.40 e 0.69.

Tabela F.3: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na EP e na SP relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)
SST(SP)	0.031	0.291	0.256	-0.041	-0.388
CQO(SP)	0.132	0.730	0.357	0.123	-0.118
CBO ₅ (SP)	0.057	0.484	0.644	0.384	-0.650
Cond(SP)	0.374	0.225	0.210	0.804	0.025
pH(SP)	0.097	-0.288	-0.551	-0.003	0.783
SQC *	0.171	0.984	0.955	0.812	1.200

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela F.4: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SP e na ES relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)
SST(ES)	-0.165	0.079	-0.107	0.621	0.213
CQO(ES)	0.424	0.905	0.522	-0.058	-0.083
CBO ₅ (ES)	-0.025	0.471	0.356	0.644	0.184
Cond(ES)	-0.319	-0.177	0.010	0.931	0.094
pH(ES)	0.024	0.091	-0.145	-0.414	0.410
SQC *	0.310	1.087	0.432	1.842	0.263

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.5: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na ES e na SS relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)	Cond(ES)	pH(ES)
SST(SS)	0.308	0.636	0.387	-0.098	-0.094
CQO(SS)	0.004	0.913	0.335	-0.445	0.164
CBO ₅ (SS)	0.380	0.831	0.612	-0.097	0.034
Cond(SS)	0.661	-0.188	0.572	0.985	-0.514
pH(SS)	-0.500	-0.348	-0.472	-0.304	0.605
SQC *	0.927	2.084	1.187	1.279	0.668

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela F.6: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros de caracterização da qualidade das águas residuais na SS e na SC relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)
SST(SC)	0.296	0.303	-0.026	-0.479	-0.162
CQO(SC)	0.245	0.571	0.310	-0.645	0.027
CBO ₅ (SC)	0.330	0.355	0.660	0.019	-0.167
Cond(SC)	-0.414	-0.590	-0.262	0.847	-0.306
pH(SC)	-0.377	-0.489	-0.292	0.557	0.366
SQC *	0.570	1.131	0.686	1.673	0.282

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Tabela F.7: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros SST relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	SST(EP)	SST(SP)	SST(ES)	SST(SS)	SST(SC)
SST(EP)	-	-	-	-	-
SST(SP)	0.031	-	-	-	-
SST(ES)	-0.176	-0.165	-	-	-
SST(SS)	-0.256	0.315	0.308	-	-
SST(SC)	-0.023	0.063	-0.241	0.296	-

Tabela F.8: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CQO relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	CQO(EP)	CQO(SP)	CQO(ES)	CQO(SS)	CQO(SC)
CQO(EP)	-	-	-	-	-
CQO(SP)	0.730	-	-	-	-
CQO(ES)	0.565	0.905	-	-	-
CQO(SS)	0.483	0.840	0.913	-	-
CQO(SC)	0.170	0.536	0.556	0.571	-

F.1. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.9: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros CBO₅ relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	CBO ₅ (EP)	CBO ₅ (SP)	CBO ₅ (ES)	CBO ₅ (SS)	CBO ₅ (SC)
CBO ₅ (EP)	-	-	-	-	-
CBO ₅ (SP)	0.644	-	-	-	-
CBO ₅ (ES)	-0.020	0.356	-	-	-
CBO ₅ (SS)	-0.143	0.360	0.612	-	-
CBO ₅ (SC)	-0.095	0.051	0.435	0.660	-

Tabela F.10: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros Cond relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	Cond(EP)	Cond(SP)	Cond(ES)	Cond(SS)	Cond(SC)
Cond(EP)	-	-	-	-	-
Cond(SP)	0.804	-	-	-	-
Cond(ES)	0.698	0.931	-	-	-
Cond(SS)	0.681	0.926	0.985	-	-
Cond(SC)	0.462	0.680	0.832	0.842	-

Tabela F.11: Coeficientes de correlação linear entre os pseudo-parâmetros pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 16 observações.

	pH(EP)	pH(SP)	pH(ES)	pH(SS)	pH(SC)
pH(EP)	-	-	-	-	-
pH(SP)	0.783	-	-	-	-
pH(ES)	0.199	0.410	-	-	-
pH(SS)	0.060	0.240	0.605	-	-
pH(SC)	-0.124	0.019	-0.033	0.366	-

F.2 ACP de uma amostra com 16 observações que inclui os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH, relativos aos papéis coloridos

Na Tabela F.12 encontram-se os valores dos *loadings* dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH para os CP's que atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1.

Tabela F.12: Valores dos *loadings* dos pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH para cada CP retido. A negrito indicam-se os pseudo-parâmetros mais relevantes na análise.

Pseudo-parâmetro	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6
SST(EP)	0.080	0.014	0.272	-0.224	-0.490	-0.263
CQO(EP)	-0.109	0.229	0.219	-0.015	-0.424	0.003
CBO ₅ (EP)	-0.046	0.102	0.469	-0.043	-0.164	-0.038
Cond(EP)	0.180	0.258	0.068	-0.225	0.275	0.157
pH(EP)	0.080	-0.072	-0.379	-0.067	-0.416	0.035
SST(SP)	-0.196	0.107	0.124	-0.101	0.146	-0.526
CQO(SP)	-0.232	0.268	0.037	-0.191	-0.165	0.012
CBO ₅ (SP)	-0.120	0.224	0.309	-0.014	0.154	0.286
Cond(SP)	0.271	0.237	0.071	-0.102	-0.092	0.064
pH(SP)	0.083	-0.044	-0.392	-0.306	-0.243	-0.048
SST(ES)	0.167	0.270	-0.238	0.173	-0.022	-0.056
CQO(ES)	-0.228	0.287	-0.088	-0.052	-0.050	0.120
CBO₅(ES)	0.075	0.359	-0.146	-0.060	0.002	0.234
Cond(ES)	0.308	0.206	0.012	0.070	-0.063	0.077
pH(ES)	-0.131	-0.171	-0.110	-0.455	-0.003	0.331
SST(SS)	-0.187	0.228	-0.118	0.100	0.043	0.066
CQO(SS)	-0.306	0.202	-0.078	-0.041	0.006	0.085
CBO ₅ (SS)	-0.177	0.287	-0.206	-0.134	0.062	-0.067
Cond(SS)	0.316	0.192	0.049	0.026	-0.094	0.037
pH(SS)	0.003	-0.213	0.065	-0.486	0.031	0.038
SST(SC)	-0.222	-0.072	0.017	0.308	-0.314	0.102
CQO(SC)	-0.289	0.002	-0.049	-0.070	-0.018	0.053
CBO ₅ (SC)	-0.049	0.214	-0.194	-0.126	0.154	-0.560
Cond(SC)	0.327	0.099	-0.059	0.071	-0.042	-0.064
pH(SC)	0.233	0.015	0.169	-0.325	0.134	-0.027

Da análise dos dados da Tabela F.12, decidiu-se avaliar as representações gráficas dos *scores* dos CP's 1 e 2. Por conseguinte, calculou-se a DSC de cada *score* à origem do referencial, e foram identificadas as 2 observações (número que corresponde a 10% do total de observações da amostra) com maior DSC em cada gráfico. As representações gráficas dos *scores* para os CP's retidos estão ilustradas na Figura F.1, e na Tabela F.13 estão apresentados o número de vezes que cada observação foi considerada desviante nos gráficos da Figura F.1.

F.2. ACP DE UMA AMOSTRA COM 16 OBSERVAÇÕES QUE INCLUI OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, RELATIVOS AOS PAPÉIS COLORIDOS

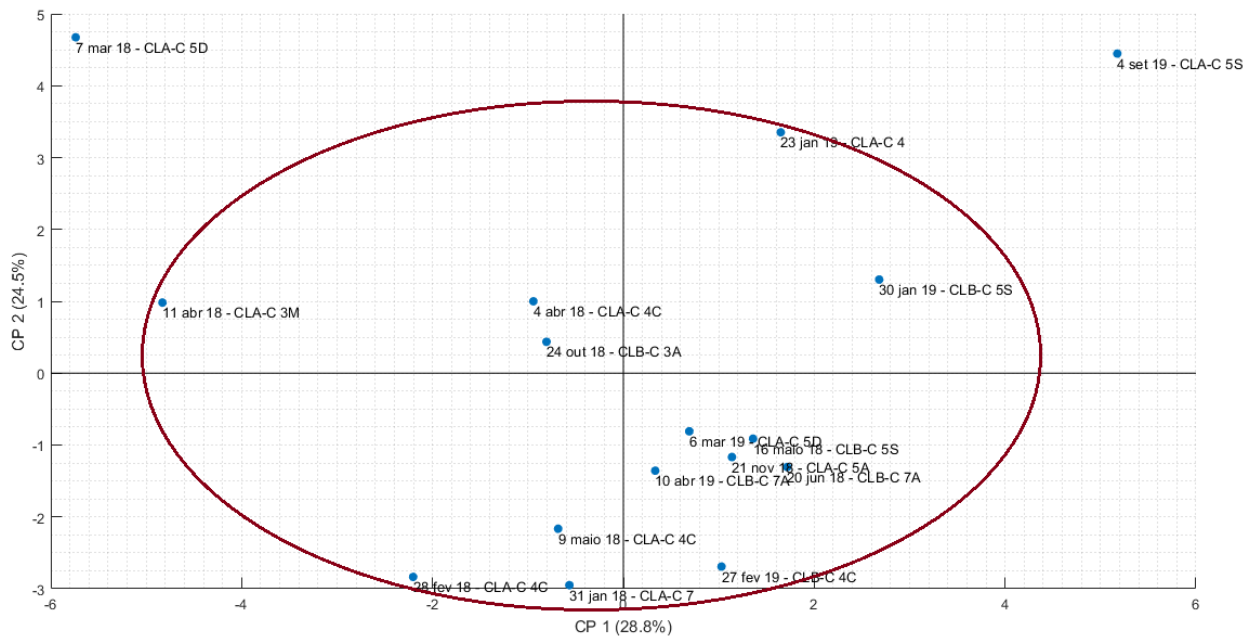


Figura F.1: Representações gráficas dos *scores* para os CP's 1 e 2.

Perante o exposto na Tabela F.13, definiram-se como *outliers* as observações seguintes: 7 de março de 2018 e 4 de setembro de 2018.

Tabela F.13: Número de vezes que cada observação da amostra foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos *scores* dos CP's 1 e 2. A negrito indicam-se as observações consideradas *outliers* da amostra.

Observação	Nº de vezes que a observação é desviante	Observação	Nº de vezes que a observação é desviante
31-01-2018	0	24-10-2018	0
28-02-2018	0	21-11-2018	0
07-03-2018	1	23-01-2019	0
4-04-2018	0	30-01-2019	0
11-04-2018	0	27-02-2019	0
9-05-2018	0	06-03-2019	0
16-05-2018	0	10-04-2019	0
20-06-2018	0	4-09-2019	1

F.3 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH, de uma amostra com 14 observações.

F.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 14 OBSERVAÇÕES.

Tabela F. 14: (Continuação na página seguinte) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações.

	SST(EP)	CQO(EP)	CBO ₅ (EP)	Cond(EP)	pH(EP)	SST(SP)	CQO(SP)	CBO ₅ (SP)	Cond(SP)	pH(SP)	SST(ES)	CQO(ES)	CBO ₅ (ES)
SST(EP)	-	0.783	0.642	0.096	0.022	0.044	0.251	0.143	0.539	0.052	-0.137	-0.170	-0.035
CQO(EP)	0.783	-	0.615	-0.172	0.034	0.191	0.624	0.268	0.197	-0.105	-0.090	-0.170	-0.035
CBO ₅ (EP)	0.642	0.615	-	0.157	-0.548	0.219	0.301	0.640	0.245	-0.526	-0.391	-0.170	-0.035
Cond(EP)	0.096	-0.172	0.157	-	-0.397	-	0.160	0.726	0.566	0.091	-0.105	-0.170	-0.035
pH(EP)	0.022	0.034	-0.548	-0.397	-	-0.329	0.077	0.641	0.788	0.198	-0.050	-0.170	-0.035
SST(SP)	0.044	0.191	0.219	-0.397	-0.329	-	0.401	0.241	0.099	0.281	-0.137	-0.170	-0.035
CQO(SP)	0.251	0.624	0.301	0.160	0.077	0.401	-	0.389	0.099	0.281	-0.137	-0.170	-0.035
CBO ₅ (SP)	0.143	0.268	0.640	0.336	-0.641	0.241	0.389	-	0.099	0.281	-0.137	-0.170	-0.035
Cond(SP)	0.539	0.197	0.245	0.726	-0.002	-0.084	0.099	0.099	-	0.099	-0.137	-0.170	-0.035
pH(SP)	0.052	-0.105	-0.526	0.159	0.788	-0.312	0.153	-0.502	0.308	0.308	-0.137	-0.170	-0.035
SST(ES)	-0.137	-0.090	-0.391	0.259	0.341	-0.050	0.081	-0.358	0.452	0.447	-	-	-
CQO(ES)	-0.170	0.295	-0.016	-0.021	0.196	0.328	0.866	0.281	-0.208	0.226	0.183	-	-
CBO ₅ (ES)	-0.035	0.068	-0.152	0.564	0.234	0.081	0.578	0.150	0.485	0.597	0.641	-	-
Cond(ES)	0.356	0.021	0.069	0.566	0.091	-0.105	-0.120	-0.117	0.901	0.293	0.624	0.608	-
pH(ES)	-0.092	-0.067	-0.210	0.020	0.198	-0.042	0.215	-0.023	-0.283	0.351	-0.443	0.217	0.429
SST(SS)	-0.397	-0.244	-0.476	0.279	0.134	-0.160	0.029	-0.283	0.134	0.406	0.758	0.221	0.042
CQO(SS)	-0.292	-0.192	-0.108	-0.159	0.136	0.296	0.702	0.309	-0.439	0.136	0.024	0.920	0.625
CBO ₅ (SS)	-0.193	0.086	-0.326	0.328	0.186	0.205	0.641	0.139	0.130	0.443	0.521	0.765	0.440
Cond(SS)	0.494	0.100	0.153	0.539	0.083	-0.066	-0.127	0.891	0.130	0.289	0.501	0.765	0.808
pH(SS)	0.166	-0.061	0.124	0.275	-0.004	-0.125	0.032	-0.142	0.891	0.086	0.501	-0.401	0.338
SST(SC)	-0.042	0.199	0.148	-0.565	0.160	-0.262	0.007	-0.008	-0.313	-0.167	-0.055	0.100	-0.217
CQO(SC)	-0.270	0.137	0.093	-0.191	-0.057	0.236	0.538	0.101	-0.510	-0.056	-0.235	0.659	0.109
CBO ₅ (SC)	-0.102	-0.044	-0.122	0.427	0.009	0.321	-0.386	0.005	0.272	0.311	0.526	0.498	0.616
Cond(SC)	0.295	0.053	-0.063	0.295	0.232	0.033	-0.094	0.005	0.596	0.385	0.692	-0.190	0.417
pH(SC)	0.312	-0.020	0.242	0.508	-0.233	0.161	0.014	-0.345	0.394	-0.008	-0.101	-0.282	0.417
SQC ^a	2.419	1.856	2.718	3.093	2.078	1.091	3.440	2.097	4.403	2.967	3.973	4.222	4.330

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 14 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.15: (Continuação) Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO, do CBO₅ e do pH relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações.

