



Projeto de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

**CONTRIBUTOS PARA AS APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA PAPELEIRA COMO MATÉRIAS-PRIMAS NOUTRAS
INDÚSTRIAS**

Urbano José Sacramento Marques

Leiria, setembro de 2015



Projeto de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

**CONTRIBUTOS PARA AS APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA PAPELEIRA COMO MATÉRIAS-PRIMAS NOUTRAS
INDÚSTRIAS**

Urbano José Sacramento Marques

Projeto de Mestrado realizado sob orientação da Professora Maria Lizete Heleno,
Professora da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria

Leiria, setembro de 2015

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

“O mundo será dos curiosos, dos ligeiramente loucos e daqueles que têm uma paixão insaciada pela aprendizagem e pela temeridade”

Tom Peters, Tempos Loucos pedem Organizações Loucas, Bertrand 1994

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

- À Professora Maria Lizete Heleno, a disponibilidade enquanto orientadora e pelo acompanhamento no desenvolvimento do trabalho durante o ano, contribuindo de forma fundamental para solucionar todas as minhas dúvidas.
- Ao Professor Doutor Nelson Simões Oliveira, por permitir a minha integração no mestrado com o ano letivo a decorrer.
- Aos Engenheiros da Empresa, por permitirem o intercâmbio com a ESTG (Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria), apresentando um tema com relevância ambiental e económica ao disponibilizar a informação necessária.
- Aos meus colegas de laboratório, por me transmitirem conhecimentos e experiências de trabalhos realizados.
- Aos meus pais, por contribuírem para a minha educação e crescimento, com o amor e apoio que um filho deve receber.
- Ao Pedro, amigo e confidente presente nos momentos difíceis.
- À Susana, minha parceira que me acompanhou neste ano exaustivo de trabalho e estudo, realizando tarefas da minha responsabilidade, suportando o desgaste e sendo compreensiva, apoiando-me e incentivando-me para continuar.
- À Carolina, a minha filha recém-nascida que trouxe a alegria e o estímulo para finalizar esta tarefa.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

Este projeto teve como objetivos caracterizar os resíduos do licor verde (dregs), resíduos do apagador (grits), resíduos de lamas de cal/carbonato e resíduos de cal provenientes da etapa da caustificação integrante do processo de produção de pasta de papel e identificar aplicações alternativas à sua eliminação em aterro, com maior foco nos dregs e resíduos de lamas de cal, gerados em quantidades superiores.

Os resíduos foram alvo de uma caracterização química e granulométrica, com base no histórico de resultados, permitindo a comparação com as aplicações descritas na pesquisa bibliográfica, com matérias-primas e com produtos comerciais existentes no mercado, sendo acompanhada pela verificação da legislação em vigor.

Os resíduos da Empresa e os descritos na bibliografia são geralmente equiparados, apresentando características semelhantes, pelo que os resultados obtidos pelos diversos autores podem ser atingidos com a utilização dos resíduos em estudo.

Os setores da construção civil e agrícola são os que apresentam uma maior diversidade de aplicações teóricas, no entanto existe também a possibilidade dos resíduos da caustificação integrarem o processo de compostagem e a estabilização de estradas florestais. O forte poder neutralizante destes resíduos alcalinos e a composição maioritária em CaCO_3 permite a inclusão nas referidas aplicações, apesar de apresentarem uma forte concentração de Na e a presença de metais pesados.

A aplicabilidade destes resíduos deve ser realizada de forma indireta e parcial, ao substituir gradualmente as matérias-primas utilizadas regularmente, doseando a quantidade aplicada, pois a partir de determinados valores os inconvenientes superam os benefícios obtidos com a sua introdução.

Apesar de se verificar a viabilidade de aplicação dos resíduos em diferentes vertentes, é ainda necessário transpor o trabalho realizado em laboratório para a vertente industrial em larga escala.

Palavras-chave: grits, dregs, lamas de cal, resíduos de cal, aplicação, valorização.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

The main purposes of this project were to characterize the residues of the green liquor dregs, slaker grits, lime sludge and lime wastes from the causticizing step of pulp production process and to identify alternative applications to their elimination in landfills, with greater focus on dregs and lime sludge wastes, generated in higher volumes

The residues were subjected to a chemical and granulometric characterization, based on the historic of results, and the results obtained allowed a comparison with the applications described in the literature, with raw materials and commercial products on the market, checking the legality of their use.

The wastes from the Company and those described in the literature are generally equivalent, with similar characteristics, meaning that the results obtained by the different authors can also be achieved with the use of wastes in study.