	Cond(ES)	pH(ES)	SST(SS)	CQO(SS)	CBO ₅ (SS)	Cond(SS)	pH(SS)	SST(SC)	CQO(SC)	CBO ₅ (SC)	Cond(SC)	pH(SC)
SST(EP)	0.356	-0.092	-0.397	-0.292	-0.193	0.494	0.166	-0.042	-0.270	-0.102	0.295	0.312
CQO(EP)	0.021	-0.067	-0.244	0.192	0.086	0.100	-0.061	0.199	0.137	-0.044	0.053	-0.020
CBO ₅ (EP)	0.069	-0.210	-0.476	-0.108	-0.326	0.153	0.124	0.148	0.093	-0.122	-0.063	0.242
Cond(EP)	0.566	0.020	0.279	-0.159	0.328	0.539	0.275	-0.565	-0.191	0.427	0.295	0.508
pH(EP)	0.091	0.198	0.134	0.136	0.186	0.083	-0.004	0.160	-0.057	0.009	0.232	-0.233
SST(SP)	-0.105	-0.042	-0.160	0.296	0.205	-0.066	-0.125	-0.262	0.236	0.321	0.033	0.161
CQO(SP)	-0.120	0.215	0.029	0.702	0.641	-0.127	0.032	0.007	0.538	0.386	-0.094	0.014
CBO ₅ (SP)	-0.117	-0.023	-0.283	0.309	0.139	-0.142	-0.008	-0.103	0.101	0.005	-0.345	0.023
Cond(SP)	0.901	-0.283	0.134	-0.439	0.130	0.891	0.161	-0.313	-0.510	0.272	0.596	0.394
pH(SP)	0.293	0.351	0.406	0.136	0.443	0.289	0.086	-0.167	-0.056	0.311	0.385	-0.008
SST(ES)	0.624	-0.443	0.758	0.024	0.521	0.501	-0.347	-0.055	-0.235	0.526	0.692	-0.101
CQO(ES)	-0.333	0.217	0.221	0.920	0.765	-0.401	-0.157	0.100	0.659	0.498	-0.190	-0.282
CBO ₅ (ES)	0.429	0.042	0.625	0.440	0.808	0.338	-0.206	-0.217	0.109	0.616	0.417	-0.024
Cond(ES)	-	-0.475	0.266	-0.572	0.005	0.971	-0.082	-0.171	-0.606	0.163	0.791	0.344
pH(ES)	-0.475	-	-0.076	0.346	0.112	-0.434	0.531	-0.158	0.393	-0.239	-0.531	0.048
SST(SS)	0.266	-0.076	-	0.217	0.566	0.153	-0.381	-0.097	0.054	0.453	0.420	-0.229
CQO(SS)	-0.572	0.346	0.217	-	0.721	-0.631	-0.160	0.001	0.618	0.397	-0.363	-0.410
CBO ₅ (SS)	0.005	0.112	0.566	0.721	-	-0.083	-0.197	-0.333	0.226	0.722	0.126	-0.162
Cond(SS)	0.971	-0.434	0.153	-0.631	-0.083	-	-0.024	-0.248	-0.644	0.110	0.832	0.481
pH(SS)	-0.082	0.531	-0.381	-0.160	-0.197	-0.024	-	-0.338	-0.031	-0.185	-0.345	0.525
SST(SC)	-0.171	-0.158	-0.097	0.001	-0.333	-0.248	-0.338	-	0.467	-0.331	-0.247	-0.557
CQO(SC)	-0.606	0.393	0.054	0.618	0.226	-0.644	-0.031	0.467	-	0.187	-0.535	-0.351
CBO ₅ (SC)	0.163	-0.239	0.453	0.397	0.722	0.110	-0.185	-0.331	0.187	-	0.308	-0.095
Cond(SC)	0.791	-0.531	0.420	-0.363	0.126	0.832	-0.345	-0.247	-0.535	0.308	-	0.340
pH(SC)	0.344	0.048	-0.229	-0.410	-0.162	0.481	0.525	-0.557	-0.351	-0.095	0.340	-
SQC ^a	4.822	1.948	2.902	4.382	4.111	4.991	1.403	1.724	3.297	2.800	4.156	2.174

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.3. RESULTADOS DO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PSEUDO-PARÂMETROS DOS SST, DO CQO, DO CBO₅ E DO PH, DE UMA AMOSTRA COM 14 OBSERVAÇÕES.

Tabela F.16: Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo os pseudo-parâmetros dos SST, do CQO e do CBO₅ relativos aos papéis coloridos, de uma amostra com 14 observações.

	SST (EP)	CQO (EP)	CBO ₅ (EP)	SST (SP)	CQO (SP)	CBO ₅ (SP)	SST (ES)	CQO (ES)	CBO ₅ (ES)	SST (SS)	CQO (SS)	CBO ₅ (SS)	SST (SC)	CQO (SC)	CBO ₅ (SC)	SQ _C ^a
SST(EP)	-	0.783	0.642	0.044	0.251	0.143	-0.137	-0.170	-0.035	-0.397	-0.292	-0.193	-0.042	-0.270	-0.102	1.526
CQO(EP)	0.783	-	0.615	0.191	0.624	0.268	-0.090	0.295	0.068	-0.244	0.192	0.086	0.199	0.137	-0.044	1.754
CBO ₅ (EP)	0.642	0.615	-	0.219	0.301	0.640	-0.391	-0.016	-0.152	-0.476	-0.108	-0.326	0.148	0.093	-0.122	1.906
SST(SP)	0.044	0.191	0.219	-	0.401	0.241	0.081	0.328	0.081	-0.160	0.296	0.205	-0.262	0.236	0.321	0.804
CQO(SP)	0.251	0.624	0.301	0.401	-	0.389	0.866	0.281	0.578	0.029	0.702	0.641	0.007	0.538	0.386	3.289
CBO ₅ (SP)	0.143	0.268	0.640	0.241	0.389	-	-0.358	0.281	0.150	-0.283	0.309	0.139	-0.103	0.101	0.005	1.158
SST(ES)	-0.137	-0.090	-0.391	-0.050	0.081	-0.358	-	0.183	0.641	0.758	0.024	0.521	-0.055	-0.235	0.526	1.942
CQO(ES)	-0.170	0.295	-0.016	0.328	0.866	0.281	0.183	-	0.608	0.608	0.920	0.765	0.100	0.659	0.498	3.629
CBO ₅ (ES)	-0.035	0.068	-0.152	0.081	0.578	0.150	0.641	0.608	-	0.625	0.440	0.808	-0.217	0.109	0.616	2.849
SST(SS)	-0.397	-0.244	-0.476	-0.160	0.029	-0.283	0.758	0.608	0.625	-	0.217	0.625	-0.097	0.453	0.616	2.149
CQO(SS)	-0.292	0.192	-0.108	0.296	0.702	0.309	0.024	0.920	0.440	0.217	-	0.566	0.001	0.618	0.397	2.956
CBO ₅ (SS)	-0.193	0.086	-0.326	0.205	0.641	0.139	0.521	0.765	0.808	0.625	0.721	0.721	-0.333	0.618	0.397	3.656
SST(SC)	-0.042	0.199	0.148	-0.262	0.007	-0.103	-0.055	0.100	-0.217	0.097	0.001	-	-	-	-	0.652
CQO(SC)	-0.270	0.137	0.093	0.236	0.538	0.101	-0.235	0.659	0.109	0.054	0.618	0.226	0.467	-	0.187	1.647
CBO ₅ (SC)	-0.102	-0.044	-0.122	0.321	0.386	0.005	0.526	0.498	0.616	0.453	0.397	0.722	-0.331	-	-	2.213

^aSoma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

F.4 Resultados do cálculo dos coeficientes de correlação entre o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 21 observações.

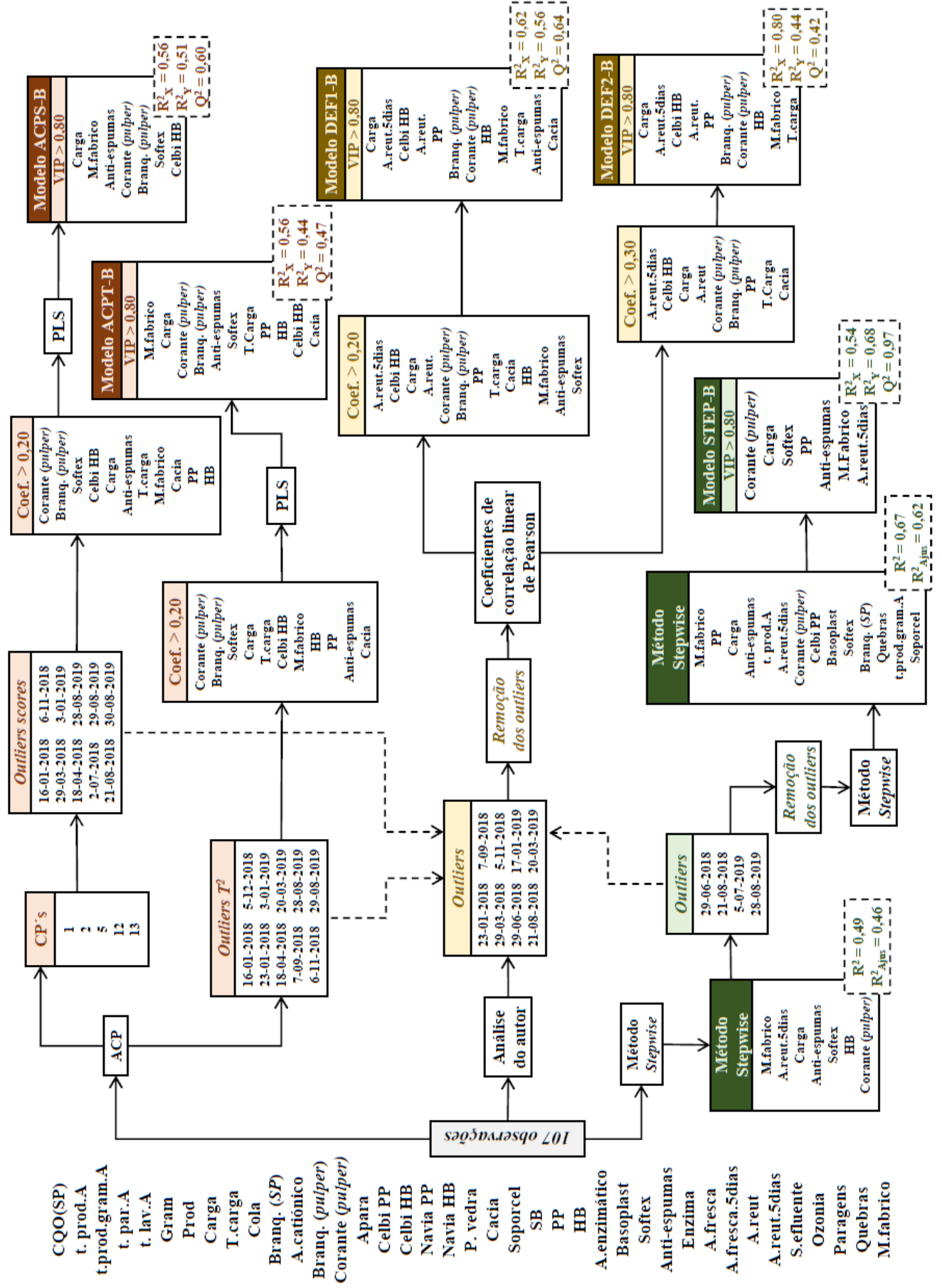
Tabela F.17: Valores dos coeficientes de correlação linear envolvendo o CQO(SP), o CQO(ES) e alguns parâmetros processuais, de uma amostra com 21 observações relativa aos papéis coloridos.

	CQO(SP)	CQO(ES)
t.lav.A	-0.091	0.040
Carga	-0.514	-0.552
Cola	0.185	-0.012
A.cationico	0.036	0.005
Corante (<i>pulper</i>)	0.792	0.748
Apara	0.564	0.535
Celbi PP	-0.153	-0.204
Navia PP	0.316	0.260
P. vedra	-0.236	-0.160
Cacia	-0.331	-0.372
Soporcel	0.069	0.127
Enso	0.376	0.420
Russia	0.376	0.420
PP	-0.596	-0.602
Pinho	0.376	0.420
A.enzimático	0.036	0.005
Corante(água)	-0.007	0.007
Corante (amido)	0.790	0.750
Basoplast	-0.065	-0.105
Cola AKD	0.669	0.642
Aquamat	0.790	0.749
Softex	-0.021	0.005
Anti-espumas	-0.247	-0.392
Enzima	-0.023	0.000
SQC *	4.088	4.037

*Soma dos quadrados dos coeficientes de correlação linear.

Apêndice G

Resultados da análise e seleção dos
parâmetros processuais relativos aos
papéis brancos



G.1 ACP - Papéis Brancos

Na Tabela G.1 encontram-se os valores dos *loadings* do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para os CP's que atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1. Da análise dos dados da tabela, decidiu-se avaliar as representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2, 5, 12 e 13, por serem os CP's que melhor descrevem a variância inerente ao CQO(SP).

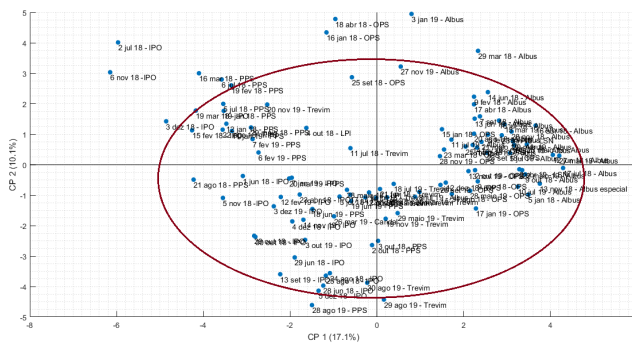
Por conseguinte, calculou-se a DSC de cada *score* à origem do referencial de cada gráfico, e foram identificadas as 11 observações (número que corresponde a 10% do total de observações da amostra) com maior DSC em cada gráfico. As representações gráficas dos *scores* para os CP's retidos estão ilustradas na Figura G.1, e na Tabela G.2 estão apresentados o número de vezes que cada observação foi considerada desviante nos gráficos da Figura G.1.

Perante o exposto na Tabela G.2, definiram-se como *outliers* as observações seguintes: 16 de janeiro de 2018, 29 de março de 2018, 18 de abril de 2018, 2 de julho de 2018, 21 de agosto de 2018, 6 de novembro de 2018, 3 de janeiro de 2019, 28 de agosto de 2019, 29 de agosto de 2019 e 30 de agosto de 2019.

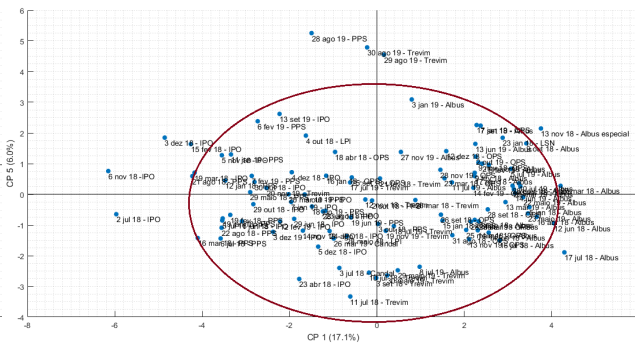
Tabela G.1: Valores dos *loadings* do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para cada CP retido, relativos à amostra de papéis brancos. A negrito indicam-se os valores dos *loadings* do CQO(SP) dos CP's selecionados.