It was found that the sectors of construction and agriculture are those with a wider range of theoretical applications; however there is also the possibility to integrate the residues from the causticizing process in the composting process and stabilization of forest roads.

The strong neutralizing power of these alkaline residues and their majority composition of CaCO_3 allows the inclusion in these applications, despite having a high concentration of Na and the presence of heavy metals.

The applicability of such waste should be carried out indirectly and partially, to gradually replace the raw materials used regularly, dosing the amount applied because from certain values the drawbacks outweigh the benefits gained from its introduction.

Although it is feasible to apply the wastes in various areas, it is still necessary to implement the work done in the laboratory to the industrial shed in large numbers.

Key-Words: green liquor dregs, slaker grits, lime sludge, lime wastes, application, valorization

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice de Figuras

Figura 1_Empresas representantes da CELPA.....	3
Figura 2_Organograma da organização da Empresa.....	8
Figura 3_Processo kraft da Empresa	11
Figura 4_Etapa da LCO	13
Figura 5_Etapa do branqueamento	14
Figura 6_Ciclos de recuperação de químicos no processo kraft.	16
Figura 7_Evaporadores de múltiplo efeito	17
Figura 8_Reacções químicas ocorridas na caldeira de recuperação.....	18
Figura 9_Etapa da caustificação	19
Figura 10_Visão geral da transformação de licor verde em licor branco.....	19
Figura 11_Imagem representativa do apagador e geração de grits.	21
Figura 12_Amostras dos resíduos da caustificação. A - dregs, B - grits, C - resíduos de lamas de cal, D - resíduos de cal..	25
Figura 13_Representação da evolução da produção de pasta de papel e da geração dos diferentes resíduos ao longo dos anos.	28
Figura 14_Evolução temporal do encaminhamento dos quatros resíduos para destinos distintos.....	28
Figura 15_Quantidade de resíduos encaminhados para os diferentes destinos em 2014....	29
Figura 16_Custos representativos dos resíduos em 2014.....	30
Figura 17_Mapas de concessões mineiras	35
Figura 18_Distribuição do pH dos solos em Portugal Continental	40
Figura 19_Efeito do pH na disponibilidade dos nutrientes para os vegetais.....	41
Figura 20_Progresso de compostos de clínquer nas diferentes fases de um forno.....	49
Figura 21_Comparação de enxofre, cloretos e de metais pesados dos dregs da Empresa e de Castro e colaboradores.....	78
Figura 22_Comparação de enxofre, cloretos e de metais pesados dos dregs da Empresa e de Castro e colaboradores.....	79
Figura 23_Curva granulométrica dos grits e dregs da Empresa.....	81
Figura 24_Curva granulométrica dos grits e dregs utilizados por Miranda e colaboradores na aplicação de misturas betuminosas.....	81

Figura 25_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits e solo apresentados por Miranda e colaboradores.	84
Figura 26_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits e solo apresentados por Pinheiro e colaboradores.	85
Figura 27_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits apresentados por Magalhães e Alves.....	86
Figura 28_Comparação de nutrientes dos dregs da Empresa e de Zambrano e colaboradores aplicados no processo de compostagem.	90
Figura 29_Curva granulométrica dos dregs da Empresa e do sedimento argiloso apresentado por Makitalo e colaboradores.	93
Figura 30_Curva granulométrica de quatro tipos de dregs utilizados por Makitalo e colaboradores na aplicação de coberturas secas de minas.....	93
Figura 31_Comparação da concentração de metais pesados presentes nos resíduos de lamas de cal da Empresa e de Deka e Yasmin aplicados em cultura de peixe.	95
Figura 32_Comparação da concentração de metais pesados presentes nos resíduos de lamas de cal da Empresa e de Yasmin e colaboradores aplicados em crescimento de plâncton...	96

Índice de Tabelas

Tabela 1_Códigos LER, segundo a Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.....	31
Tabela 2_Valores limite de concentração (VLC) de metais pesados nas lamas para aplicação agrícola, segundo o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro.	32
Tabela 3_Legislação consultada.....	36
Tabela 4_Composições gerais dos principais constituintes do clínquer e dos resíduos da Empresa.	49
Tabela 5_Concentração de metais em lamas da ETAR e efluente após adição de dregs....	57
Tabela 6_Avaliação do potencial de aplicabilidade a partir de fundamentos teóricos.....	61
Tabela 7_Intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs) da Empresa desde 2009 até 2015.	64
Tabela 8_Conversão do intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs) da Empresa desde 2009 até 2015.	65
Tabela 9_Intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.	65
Tabela 10_Conversão do intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.	66
Tabela 11_Intervalo de resultados dos resíduos de lamas de cal da Empresa desde 2009 até 2015.	67
Tabela 12_Conversão do intervalo de resultados dos resíduos de lamas de cal da Empresa desde 2009 até 2015.	68
Tabela 13_Intervalo de resultados dos resíduos de cal da Empresa desde 2009 até 2015..	68
Tabela 14_Conversão do intervalo de resultados dos resíduos de cal da Empresa desde 2009 até 2015.	70
Tabela 15_Resultados da análise granulométrica aos resíduos de 2015	70
Tabela 16_Apresentação das principais características de produtos corretivos do solo.	72
Tabela 17_Exibição das principais características de adubos comerciais.....	72
Tabela 18_Comparação dos VLC estabelecidos na legislação para as lamas de depuração e os resíduos da Empresa	74
Tabela 19_Constituição maioritária de argila, calcário, dregs e grits da Empresa e de Castro e colaboradores.....	76

Tabela 20_Composição de elementos comuns dos principais constituintes do clínquer e dos resíduos da Empresa.	77
Tabela 21_Resultados de elementos constituintes de Dregs e grits da Empresa e do estudo revelado por Modolo e colaboradores em 2010.	82
Tabela 22_Comparação das características das lamas de cal de vários autores com as lamas de cal da Empresa.	83
Tabela 23_Comparação das características de grits utilizados por Machado e colaboradores e resíduos de lamas de cal de Mahmoudkhani e colaboradores com os grits e resíduos de lamas de cal da Empresa para aplicação na estabilização de estradas florestais.....	87
Tabela 24_Relação entre as características dos efluentes de Poykio e a legislação portuguesa.....	89
Tabela 25_Comparação de parâmetros pertencentes a dregs da Empresa e dregs utilizados por Makitalo e colaboradores.	91
Tabela 26_Comparação de metais pesados de dregs da Empresa e dregs utilizados por Makitalo e colaboradores.....	92
Tabela 27_Encaminhamento teórico dos resíduos, para os destinos mais apropriados atualmente.....	99

Lista de Siglas

AE – Areia equivalente
AM – Azul metileno
AOX – Compostos orgânicos halogenados
a.s/tpsa- absolutamente seco/toneladas de pasta seca ao ar
CCE – Carbonato de cálcio equivalente
CE – Condutibilidade elétrica
CELPA – Associação da indústria papeleira
CO – Carbono orgânico
COT – Carbono orgânico total
CRA – Capacidade de retenção de água
CTC – Capacidade de troca catiónica
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
EMAS – Sistema de eco-gestão e auditoria da União Europeia
ER – Eficiência relativa
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
IP – Índice de plasticidade
LCO – Lavagem, crivagem e deslinhificação com oxigénio
LER – Lista europeia de resíduos
LL – Limite de liquidez
LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LP – Limite de plasticidade
MO – Matéria orgânica
NA – Não aplicável
ND – Não detetável
OHSAS – Sistemas de gestão de segurança e da saúde no trabalho
PI – Perda por ignição
PIB – Produto interno bruto
PNRT – Poder relativo de neutralização total
P/O – Peróxido de hidrogénio/Oxigénio
Q/D – Quelante/Dióxido de cloro
RM – Resíduo mineral
SGA – Sistemas de gestão ambiental
SGE – Sistemas de gestão de energia
SGQ – Sistemas de gestão da qualidade
STF – Sólidos totais fixos
STV – Sólidos totais voláteis
VLC – Valores limite de concentração
VLE – Valores limite de emissão
VN – Valor neutralizante
VR – Valor de reatividade

Elementos químicos

Al – Alumínio

As – Arsénio

Ba – Bário

Be – Berílio

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

Co – Cobalto

Cr – Crómio

Cu – Cobre

F – Flúor

Fe – Ferro

Hg – Mercúrio

K – Potássio

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

N – Azoto

Na – Sódio

Ni – Níquel

P – Fósforo

Pb – Chumbo

Rb – Rubídio

S – Enxofre

Sb – Antimónio

Se – Selénio

Si – Silício

Sr – Estrôncio

V – Vanádio

Zn – Zinco

Zr – Zircónio

Compostos

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

CaCO_3 – Carbonato de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

CO_3^{2-} – Ião carbonato

Fe_2O_3 – Óxido de ferro (III)

K_2O – Óxido de potássio

MgO – Óxido de magnésio

MnO_2 – Dióxido de manganês

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ – Carbonato de sódio monohidratado