Parâmetro	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12	CP 13
t.prod.A	-0.025	0.115	-0.182	0.057	-0.173	-0.108	0.002	0.396	0.097	-0.134	-0.137	-0.294	-0.371
t.prod.gram.A	-0.071	0.006	0.097	-0.147	-0.100	-0.307	0.166	-0.007	0.029	0.066	-0.357	0.104	-0.168
t.par.A	0.042	-0.007	-0.327	-0.356	-0.112	0.108	-0.204	-0.039	0.043	0.079	-0.173	-0.112	-0.013
t.lav.A	0.048	0.010	-0.298	-0.359	-0.073	0.067	-0.225	0.019	-0.075	0.017	-0.090	-0.155	0.026
Gram	0.173	-0.210	-0.022	0.096	-0.079	-0.210	-0.018	-0.188	-0.071	-0.141	0.250	0.053	-0.252
CQO(SP)	-0.116	-0.278	0.015	0.043	0.211	-0.179	-0.006	0.024	0.111	-0.025	-0.103	-0.261	0.219
Prod	0.241	-0.332	0.050	-0.065	-0.156	0.097	0.050	-0.076	0.020	0.003	0.088	-0.018	0.024
Carga	-0.032	0.118	-0.005	-0.127	-0.237	0.275	0.235	0.220	0.211	0.166	0.003	0.230	0.023
T.carga	-0.259	-0.160	-0.134	0.077	-0.043	-0.042	-0.346	-0.127	0.036	0.019	-0.011	0.095	-0.071
Cola	-0.114	0.135	-0.093	-0.004	0.086	-0.069	0.040	-0.456	0.040	-0.018	0.125	-0.027	0.008
Branq. (SP)	-0.212	0.110	-0.070	-0.002	-0.019	-0.093	-0.068	0.122	0.217	0.176	0.123	-0.157	0.229
A.cationico	-0.213	0.345	-0.052	0.064	0.164	-0.063	-0.029	-0.060	0.006	-0.018	-0.112	0.000	-0.014
Branq. (pulper)	-0.309	-0.174	0.133	-0.032	-0.060	-0.084	0.044	0.038	0.031	-0.023	0.080	0.017	-0.180
Corante (pulper)	-0.309	-0.151	0.129	-0.014	-0.020	-0.128	-0.016	0.032	0.026	-0.022	0.068	-0.007	-0.206
Celbi PP	0.078	-0.076	-0.252	0.080	0.083	-0.219	-0.169	0.227	-0.277	-0.147	0.188	0.292	0.172
Celbi HB	-0.187	-0.273	-0.063	-0.002	0.059	-0.015	0.071	0.193	-0.075	0.077	-0.126	0.333	-0.155
Navia PP	-0.130	-0.050	0.068	0.117	-0.269	-0.138	-0.027	-0.241	0.088	0.284	-0.004	-0.244	-0.149
Navia HB	-0.209	0.035	-0.020	-0.070	-0.251	0.233	-0.033	-0.219	-0.021	-0.127	0.161	-0.218	0.267
P. vedra	-0.057	0.107	0.034	0.101	0.116	0.250	-0.091	-0.120	0.437	-0.155	-0.043	0.183	-0.074
Cacia	0.203	0.168	-0.043	-0.222	0.038	-0.067	0.248	0.075	0.050	0.115	0.337	-0.191	-0.152
Soporcel	0.163	0.021	0.205	0.173	0.011	0.097	-0.193	0.029	-0.050	-0.158	-0.503	-0.065	0.135
SB	-0.003	0.171	0.035	0.116	0.127	0.012	0.006	-0.020	0.041	0.469	0.148	0.321	0.101
Apara	0.025	0.003	0.163	-0.241	0.335	-0.133	0.178	-0.178	-0.028	-0.046	-0.181	-0.109	-0.143
PP	0.314	0.188	0.002	0.128	0.020	-0.118	-0.107	0.063	0.084	0.033	0.058	-0.050	-0.028
HB	-0.310	-0.197	-0.066	-0.054	-0.142	0.164	0.034	-0.007	-0.077	-0.033	0.019	0.108	0.074
A.enzimático	-0.244	0.333	-0.051	0.063	0.148	-0.104	-0.045	0.072	-0.004	0.013	-0.104	0.012	-0.033
Basoplast	-0.171	0.177	-0.061	-0.104	0.128	0.025	-0.005	-0.010	-0.277	-0.348	0.076	0.016	0.133
Softex	-0.167	0.003	0.121	0.088	0.014	-0.271	-0.015	0.241	0.130	0.022	0.188	-0.207	0.268
Anti-espumas	-0.090	0.210	-0.190	-0.056	-0.030	-0.013	0.132	-0.281	-0.207	-0.084	0.020	0.109	-0.251
Enzima	0.127	-0.013	-0.199	0.178	0.003	-0.111	-0.442	-0.163	0.236	0.155	-0.022	0.092	-0.159
A.fresca	0.008	0.007	-0.262	0.314	-0.060	-0.005	0.335	-0.055	-0.099	0.043	-0.177	0.032	0.092
A.fresca.5dias	0.005	-0.024	-0.379	-0.063	-0.112	-0.246	0.240	-0.010	0.188	-0.028	-0.049	0.091	0.106
A.reut.	-0.013	-0.193	-0.226	0.070	0.372	0.246	0.132	0.026	0.202	-0.007	0.007	-0.095	-0.066
A.reut.5dias	-0.030	-0.200	-0.212	0.074	0.368	0.215	0.155	-0.003	0.168	-0.012	0.023	-0.142	-0.083
S.efluente	0.020	-0.024	-0.139	0.356	-0.241	0.031	0.250	-0.153	-0.137	0.115	-0.215	-0.127	0.161
Ozonia	0.000	-0.039	-0.299	0.219	0.106	-0.067	-0.005	0.081	-0.181	0.062	0.072	-0.163	-0.043
Paragens	-0.046	-0.004	0.136	0.132	0.155	0.228	-0.088	0.027	-0.407	0.346	0.063	-0.231	-0.188
Quebras	-0.065	-0.041	-0.086	-0.227	0.085	0.071	-0.092	0.094	-0.205	0.394	-0.140	0.003	0.024
M.fabrico	0.094	-0.131	0.016	-0.241	0.177	-0.301	0.050	-0.205	0.024	0.178	-0.124	0.053	0.290

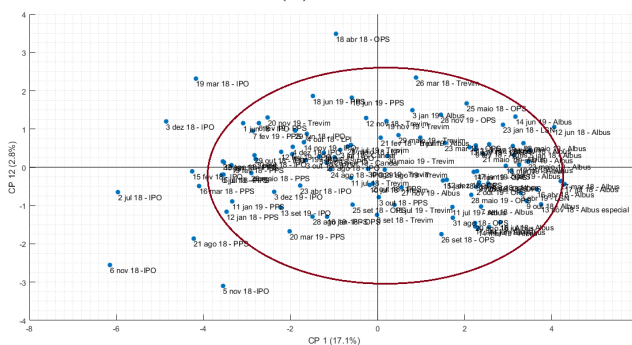
G.1. ACP - PAPÉIS BRANCOS



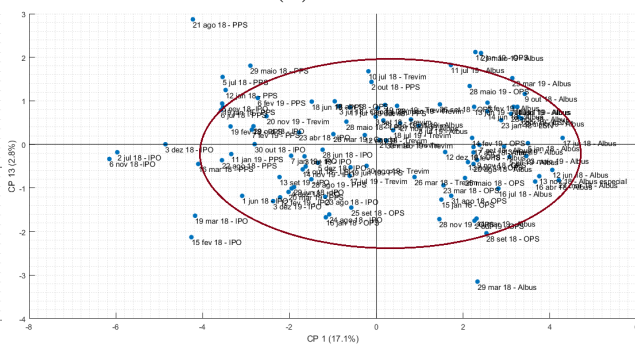
(a)



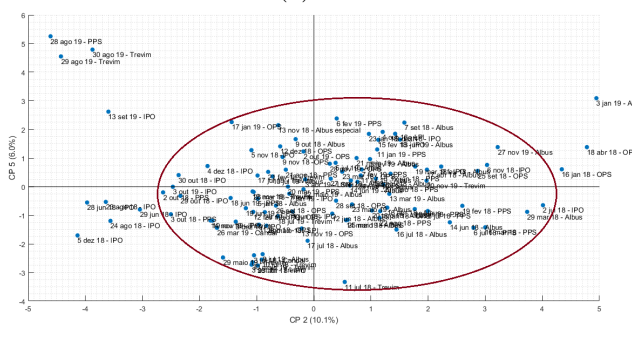
(b)



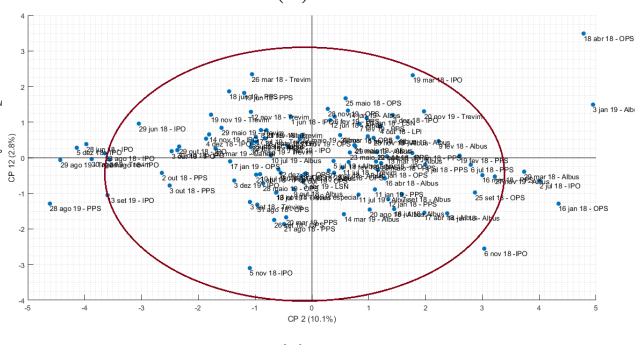
(c)



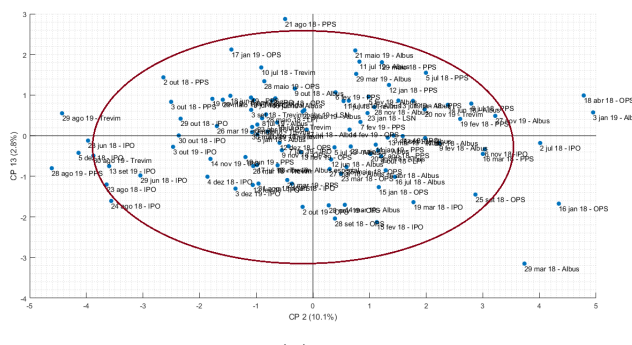
(d)



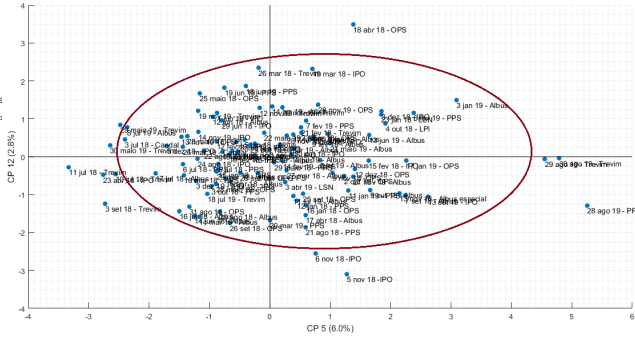
(e)



(f)



(g)



(h)

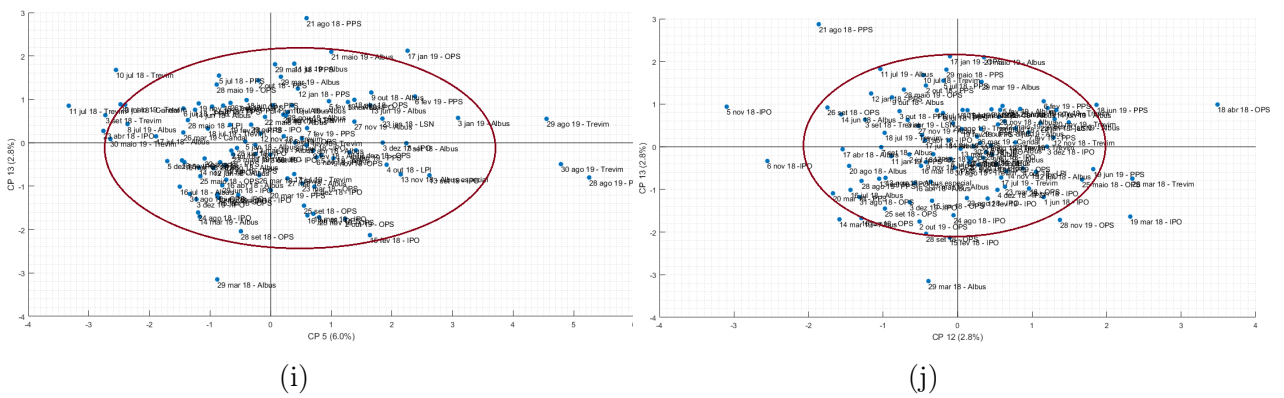


Figura G.1: Representações gráficas dos *scores* para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 5, (c) 1 e 12, (d) 1 e 13, (e) 2 e 5, (f) 2 e 12, (g) 2 e 13, (h) 5 e 12, (i) 5 e 13, e (j) 12 e 13.

G.1. ACP - PAPÉIS BRANCOS

Tabela G.2: Número de vezes que cada observação da amostra de papéis brancos foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2, 5, 12 e 13. A negrito indicam-se as observações consideradas *outliers* da amostra.

Observação	N ^o de vezes que a observação é desviante	Observação	N ^o de vezes que a observação é desviante	Observação	N ^o de vezes que a observação é desviante
05-01-2018	0	20-08-2018	1	13-03-2019	0
12-01-2018	0	21-08-2018	5	14-03-2019	1
15-01-2018	0	22-08-2018	0	20-03-2019	0
16-01-2018	4	23-08-2018	0	26-03-2019	0
19-01-2018	0	24-08-2018	1	29-03-2019	0
23-01-2018	0	31-08-2018	0	3-04-2019	0
9-02-2018	0	3-09-2018	2	21-05-2019	1
15-02-2018	4	7-09-2018	0	22-05-2019	0
19-02-2018	1	25-09-2018	0	23-05-2019	0
21-02-2018	0	26-09-2018	0	28-05-2019	0
16-03-2018	4	28-09-2018	0	29-05-2019	0
19-03-2018	4	2-10-2018	0	30-05-2019	0
23-03-2018	0	3-10-2018	0	13-06-2019	0
26-03-2018	1	4-10-2018	0	14-06-2019	0
27-03-2018	2	9-10-2018	0	18-06-2019	0
29-03-2018	6	29-10-2018	0	19-06-2019	0
16-04-2018	0	30-10-2018	0	5-07-2019	0
17-04-2018	0	5-11-2018	3	8-07-2019	0
18-04-2018	6	6-11-2018	7	10-07-2019	0
23-04-2018	2	9-11-2018	0	11-07-2019	0
25-05-2018	0	12-11-2018	0	17-07-2019	0
28-05-2018	0	13-11-2018	1	18-07-2019	0
29-05-2018	0	28-11-2018	0	28-08-2019	6
1-06-2018	0	3-12-2018	4	29-08-2019	6
12-06-2018	2	4-12-2018	0	30-08-2019	6
14-06-2018	0	5-12-2018	3	13-09-2019	2
28-06-2018	3	12-12-2018	0	2-10-2019	0
29-06-2018	0	3-01-2019	6	3-10-2019	0
2-07-2018	7	7-01-2019	0	13-11-2019	0
3-07-2018	0	11-01-2019	0	14-11-2019	0
5-07-2018	0	17-01-2019	1	19-11-2019	0
06-07-2018	1	5-02-2019	0	20-11-2019	0
10-07-2018	1	6-02-2019	0	27-11-2019	0
11-07-2018	2	7-02-2019	0	28-11-2019	1
16-07-2018	0	12-02-2019	0	3-12-2019	0
17-07-2018	3	14-02-2019	0		

Adicionalmente, analisou-se a representação da estatística T^2 de *Hotelling* com um intervalo de confiança de 95%, apresentada na Figura G.2. Na figura é indicado o limite superior de controlo (UCL). Os valores acima deste limite correspondem a *outliers*.

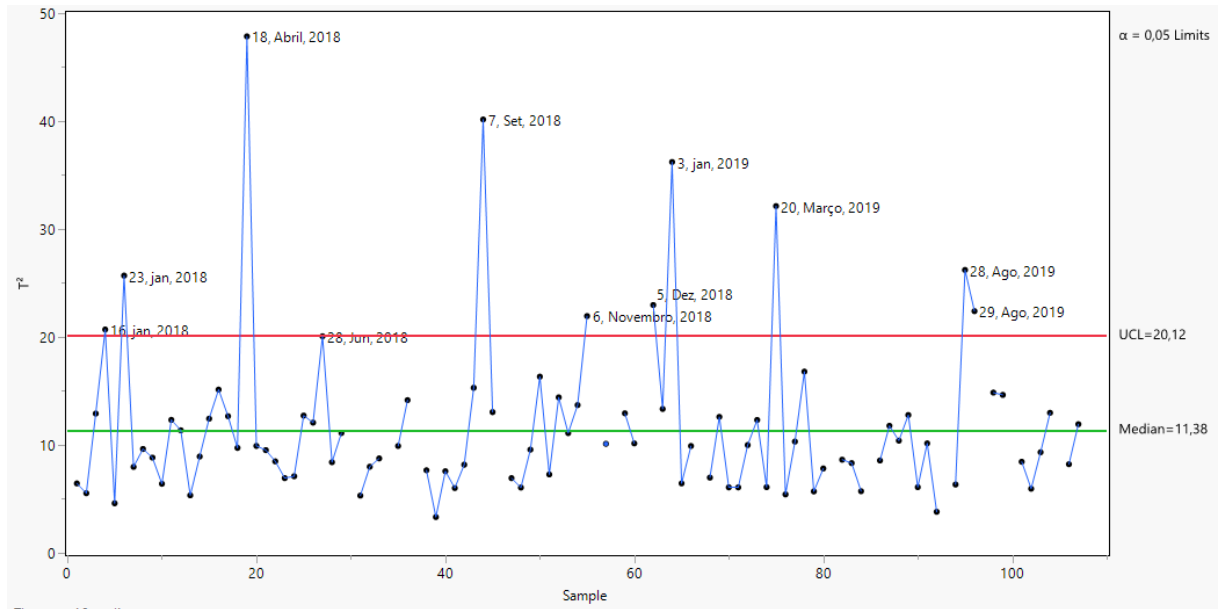


Figura G.2: Representação da estatística T^2 de *Hotelling* da amostra de papéis brancos.

G.2 Método *stepwise* - Papéis Brancos

Da observação do gráfico dos resíduos studentizados, ilustrado na Figura G.3, foram identificados os *outliers* da amostra de papéis brancos (29 de junho de 2018, 21 de agosto de 2019, 5 de julho de 2019 e 28 de agosto de 2019).

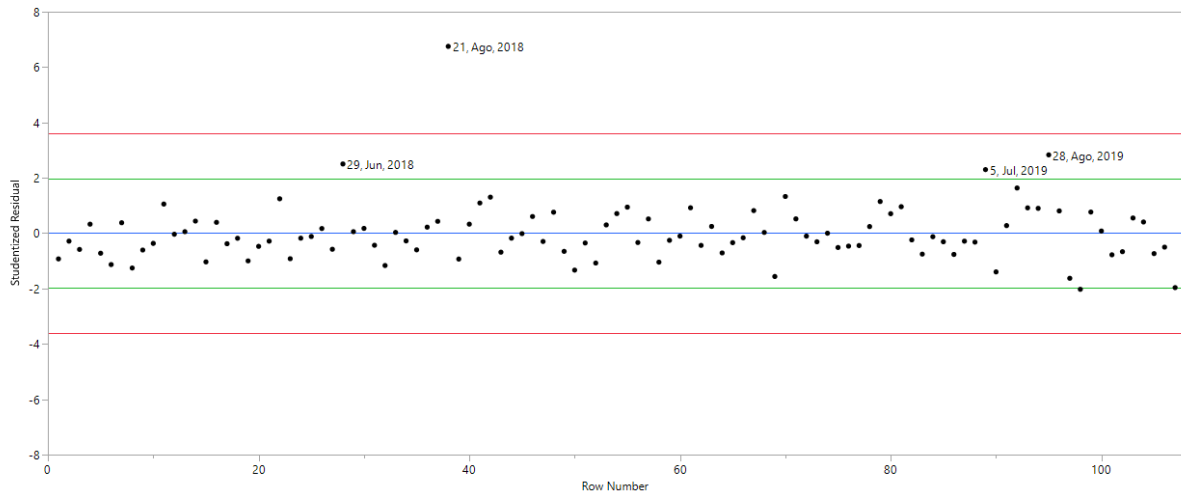


Figura G.3: *Studentized residuals* da amostra de papéis brancos.

Os limites externos, identificados a vermelho no gráfico, são os limites para o intervalo de confiança de Bonferroni de 95%, e os limites internos, a verde, são os limites da distribuição *t* de *Student* para o intervalo de confiança de 95%. Os pontos localizados fora dos limites internos foram tratados como possíveis *outliers* da amostra.

G.3 Modelos de regressão PLS - Papéis Brancos

G.3.1 VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos construídos relativos aos papéis brancos

Modelo ACPS-B

A Figura G.4 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPS-B. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando os parâmetros Celbi HB, T.carga, PP, HB e Cacia. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela G.3.

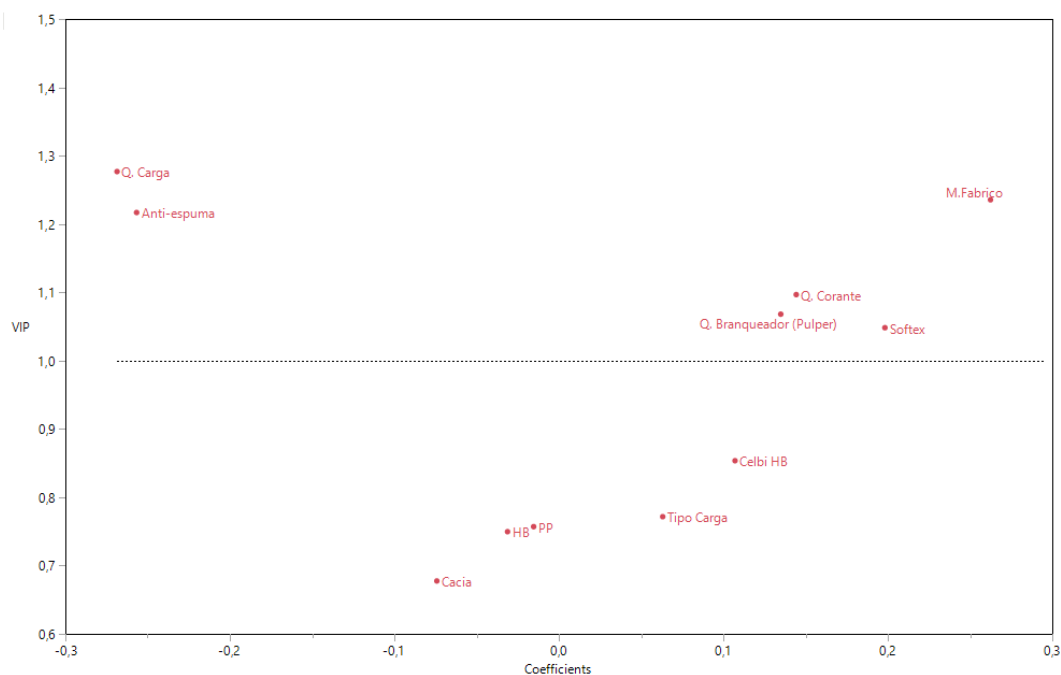


Figura G.4: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPS-B.

Tabela G.3: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.4.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.57	0.48	0.59	Corante (<i>pulper</i>)	0.197	1.19
			Branq. (<i>pulper</i>)	0.197	1.16
			Softex	0.187	0.97
			Carga	-0.285	0.95
			Anti-espumas	-0.248	0.85
			M. fabrico	0.261	0.83

Modelo ACPT-B

A Figura G.5 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPT-B.

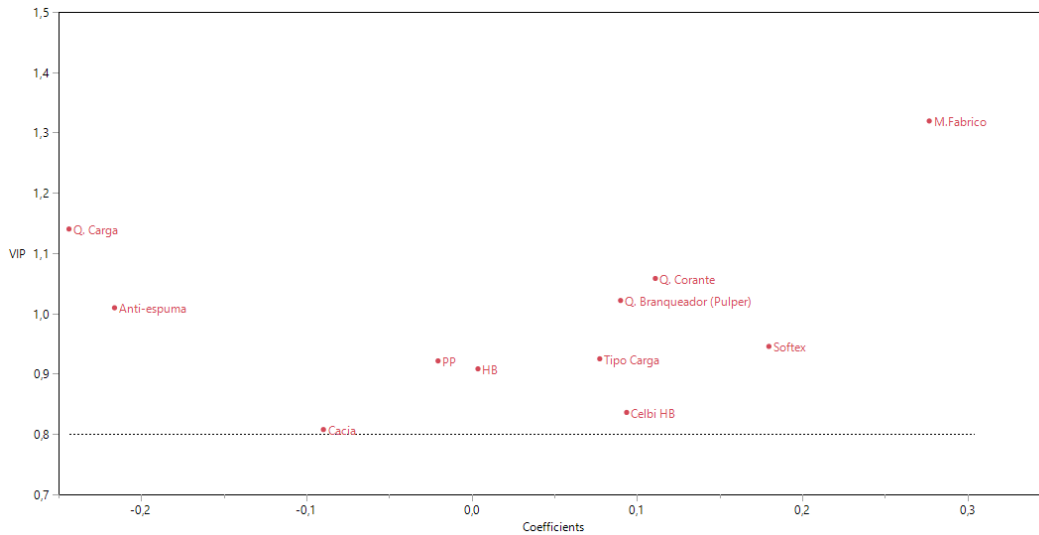


Figura G.5: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo ACPT-B.

Modelo DEF1-B

A Figura G.6 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-B. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando o parâmetro Softex. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela G.4.



Figura G.6: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-B.

Tabela G.4: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.6.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.65	0.55	0.56	Carga	-0.293	1.24
			Ag.reut.5dias	0.194	1.13
			Celbi HB	0.113	1.06
			Ag.reut	0.108	1.01
			PP	-0.052	1.00
			Branq. (<i>pulper</i>)	0.112	0.98
			Corante (<i>pulper</i>)	0.120	0.97
			HB	-0.008	0.96
			M.fabrico	0.232	0.96
			Anti-espumas	-0.224	0.91
			T.carga	0.046	0.89
			Cacia	-0.090	0.79

A Figura G.7 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo PLS indicado na Tabela G.4. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando os parâmetros Cacia. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela G.5.

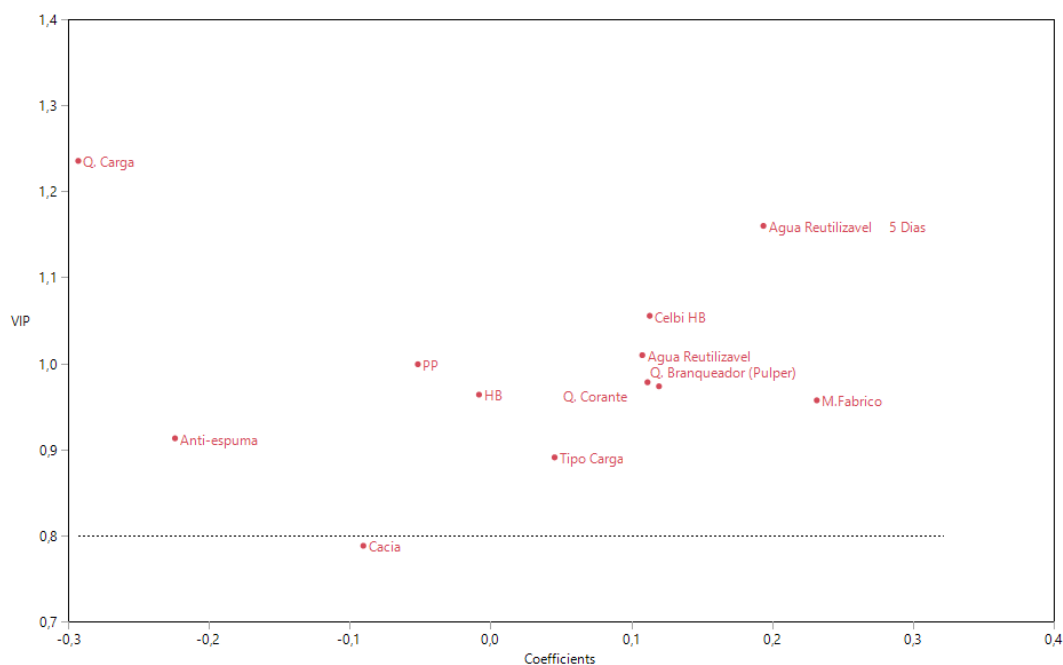


Figura G.7: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo PLS indicado na Tabela G.4.

G.3. MODELOS DE REGRESSÃO PLS - PAPÉIS BRANCOS

Tabela G.5: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.7.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.68	0.54	0.56	Carga	-0.299	1.21
			Ag.reut.5dias	0.194	1.14
			Celbi HB	0.120	1.06
			Ag.reut	0.107	0.99
			PP	-0.063	0.99
			Branq. (<i>pulper</i>)	0.115	0.98
			Corante (<i>pulper</i>)	0.122	0.97
			HB	0.005	0.94
			M.fabrico	0.225	0.90
			Anti-espumas	-0.227	0.89
			T.carga	0.066	0.87

Modelo DEF2-B

A Figura G.5 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-B.

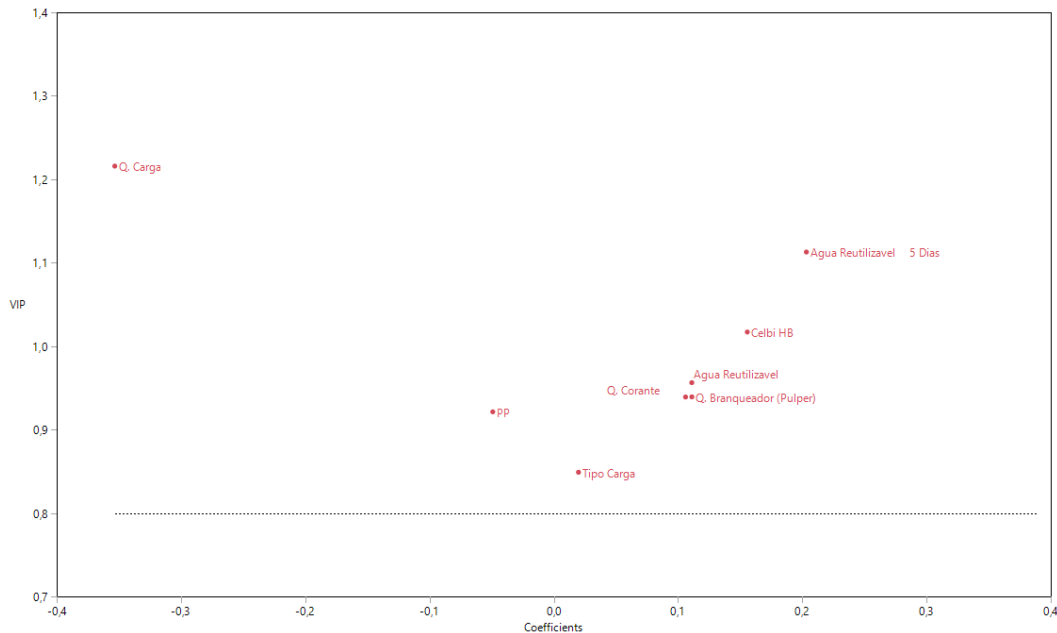


Figura G.8: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-B.

Com o intuito de analisar com maior detalhe a importância do parâmetro M.fabrico, e a diferença entre uma pasta de alta branquura de uma menos branqueada, foram construídos dois novos modelos com os parâmetros processuais selecionados para o modelo DEF2-B, adicionando o parâmetro M.fabrico. Num dos modelos foi mantido o parâmetro PP, e no outro o parâmetro PP foi substituído por Cacia. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados na construção dos modelos estão evidenciados na Tabela G.6.

Tabela G.6: Modelos de regressão PLS construídos a partir do modelo DEF2-B adicionando o parâmetro M.fabrico.

	R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
Mantendo o parâmetro PP	0.82	0.49	0.61	Carga	-0.289	1.17
				Ág.reut.5dias	0.354	1.13
				Celbi HB	0.191	1.05
				Corante (<i>pulper</i>)	0.050	0.97
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.191	0.97
				Ág.reut.	-0.035	0.96
				PP	-0.001	0.96
				M.fabrico	0.228	0.88
				T.carga	0.030	0.87
Substituindo o parâmetro PP por Cacia	0.70	0.50	0.32	Ág.reut.5dias	0.200	1.14
				Carga	-0.294	1.14
				Celbi HB	0.144	1.08
				Corante (<i>pulper</i>)	0.110	0.99
				Branq. (<i>pulper</i>)	0.123	0.98
				Ág.reut.	0.114	0.98
				T.carga	0.027	0.92
				M.fabrico	0.248	0.90
				Cacia	-0.102	0.81

Modelo STEP-B

A Figura G.5 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-B. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando os parâmetros Branq. (*SP*, t.prod.A, Basoplast, Celbi PP, Soporcel, Quebras e t.prod.gram.A). Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela G.8.