Na_2O – Óxido de sódio

P_2O_5 – Pentóxido de fósforo

SiO_2 – Sílica

SO_4^{2-} – Ião sulfato

TiO_2 – Dióxido de titânio

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de Siglas.....	xiii
Índice	xv
1.Introdução.....	1
1.1. Objetivos	4
1.2. Estrutura do trabalho	4
2.Identificação da empresa	7
2.1. Organização empresarial	7
2.2. Preocupações ambientais da empresa	9
3. Processo kraft e origem dos resíduos	11
3.1. Preparação de madeiras	12
3.2. Impregnação e cozimento.....	12
3.3. LCO (Lavagem, crivagem e deslinhificação com oxigénio).....	13
3.4. Branqueamento.....	14
3.5. Depuração, formação e secagem da folha.....	15
3.6. Recuperação química	15
3.7. Caustificação	18
4.Caracterização dos resíduos.....	25
4.1. Resíduos do licor verde (dregs).....	26

4.2. Resíduos do apagador (grits).....	26
4.3. Resíduos de Lamas de carbonato (carbonato de cálcio)	27
4.4. Resíduos de cal.....	27
5. Legislação aplicável	31
6. Enquadramento teórico.....	39
6.1 Aplicabilidade de resíduos nos solos para correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes	39
6.2. Escoamento dos resíduos inorgânicos da indústria papelreira para a construção civil.....	48
6.2.1. Utilização de dregs e grits como matéria-prima na produção de clínquer	48
6.2.2. Inclusão de dregs e grits como constituintes de misturas betuminosas.....	50
6.2.3. Utilização de lamas de cal para obtenção de argamassas de cimento	51
6.2.4. Substituição de areia por uma mistura dregs-grits na construção civil	52
6.2.5. Produção de tijolos a partir de dregs e lamas de cal.....	52
6.2.6. Produção de tijolo solo-cimento com introdução de grits	53
6.2.7. Produção de blocos prensados de solo-cimento com grits	53
6.2.8. Produção de blocos de vedação com resíduos de cal	54
6.2.9. Produção de elementos de concreto para pavimentos com a aplicação de grits	54
6.2.10. Incorporação de dregs e grits na produção de agregados leves de argila expandida.....	55
6.3. Estabilização de estradas florestais	55
6.4. Aplicação de dregs e resíduos de lamas de cal no tratamento de efluentes	56
6.5. Reduzir a queda de pH no processo de compostagem	58
6.6. Construção de coberturas secas nas minas utilizando dregs para evitar drenagem ácida das rochas.....	58
6.7. Cultura de peixe com resíduo de lamas de cal	59
6.8. Crescimento e desenvolvimento de plâncton com resíduo de lama de cal	60

6.9. Síntese do enquadramento teórico.....	60
7. Tratamento e discussão de informação.....	63
7.1 Aplicabilidade de resíduos nos solos para correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes	71
7.2. Escoamento dos resíduos inorgânicos da indústria papelreira para a construção civil.....	75
7.2.1. Utilização de dregs e grits como matéria-prima na produção de clínquer	76
7.2.2. Inclusão de dregs e grits como constituintes de misturas betuminosas.....	80
7.2.3. Utilização de lamas de cal para obtenção de argamassas de cimento	82
7.2.4. Produção de tijolo solo-cimento com introdução de grits	83
7.2.5. Produção de blocos prensados de solo-cimento com grits	84
7.2.6. Produção de elementos de concreto para pavimentos com a aplicação de grits	85
7.3. Estabilização de estradas florestais	86
7.4. Aplicação de dregs para neutralização de efluentes ácidos.....	88
7.5. Reduzir a queda de pH no processo de compostagem	89
7.6. Construção de coberturas secas nas minas utilizando dregs para evitar drenagem ácida das rochas.....	90
7.7. Cultura de peixe com resíduo de lamas de cal	94
7.8. Crescimento e desenvolvimento de plâncton com resíduo de lama de cal	95
7.9. Resíduos de cal.....	96
7.10. Propostas de valorização	97
8. Conclusões e perspectivas futuras.....	101
Bibliografia.....	105
Anexos.....	113

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

1. Introdução

A qualidade de vida humana está associada à utilização dos recursos naturais existentes no planeta, sendo consumidos por vezes até à sua extinção, a sua maioria sem um plano pré-definido, sem regras e sem ponderar as consequências destes consumos, sendo importante apenas as questões económicas e descurando as questões ambientais.

Após a revolução industrial, começaram a surgir preocupações com a poluição atmosférica, devido às elevadas emissões de poluentes para a atmosfera, aumento do ruído proveniente do funcionamento de máquinas, contaminação de rios e águas subterrâneas que provocaram doenças e epidemias.