G.3. MODELOS DE REGRESSÃO PLS - PAPÉIS BRANCOS

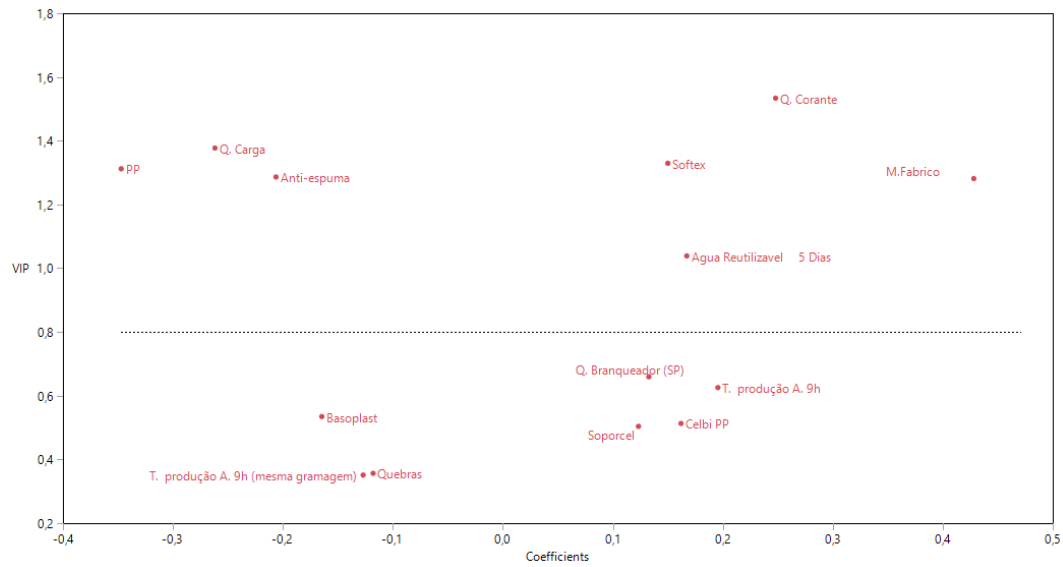


Figura G.9: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-B.

Tabela G.7: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura G.9.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.46	0.59	0.71	Corante (<i>pulper</i>)	0.222	1.18
			Carga	-0.289	1.05
			Softex	0.210	1.02
			M.fabrico	0.291	0.97
			PP	-0.189	0.97
			Anti-espumas	-0.270	0.97
			Ág.reut.5dias	0.213	0.80

G.3.2 Representação dos *loadings* dos fatores latentes relativos aos papéis brancos

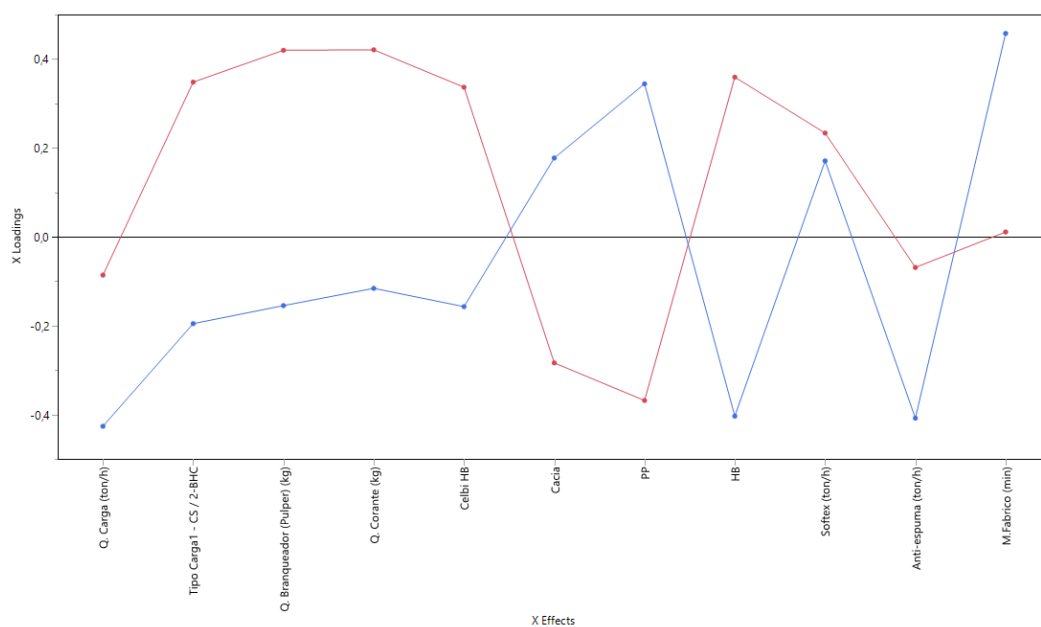


Figura G.10: *Loadings* dos fatores latentes do modelo ACPS-B. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.

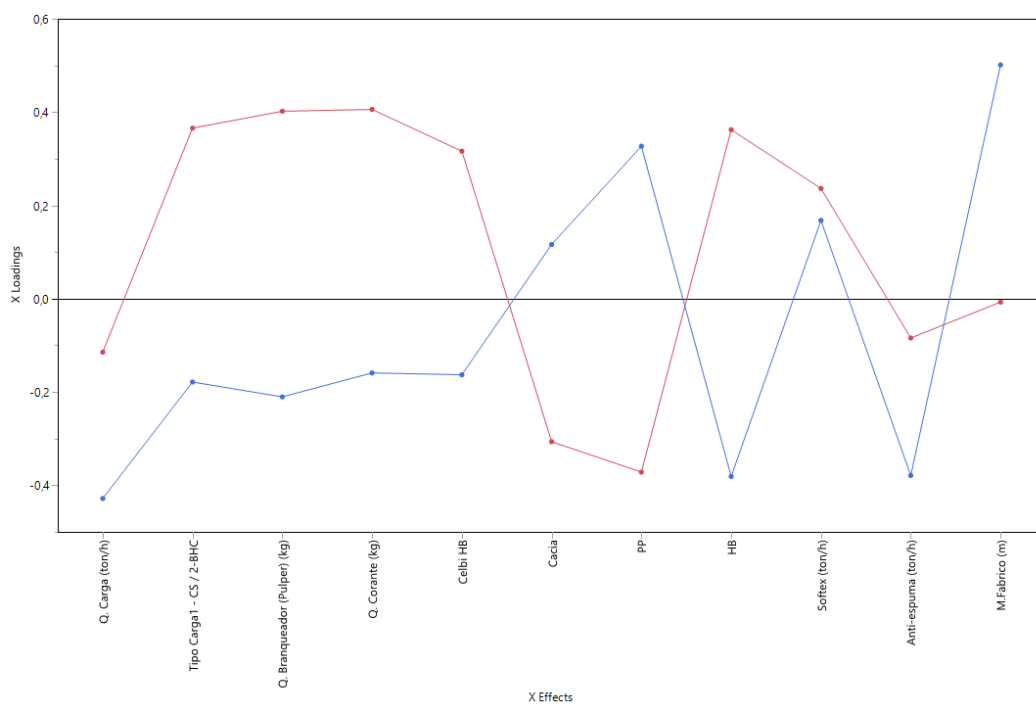


Figura G.11: *Loadings* dos fatores latentes do modelo SCPT-B. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.

G.3. MODELOS DE REGRESSÃO PLS - PAPÉIS BRANCOS

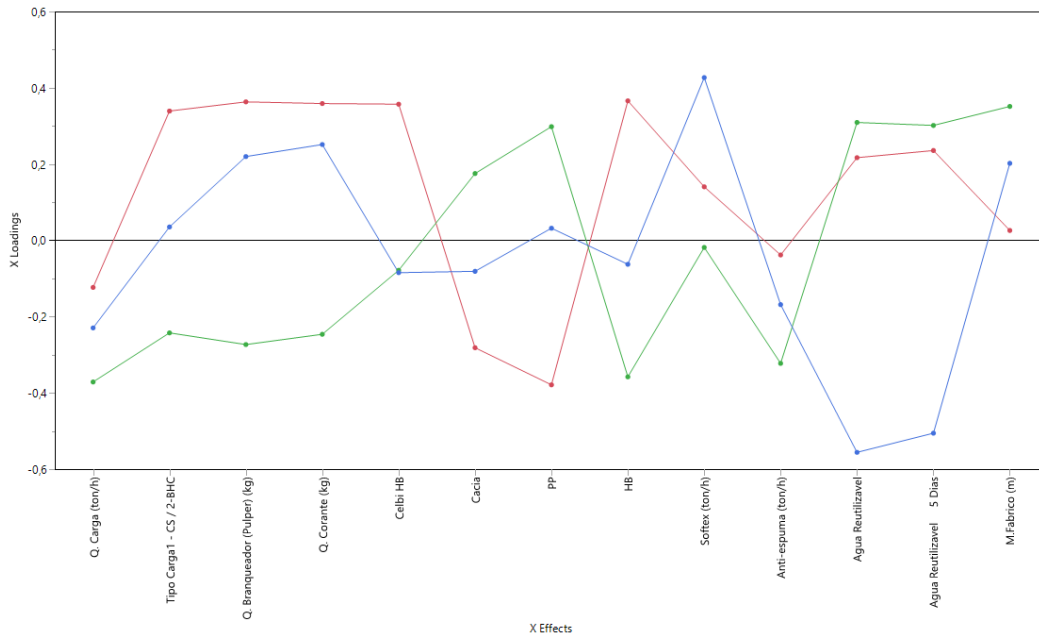


Figura G.12: *Loadings* dos fatores latentes do modelo DEF1-B. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.

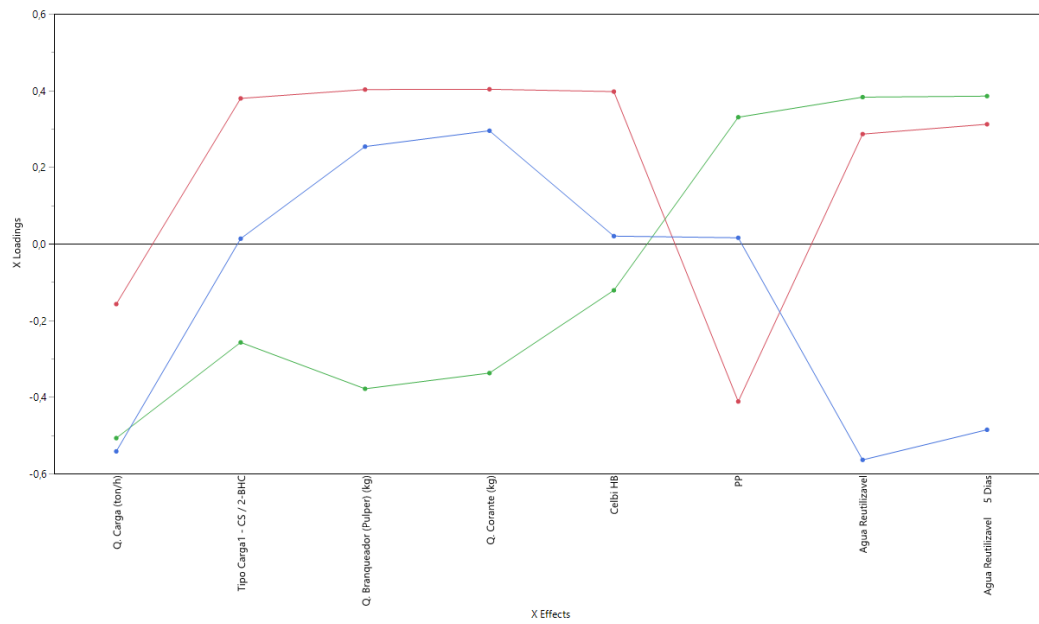


Figura G.13: *Loadings* dos fatores latentes do modelo DEF2-B. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.

G.3. MODELOS DE REGRESSÃO PLS - PAPÉIS BRANCOS

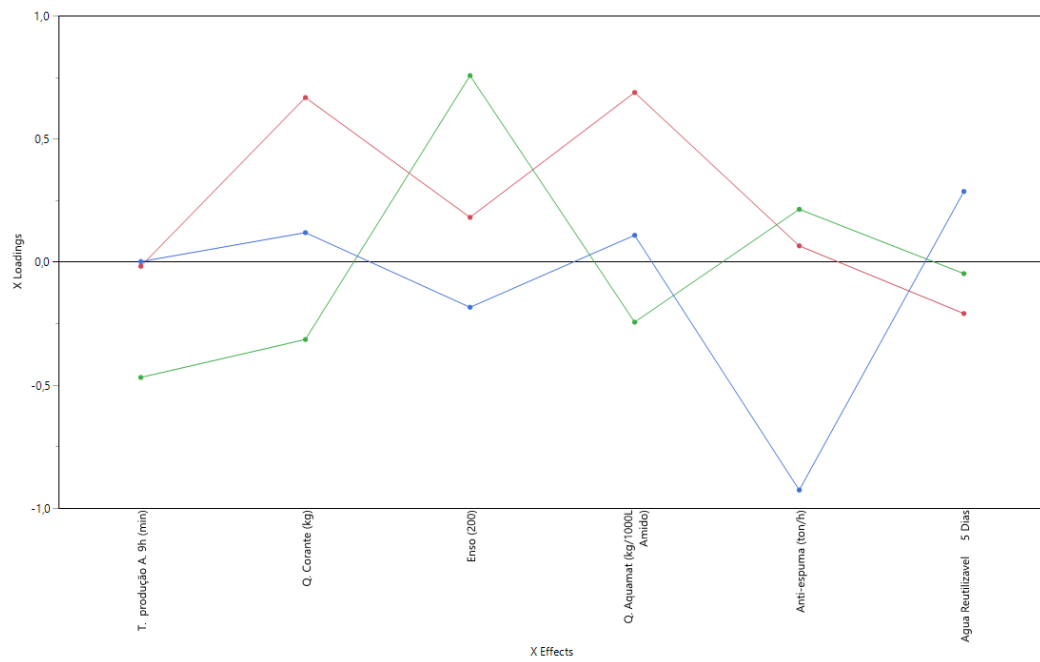
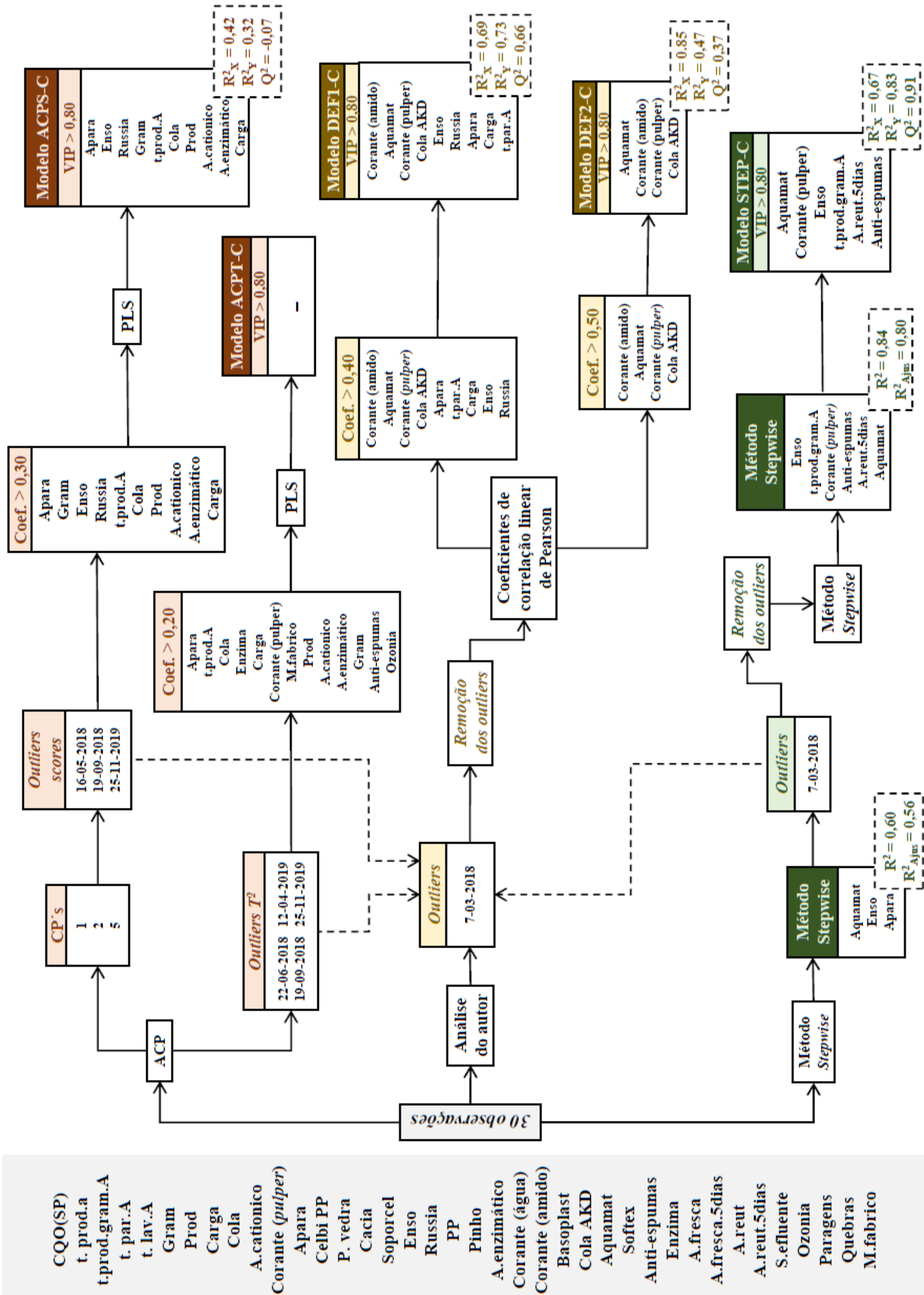


Figura G.14: *Loadings* dos fatores latentes do modelo STEP-B. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.

Apêndice H

Resultados da análise e seleção dos
parâmetros processuais relativos aos
papéis coloridos

Papéis Coloridos



- CQO(SP)
- t. prod.a
- t.prod.gram..A
- t. par..A
- t. lav..A
- Gram
- Prod
- Carga
- Cola
- A.cationico
- Corante (pulper)
- .Apara
- Celbi PP
- P. vedra
- Cacia
- Soporcel
- Enso
- Russia
- PP
- Pinho
- A.enzimático
- Corante (água)
- Corante (amido)
- Basoplast
- Cola.AKD
- Aquamat
- Sofftex
- Anti-espumas
- Enzima
- A.fresca
- A.fresca.5dias
- A.reut
- A.reut.5dias
- S.efluente
- Ozonia
- Paragens
- Quebras
- M.fabrico

H.1 ACP - Papéis Coloridos

Na Tabela H.1 encontram-se os valores dos *loadings* do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para os CP's que atendiam aos critérios enunciados na secção 4.2.1. Da análise dos dados da tabela, decidiu-se avaliar as representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2 e 5, por serem os CP's que melhor descrevem a variância inerente ao CQO(SP).

Por conseguinte, calculou-se a DSC de cada *score* à origem do referencial de cada gráfico, e foram identificadas as 3 observações (número que corresponde a 10% do total de observações da amostra) com maior DSC em cada gráfico. As representações gráficas dos *scores* para os CP's retidos estão ilustradas na Figura H.1, e na Tabela H.2 estão apresentados o número de vezes que cada observação foi considerada desviante nos gráficos da Figura H.1.

Perante o exposto na Tabela H.2, definiram-se como *outliers* as observações seguintes: 15 de maio de 2018, 19 de setembro de 2018 e 25 de novembro de 2019.

Tabela H.1: Valores dos *loadings* do pseudo-parâmetro CQO(SP) e dos parâmetros processuais para cada CP retido, relativos à amostra de papéis coloridos. A negrito indicam-se os valores dos *loadings* do CQO(SP) dos CP's selecionados.

Parâmetro	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11
t.prod.A	-0.049	0.033	-0.060	0.341	0.127	-0.078	0.203	0.243	-0.004	0.282	0.213
t.prod.gram.A	-0.084	0.066	0.042	-0.101	-0.190	0.031	0.273	-0.249	-0.336	-0.174	-0.093
t.par.A	-0.074	0.230	-0.003	0.004	-0.304	-0.123	0.097	0.266	0.172	0.014	-0.340
t.lav.A	0.172	0.157	-0.008	0.180	-0.149	-0.343	-0.053	0.187	0.012	0.122	-0.222
Gram	0.314	-0.029	0.111	-0.152	0.067	-0.054	-0.068	0.101	0.019	-0.198	0.053
CQO(SP)	0.081	-0.323	-0.051	-0.032	-0.181	0.037	0.047	-0.062	0.123	-0.061	0.041
Prod	0.379	0.039	0.045	-0.030	0.089	0.146	0.047	-0.044	0.083	-0.002	-0.135
Carga	-0.127	0.233	-0.052	0.212	0.083	0.092	-0.042	-0.174	0.269	-0.058	0.240
Cola	0.018	-0.071	0.067	0.141	-0.167	-0.199	0.052	-0.467	-0.035	-0.385	0.155
A.cationico	-0.381	-0.026	-0.046	0.045	-0.088	-0.154	-0.058	0.047	-0.065	0.000	0.124
Corante (<i>pulper</i>)	0.062	-0.279	-0.303	0.088	-0.046	0.052	0.032	-0.032	0.106	0.017	0.007
Apara	0.115	-0.155	-0.079	-0.013	-0.353	-0.063	0.033	-0.077	0.052	0.022	-0.215
Celbi PP	-0.026	0.121	0.028	0.290	-0.156	0.043	-0.212	-0.077	0.260	-0.052	-0.112
P. vedra	-0.140	0.073	-0.079	-0.292	0.105	0.016	0.280	0.001	0.046	-0.186	0.179
Cacia	0.166	0.217	0.032	0.165	-0.200	0.076	0.009	-0.140	-0.310	0.087	0.218
Soporcel	-0.187	-0.119	-0.148	-0.073	0.352	-0.044	-0.005	0.089	0.054	-0.111	-0.318
Enso	0.029	-0.219	0.308	-0.067	-0.004	-0.207	-0.012	0.040	0.179	0.106	0.221
Russia	0.030	-0.218	0.307	-0.069	-0.004	-0.211	-0.015	0.040	0.180	0.104	0.221
PP	-0.103	0.086	-0.138	0.239	0.267	-0.048	0.255	-0.001	0.099	0.005	-0.091
Pinho	-0.081	-0.202	0.293	0.083	-0.036	0.174	0.209	0.026	-0.006	0.229	0.084
A.enzimático	-0.381	-0.026	-0.046	0.045	-0.088	-0.154	-0.058	0.047	-0.065	0.000	0.124
Corante (água)	0.109	-0.009	0.005	0.148	0.026	-0.029	0.148	0.460	-0.339	-0.395	0.134
Corante (amido)	0.054	-0.302	-0.294	0.073	-0.072	0.014	0.017	0.007	0.044	0.045	0.043
Basoplast	-0.305	-0.012	0.053	0.080	-0.136	-0.134	-0.041	0.083	-0.079	-0.213	-0.090
Cola AKD	0.102	-0.260	-0.246	0.138	-0.047	-0.003	0.091	0.243	-0.138	-0.166	0.105
Aquamat	0.048	-0.302	-0.294	0.065	-0.073	0.015	0.009	-0.019	0.063	0.067	0.035
Softex	-0.188	0.058	-0.048	0.075	0.055	0.231	-0.287	0.053	0.185	-0.215	0.196
Anti-espumas	0.067	-0.042	0.100	-0.051	0.070	-0.518	0.006	0.071	0.183	-0.166	0.094
Enzima	0.062	0.038	0.241	-0.148	-0.070	0.232	-0.099	0.323	0.085	-0.236	0.058
A.fresca	0.122	0.213	-0.245	-0.038	-0.151	-0.190	-0.154	0.039	0.028	0.095	0.276
A.fresca.5dias	0.166	0.236	-0.216	-0.125	-0.013	-0.148	-0.075	0.014	0.106	0.026	0.106
A.reut	-0.058	0.132	-0.090	-0.209	-0.183	-0.150	0.435	-0.038	0.143	0.001	-0.020
A.reut.5dias	-0.080	0.099	-0.100	-0.334	-0.026	0.085	0.175	0.107	-0.061	0.321	0.188
S.efluente	0.182	0.144	-0.274	-0.099	0.167	-0.084	-0.058	-0.064	-0.050	-0.082	0.201
Ozonía	-0.086	0.022	-0.157	-0.257	-0.174	0.185	0.067	0.090	0.374	-0.194	0.026
Paragens	0.085	0.074	0.106	0.192	-0.037	0.092	0.416	-0.020	0.242	-0.046	0.130
Quebras	0.122	0.093	0.052	0.301	0.060	0.118	0.234	0.021	0.195	-0.146	-0.031
M.fabrico	0.032	-0.033	0.012	-0.053	0.417	-0.237	0.095	-0.207	0.002	-0.049	-0.146

H.1. ACP - PAPÉIS COLORIDOS

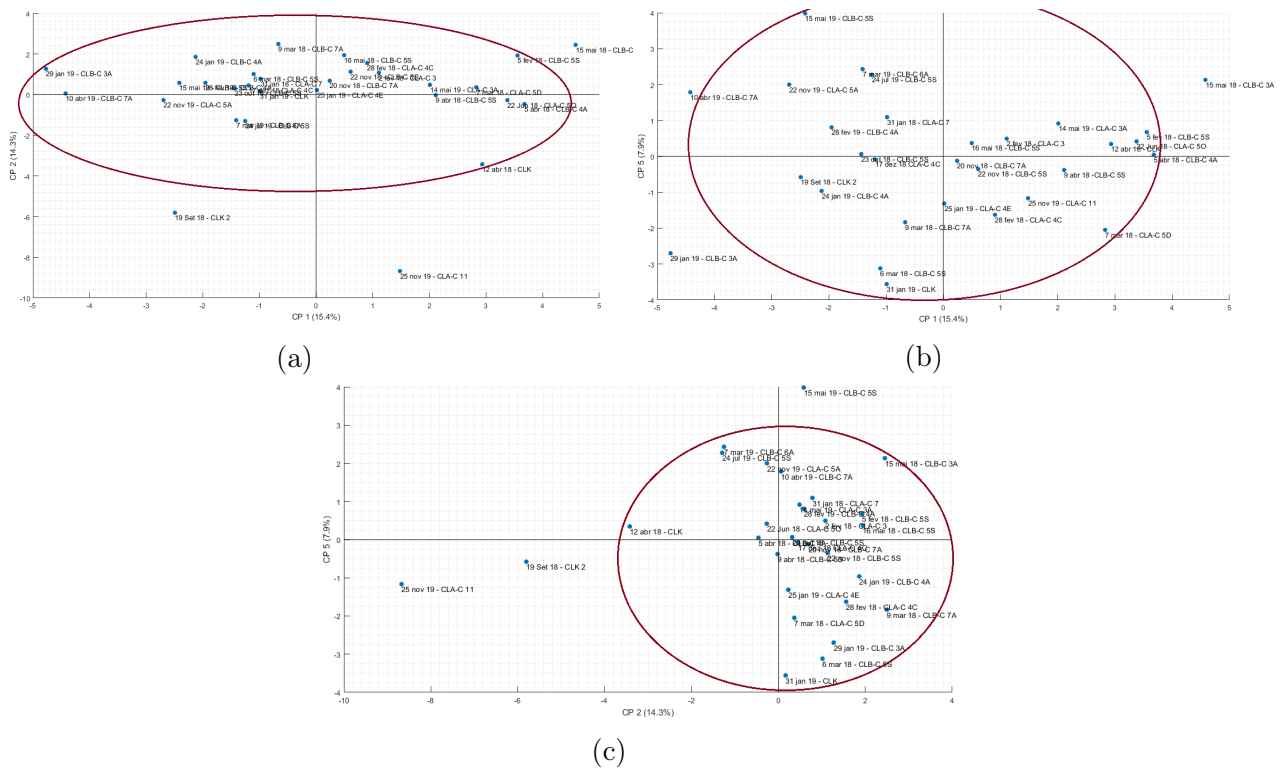


Figura H.1: Representações gráficas dos *scores* para os CP's (a) 1 e 2, (b) 1 e 5 e (c) 2 e 5.

Tabela H.2: Número de vezes que cada observação da amostra de papéis coloridos foi considerada desviante na análise das representações gráficas dos *scores* dos CP's 1, 2 e 5. A negrito indicam-se as observações consideradas *outliers* da amostra.

Observação	Nº de vezes que a observação é desviante	Observação	Nº de vezes que a observação é desviante
31-01-2018	0	28-02-2019	0
2-02-2018	0	07-03-2019	0
5-02-2018	0	10-04-2019	0
07-03-2018	0	15-05-2019	0
09-03-2018	0	24-07-2019	0
15-05-2018	1	22-11-2019	0
16-05-2018	0	25-11-2019	1
22-06-2018	0	28-02-2018	0
19-09-2018	1	06-03-2018	0
23-10-018	0	5-04-2018	0
20-11-2018	0	9-04-2018	0
22-11-2018	0	12-04-2018	0
24-01-2019	0	17-12-2018	0
25-01-2019	0	31-01-2019	0
29-01-2019	0	14-05-2019	0

Adicionalmente, analisou-se a representação da estatística T^2 de *Hotelling* com um intervalo de confiança de 95%, apresentada na Figura H.2. Na figura é indicado o limite superior de controlo (UCL). Os valores acima deste limite correspondem a *outliers*.

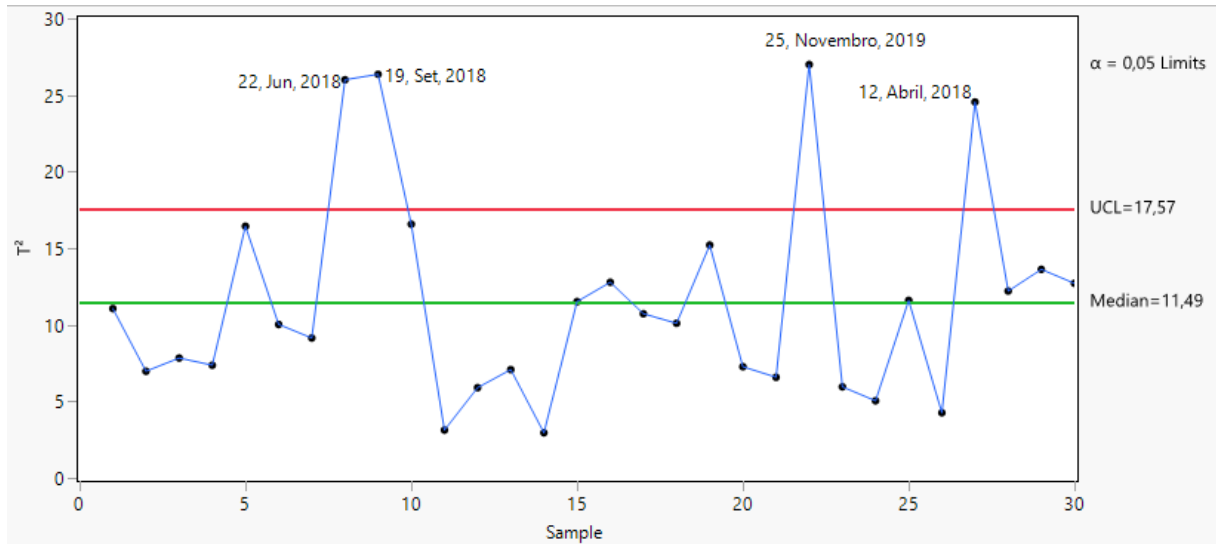


Figura H.2: Representação da estatística T^2 de *Hotelling* da amostra de papéis coloridos.

H.2 Método *stepwise* - Papéis Coloridos

Da observação do gráfico dos resíduos studentizados, ilustrado na Figura H.3, foi identificado um *outlier* na amostra de papéis coloridos - 7 de março de 2018.

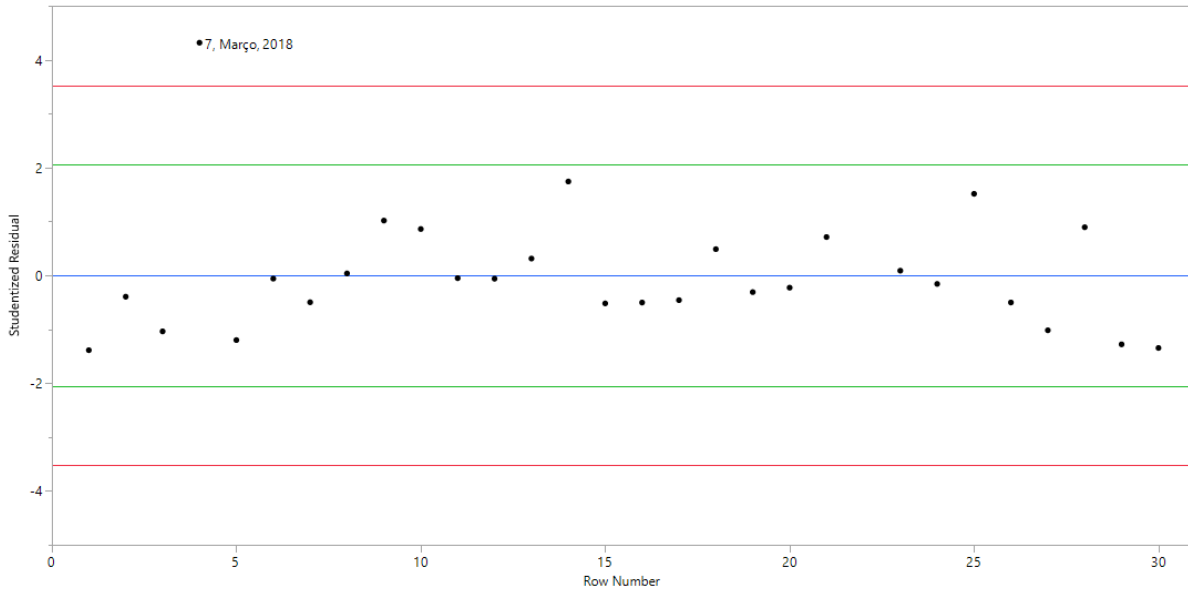


Figura H.3: *Studentized residuals* da amostra de papéis coloridos.

Os limites externos, identificados a vermelho no gráfico, são os limites para o intervalo de confiança de Bonferroni de 95%, e os limites internos, a verde, são os limites da distribuição *t* de *Student* para o intervalo de confiança de 95%. Os pontos localizados fora dos limites internos foram tratados como possíveis *outliers* da amostra.

H.3 Modelos de regressão PLS - Papéis Coloridos

H.3.1 VIP em função dos coeficientes de regressão dos modelos construídos relativos aos papéis coloridos

Modelo DEF1-C

A Figura H.4 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-C. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando os parâmetros Apará, Carga e t.par.A. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela H.3.

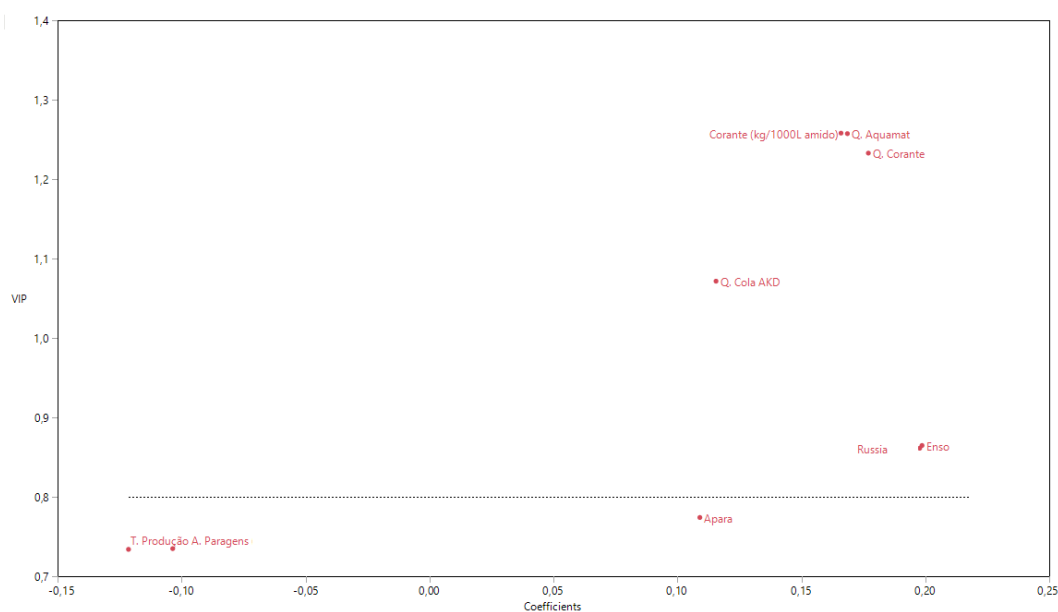


Figura H.4: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF1-C.

Tabela H.3: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.4.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.99	0.74	0.85	Corante (<i>pulper</i>)	0.400	1.13
			Corante (amido)	0.189	1.12
			Cola AKD	-0.038	1.12
			Aquamat	0.210	1.12
			Enso	0.248	0.79
			Russia	0.240	0.79

Modelo DEF2-C

A Figura H.5 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-C.

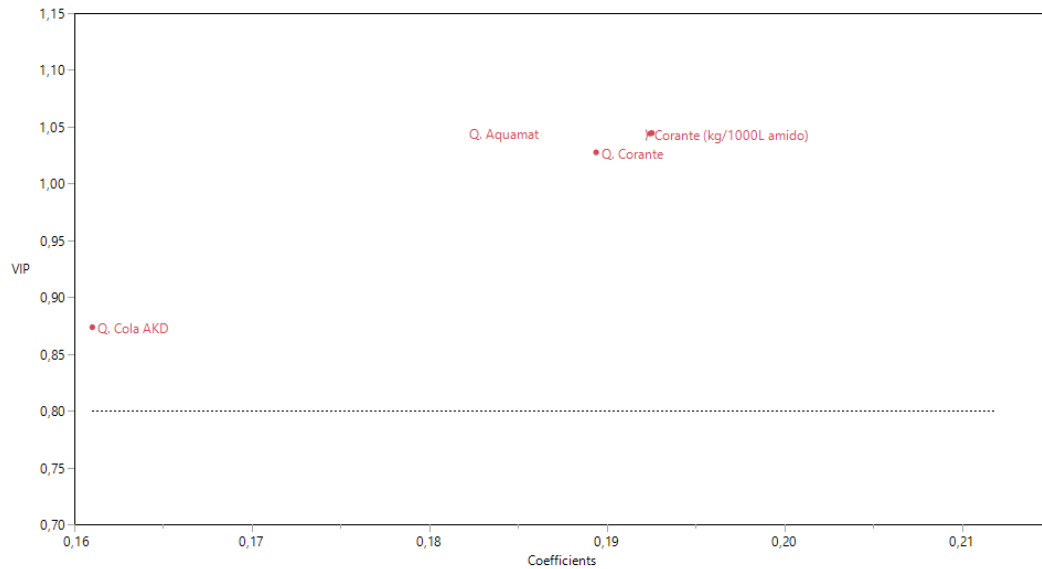


Figura H.5: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo DEF2-C.

Modelo STEP-C

A Figura H.6 ilustra os valores de VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-C. Da sua análise construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando os parâmetros t.prod.gram.A, A.reut.5.dias e Anti-espumas. Os parâmetros resultantes do ajuste dos dados para a construção deste modelo de regressão PLS estão apresentados na Tabela H.4.

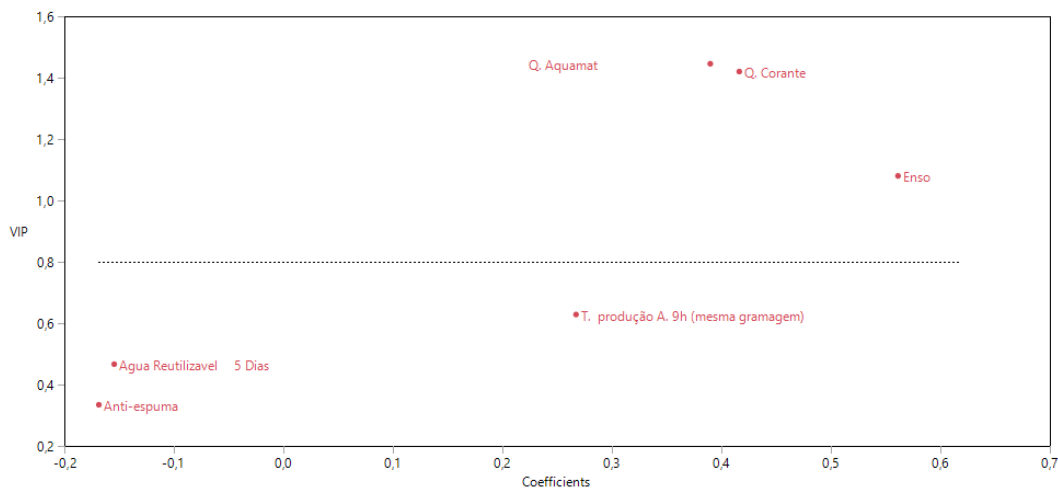


Figura H.6: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo STEP-C.

Tabela H.4: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.6.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
			Aquamat	0.384	1.10
0.99	0.74	0.62	Corante (<i>pulper</i>)	0.382	1.08
			Enso	0.488	0.80

Da análise conjunta dos valores de VIP e dos coeficientes de regressão do modelo apresentado na Tabela H.6 (Figura H.7), construiu-se um novo modelo de regressão PLS, eliminando o parâmetro Enso.

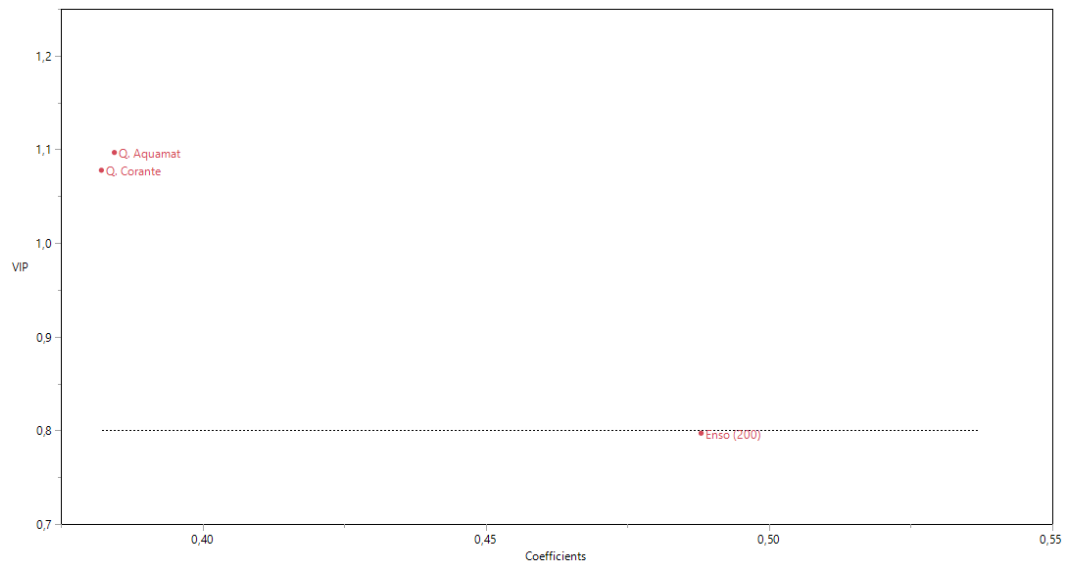


Figura H.7: Representação dos VIP em função dos coeficientes de regressão do modelo PLS indicado na Tabela H.4.

Tabela H.5: Modelo de regressão PLS construído a partir da análise da Figura H.7.

R^2_X	R^2_Y	Q^2	Regressor	Coefficiente de regressão	VIP
0.97	0.48	0.21	Aquamat	0.365	1.01
			Corante (<i>pulper</i>)	0.359	0.99

H.3.2 Representação dos *loadings* dos fatores latentes relativas aos papéis coloridos

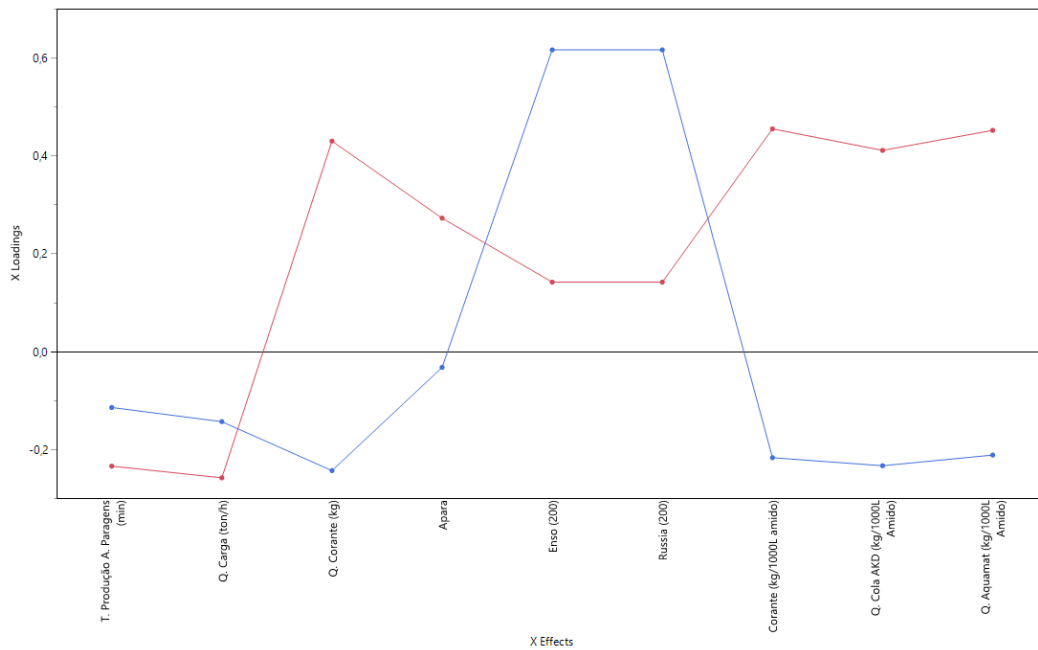


Figura H.8: *Loadings* dos fatores latentes do modelo DEF1-C. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1 e a azul do fator latente 2.

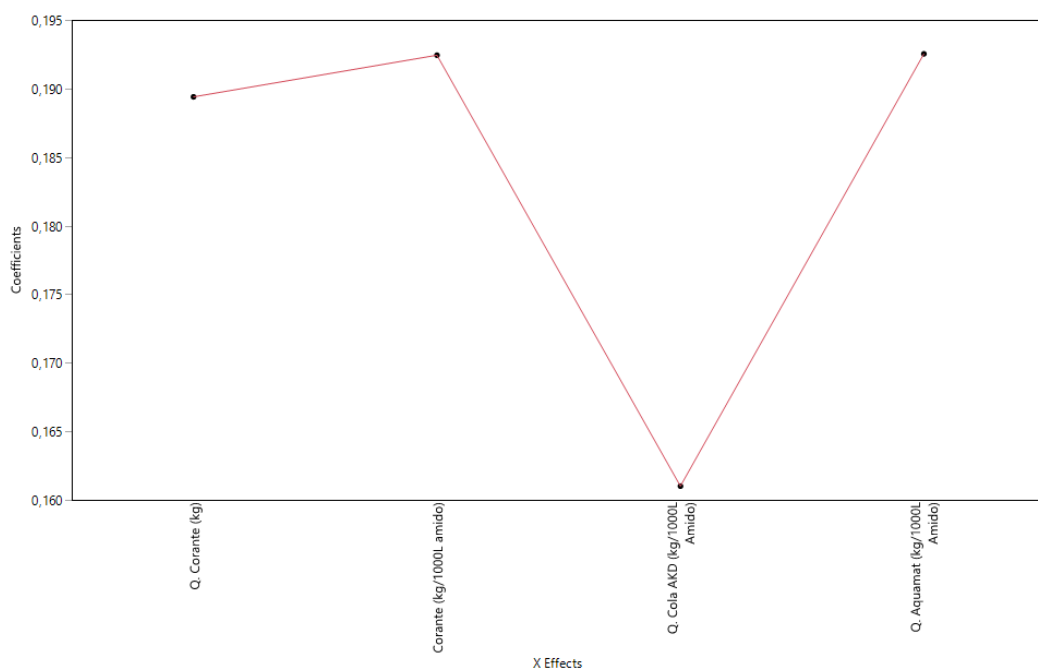


Figura H.9: *Loadings* dos fatores latentes do modelo DEF2-C.

H.3. MODELOS DE REGRESSÃO PLS - PAPÉIS COLORIDOS

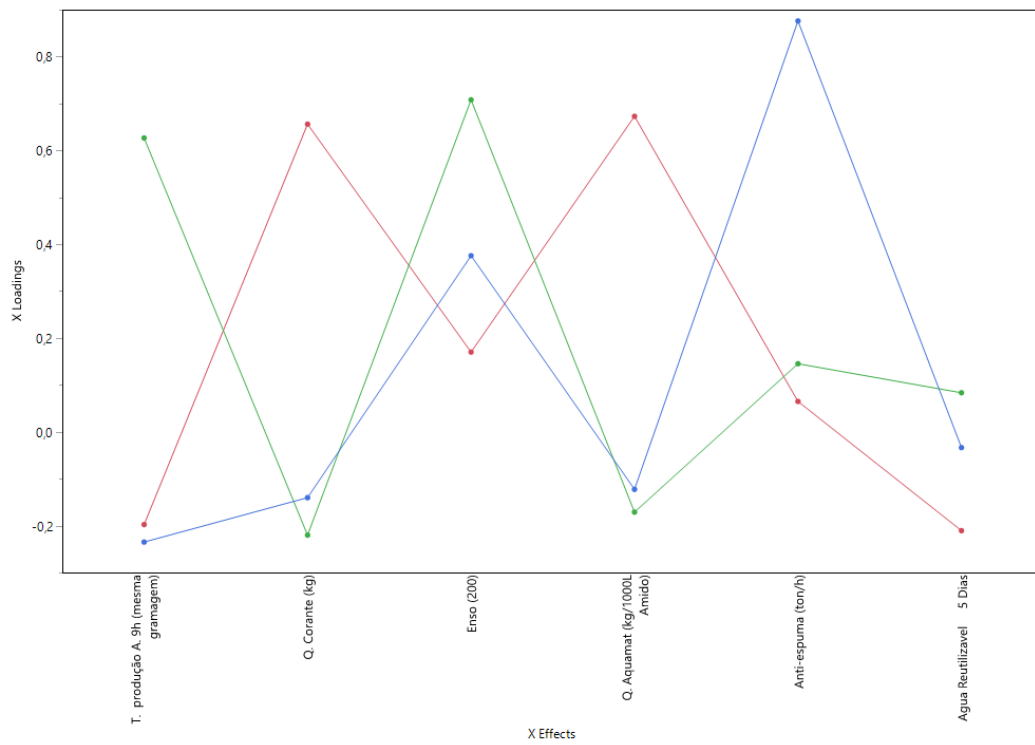


Figura H.10: *Loadings* dos fatores latentes do modelo STEP-C. A vermelho indicam-se os *loadings* do fator latente 1, a azul do fator latente 2 e a verde do fator latente 3.

Anexo I

Ficheiro Excel: Ordem de Fabrico

OF	Data		Vel m/min	PRODUTO	COR	g/m ²	ACAB.	PRODUÇÃO kg	Formato	Mud. Fab.	Quebras	Div	Início	Fim	total	M. Fab.	PARAGENS (h) outras
190012	2-jan-19	AC	187	CLB BRANCO	1	170	CAL	25580	980		900	3950	8:00	20:40	12:40		5:15
190011	2-jan-19	HC	168	ALBUS	1	210	CAL	22010	1060	2850			20:40	3:00	6:20	0:45	
190006	3-jan-19	MG	189	ALBUS	1	180	CAL	11310	70	1300	600		3:00	6:40	3:40	0:20	0:20
190005	3-jan-19	MG	188	ALBUS	1	160	CAL	21270	540	1800	2400		6:40	14:25	7:45	0:30	0:15
190010	3-jan-19	AC	188	ALBUS	1	150	CAL	4250	460	500			14:25	15:55	1:30	0:05	
190090	3-jan-19	AC	148	ALBUS	1	240	CAL	12260	460	500		1800	15:55	20:20	4:25	0:05	0:40
190008	3-jan-19	CR	116	ALBUS	1	300	CAL	12400	1180	980		1400	20:20	23:50	3:30	0:15	0:35
190007	3-jan-19	CR	109	ALBUS	1	315	CAL	15330	360			3300	23:50	6:05	6:15		2:10
190004	4-jan-19	MG	110	ALBUS ESPECIAL	1	315	CAL	14150		2050	1500	2050	6:05	10:35	4:30	0:30	1:35

Anexo II

Ficheiro Excel: Águas

Anexo III

Ficheiro Excel: Produtos químicos

		8 às 16						16 às 24						0 às 8								
Fevereiro		basoplast	softex	anti-espuma	sulfato de zinco		enzima cozinha	Chefe de turno	basoplast	softex	anti-espuma	sulfato de zinco		enzima cozinha	Chefe de turno	basoplast	softex	anti-espuma	sulfato de zinco		enzima cozinha	Chefe de turno
1					*	*					*	*	*						*	*	*	
2	80	80	50/50	*	*	120	RB	85	60	50/50	*	*	120	HC	80	70	50/50	*	*	120	MG	
3	75	75	50/50	*	*	120	RB	80	65	50/50	*	*	120	HC	70	70	50/50	*	*	120	MG	
4	70	110	50/50	*	*	120	RA	90	100	50/50	*	*	120	CR	80	80	50/50	*	*	120	MG	
5	80	70	50/50	*	*	120	HC	90	80	50/50	*	*	120	CR	75	*	50/50	*	*	120	RB	
6	80	*	50/50	*	*	120	HC	80	*	50/50	*	*	120	CR	75	*	50/50	*	*	120	RB	
7	80	*	50/50	*	*	120	HC	80	*	50/50	*	*	120	CR	80	*	50/50	*	*	120	RB	
8	80	*	50/50	*	*	120	HC	80	60	50/50	*	*	120	MG	80	50	50/50	*	*	120	RB	
9	80	60	50/50	*	*	120	CR	80	70	50/50	*	*	120	MG	80	80	50/50	*	*	120	HC	
10	80	60	50/50	*	*	120	CR								80	80	50/50	*	*	120	HC	
11	80	60	50/50	*	*	120	CR	75	70	50/50	*	*	120	MG								
12	80	70	50/50	*	*	120	CR	75		50/50	*	*	120	RB	80	80	50/50	*	*	120	HC	
13	80	65	50/50	*	*	120	RA	70	55	50/50	*	*	120	RB	80	60	50/50	*	*	120	CR	
14	80	60	50/50	*	*	120	RA	80	40	50/50	*	*	120	RB	80	60	50/50	*	*	120	CR	
15	80	50	50/50	*	*	120	RA	80	35	50/50	*	*	120	RB	80	50	50/50	*	*	120	CR	

Anexo IV

Ficheiro: Informação do processo

INFORMAÇÃO DE PROCESSO

Código de Papel: LPI 160

Nº de Bobina: 23

Nº de Fabrico: 190027

Índice Perfis: 4

	<u>Objectivo</u>	<u>Meia</u>	<u>Min.</u>	<u>Max.</u>	<u>Desv.</u>	<u>E.Corr.</u>	
Gramagem (Gr / m2):	158.0	160.0	157.5	164.1	2.17	1.00	
Humidade (%):	5.4	5.6	5.1	6.0	0.33	1.04	
Espesura (µ)	190.0	191.5	189.5	192.9	0.8	1.14	<u>Maq:</u> 1.20
Cinzas (%):	12.5	12.5				1.09	

Velocidad Maquina	189.6 m/min	Produção	3.68 T/h				
Velocidad Teia Inf.	181.4 m/min	Pressao Post-Secaria	0.7 Bar	Valvula Linha Aparas	40.0 %		
Velocidad Teia Sup.	179.5 m/min	Pressao Pre-Secaria	1.7 Bar	1 Prensa LC	51.86 Bar		
Caudal Pasta Inf.	1598.8 l/min	Caudal Cargas Inf.	42.2 l/min	1 Prensa LT	46.85 Bar		
Caudal Pasta Sup.	826.0 l/min	Caudal Cargas Sup	20.4 l/min	2 Prensa LC	49.22 Bar		
Consistencia	2.8 %	Objectivo Agua Dilucao	0.0 m3/h	2 Prensa LT	45.99 Bar		
Pressao Caixa Sup.	500.6 mmH2O	Objectivo CaCo3	16.0 l/min	Prensa Offset LC	4.05 Bar		
Pressao Caixa Inf.	492.5 mmH2O	Caudal Conla Inf.	19.1 l/h	Prensa Offset LT	3.96 Bar		
Abertura Labio Inf.	24.5 mm	Caudal Cola Sup	10.1 l/h	Prensa Size-Press LC	26.47 Bar		
Abertura Labio Sup.	15.0 mm	Caudal Branq. Optico	25.0 l/h	Prensa Size-Press LT	26.14 Bar		
Largura do Papel	202.2 cm	Caudal Agua	59.1 m3/h	Calandra	50.08 N/cm		
		Caudal Agua Reutilizada	0.0 m3/h				

Anexo V

Ficheiro Excel: Parte Diária

PARTE DIÁRIA - CHEFES DE TURNO

Das 8 horas de 2019-02-12
às 8 horas de 2019-02-13

Turno das 08-16

D

AN	OF	VELO		TIPO	PRODUTO		COR	g/m ²	ACAB.	PRODUÇÃO (Kg)	APARA (kg)			TEMPO (h)	PARAGENS (h)		OBS.	
		m/min			Mud. Fab.	Quebras					Div	Início	Fim		M. Fab.			
C	190157	111		IPO	1	300			CAL	20450				13:15		0:55		
P	190158	93		IPO	1	350			CAL	5260				13:15				A)
TOTAIS										25710	3410	3900	0	0		0:55	0:00	

Anotações às OFs - C- Concluídas - I- Interrompidas - P- Em curso

PASTAS	EUCALIPTO BRANQUEADO			PINHO BRANQUEADO/ CRU
	Celbi HB:Navia	HB:Navia	PP: Navig: FF	
Fardos	19	19	19	
Kg (Fardo)	250	250	250	

PRODUÇÃO (kg)	APARAS (kg)
CORTADEIRA	27330
BOBINADORA	610
GOFRADORA	

APARA (kg)	FABRICAÇÃO		OUTRA
	BRANCA	CORES	
4500	CLK		

QUÍMICOS	AMIDO	CATIONICO		1
		COZINHA DE COLAS	SPRAY	
				1
	ANTI-PITCH			19

TEOR EM CINZAS (% Média Diária)


ÚLTIMO ROLO ÀS 15:30

Anexo VI

Ficheiro Excel: Composições papéis

Anexo VII

Ficheiro Excel: Registo de produção

	BOLETIM DA DESINTEGRAÇÃO		DI/SP
			FOLHA N.º ____ / ____
	OF	190605	
	COR	1	
GRAMAGEM	160		
COMPOSIÇÃO FIBROSA POR CARGA			
MATERIAS PRIMAS	INICIAL (kg)	ALTERAÇÕES (kg)	
NAVIGATOR FF	500		
PONTE VEDRA	500		
APARA CLA-1	250		
TOTALS	1250		
TALCO (kg)			
O CHEFE DE TURNO			

Anexo VIII

Ficheiro Excel: Consumo-leitura das
águas

Data	Água Levada		Água Fresca		Água Reciclada		Água Reutilizada		Água Fresca - Reutilizada	Água Utilizada Tanque Geral		Saída Algas Tanque Elevação		Saída de Efluente		Consumo		
	Leitura	Consumo	Leitura	Consumo	Leitura	Consumo	Leitura	Consumo		Leitura	Consumo	Leitura	Consumo	Leitura	Consumo	Leitura	Consumo	Leitura
01/01/2018	44	44	46	46	0	0	0	0	46	49	0	0	0	0	0	0	0	0
02/01/2018	1739	1739	1737	1737	0	0	0	0	1736	1391	0	1584	0	874	0	874	0	331
03/01/2018	1557	1557	1555	1555	0	0	1	1	1554	1440	1397	2101	833	833	331	833	331	0
04/01/2018	1859	1859	1853	1853	0	0	0	0	1853	2837	1793	3685	1707	956	331	956	331	0
05/01/2018	1528	1528	1521	1521	0	0	2	2	1520	4630	1492	4821	1118	2663	331	2663	331	0
06/01/2018	1404	1404	1395	1395	0	0	3	3	1394	6122	1388	6292	1416	3781	331	3781	331	0
07/01/2018	1479	1479	1471	1471	0	0	4	4	1471	7510	1433	7708	1411	4783	331	4783	331	0
08/01/2018	1544	1544	1536	1536	0	0	4	4	1535	8943	1488	9119	1475	5879	331	5879	331	0
09/01/2018	1504	1504	1499	1499	0	0	5	5	1498	10431	1428	10594	1468	6915	331	6915	331	0
10/01/2018	1529	1529	1527	1527	0	644	6	6	1519	11859	1471	12062	1518	7887	331	7887	331	689
11/01/2018	1610	1610	1605	1605	644	1350	14	14	1591	13330	1473	13580	1556	8851	1020	8851	1020	1458
12/01/2018	1529	1529	1521	1521	1994	1175	28	28	1510	14803	1446	15136	1458	10066	2478	10066	2478	1296
13/01/2018	1509	1509	1500	1500	3169	1229	39	39	1493	16249	1443	16594	1460	11096	3774	11096	3774	1350
14/01/2018	1535	1535	1526	1526	4398	1171	46	46	1517	17692	1444	18054	1468	12200	5124	12200	5124	1306
15/01/2018	1496	1496	1487	1487	5569	1151	55	55	1474	19136	1426	19522	1380	13291	6430	13291	6430	1265
16/01/2018	1547	1547	1541	1541	6720	1182	68	68	1535	20562	1403	20902	1584	14315	7695	14315	7695	1376
17/01/2018	1484	1484	1478	1478	7902	1223	74	74	1476	21965	1152	22486	1380	15309	9071	15309	9071	1396
18/01/2018	1559	1559	1551	1551	9125	1190	76	76	1550	23117	1448	23866	1505	16439	10467	16439	10467	1456
19/01/2018	1539	1539	1534	1534	10315	990	77	77	1529	24565	1430	25371	1475	17583	11923	17583	11923	1072
20/01/2018	1506	1506	1500	1500	11305	1287	82	82	1498	25995	1449	26846	1439	18543	12995	18543	12995	1421
21/01/2018	1608	1608	1602	1602	12592	1294	84	84	1599	27444	1449	28285	1510	19639	14416	19639	14416	1421
22/01/2018	1542	1542	1539	1539	13886	1184	87	87	1533	28893	1455	29795	1493	20743	15837	20743	15837	1316
23/01/2018	1568	1568	1562	1562	15070	1313	93	93	1555	30348	1500	31288	1510	21777	17153	21777	17153	1488
24/01/2018	1548	1548	1547	1547	16383	1202	100	100	1540	31848	1465	32798	1550	23024	18621	23024	18621	1321
25/01/2018	1545	1545	1538	1538	17585	1288	117	117	1529	33313	1469	34348	1423	24093	19942	24093	19942	1410
26/01/2018	1538	1538	1531	1531	18873	1175	126	126	1520	34782	1423	35771	1477	25273	21352	25273	21352	1380
27/01/2018	1659	1659	1652	1652	20048	1282	137	137	1646	36205	1414	37248	1643	26439	22732	26439	22732	1440
28/01/2018	1545	1545	1538	1538	21330	1272	143	143	1535	37619	1427	38891	1478	27651	24172	27651	24172	1400
29/01/2018	1601	1601	1594	1594	22602	49	146	146	1590	39046	1475	40389	1573	28782	25572	28782	25572	58
30/01/2018	1706	1706	1700	1700	22651	0	150	150	1699	40521	1456	41942	1640	29950	25630	29950	25630	0