O agravamento dos problemas de saúde, escassez de recursos, afetação da qualidade de vida e a consciencialização humana para as questões ambientais, associada ao desenvolvimento tecnológico e ao conhecimento adquirido, permitiu serem introduzidas normas, regras e limites, tendo como objetivo principal assegurar a continuação da vida na Terra.

A atividade industrial desenvolvida e a sua velocidade de produção de bens e produtos para fazer face às exigências da atualidade é excelente, quer para a população, quer para a economia do país. Apesar das vantagens, o fabrico de um produto requer consumo de matérias-primas e gera resíduos, quer no local de produção, quer no local de consumo.

O destino dos resíduos é um problema atual, tal como a sua recolha, transporte, tratamento, valorização e eliminação. A implementação da legislação para este setor com alterações permanentes revela o quão importante é este tema para os chefes de estado. A gestão de resíduos requer procedimentos para a prevenção e diminuição da sua geração, atuando na fonte, antes dos resíduos existirem, otimizando os processos.

O setor da indústria de pasta de papel é de extrema importância para o país, no que diz respeito à economia do país, ao nível de exportações realizadas, relevância para riqueza e produto interno bruto (PIB), tal como para a sociedade no que diz respeito à empregabilidade. Sendo um setor com um peso tão significativo, está ainda associado à

produção de energia térmica e elétrica, tal como ao desenvolvimento florestal, fator importante para satisfazer as suas necessidades de matéria-prima.

O processo de produção de pasta de papel origina vários resíduos distintos, sendo de origem sólida e líquida. No entanto, e como objeto de estudo, os resíduos sólidos apresentam uma preocupação crescente pelo espaço físico que ocupam. O encaminhamento adequado e a sua valorização são primordiais, para evitar a sua deposição em aterro, uma prática comum e sem sustentabilidade.

A legislação europeia, tal como o mercado e a preocupação ambiental da população, estimulam e exercem pressão para que haja uma crescente preocupação com os resíduos da indústria de pasta de papel. A diminuição de locais disponíveis para serem utilizados como aterros sanitários, determina que os aterros existentes devem permanecer ativos por mais anos, diminuindo a quantidade de resíduos depositados em aterro, aumentando a sua vida útil e valorizando os resíduos como materiais ou como forma de energia (Nurmesniemi, H. *et al*, 2007).

A eficiência de uma indústria está aliada à geração de resíduos, pois quanto maior a quantidade de resíduos gerados, menor a sua eficiência. É essencial que exista controlo da quantidade de resíduos gerados, para garantir a sustentabilidade, e que exista um plano para a sua valorização (CEPI, 2004). A indústria papeleira é responsável pela geração de uma elevada quantidade de resíduos, sendo estimada a geração de 100 toneladas de resíduos para 550 toneladas de pasta de papel produzidas, segundo o boletim estatístico de 2008, da Celpa-Associação da indústria papeleira (Modolo, R. *et al*, 2010).

A preocupação primordial deve-se focar na eficiência processual ao apresentar soluções que minimizem a geração de resíduos, de modo a otimizar procedimentos e modos de atuar. Uma vez gerados os resíduos, é de extrema importância encontrar soluções para evitar a sua deposição em aterro, para evitar impactos económicos, ambientais e energéticos. Tem-se caminhado no sentido de finalizar o estatuto de resíduo, para considerar subprodutos, sendo o resíduo uma substância ou objeto de que o detentor se deve desfazer preferencialmente de forma sustentável, enquanto o subproduto é a substância ou objeto que poderá ser utilizado como matéria-prima noutros processos ou aplicações que valorizem estes resíduos, desde que exista a certeza da sua utilização (Decreto-Lei n.º 178/2006, 5 de setembro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, 17 de

junho). Sendo, por definição, o subproduto algo valorizável e de maior sustentabilidade, é essencial as empresas procederem à alteração da classificação, no entanto, este trabalho aborda apenas resíduos por definição.

As áreas da construção civil, nomeadamente a incorporação em materiais de construção e a aplicação nos solos, principalmente solos florestais, têm sido alvo de vários estudos e artigos publicados. Dependendo das características físicas e químicas dos resíduos é possível avaliar a sua aplicação em betuminosas, argamassas, tijolo, cerâmica, clínquer para cimento, entre outros, podendo melhorar a estabilização de metais pesados e substâncias tóxicas.

Como todos os negócios, a gestão de resíduos não é diferente e depende dos custos, viabilidade técnica, fiabilidade e de mercado que aceite este subproduto (Seyyedalipour, S.F. *et al*, 2014).

A produção de pasta de papel e papel em Portugal é assegurada pelas empresas que pertencem à CELPA (Associação da indústria papelreira), sendo representadas geograficamente na figura 1.

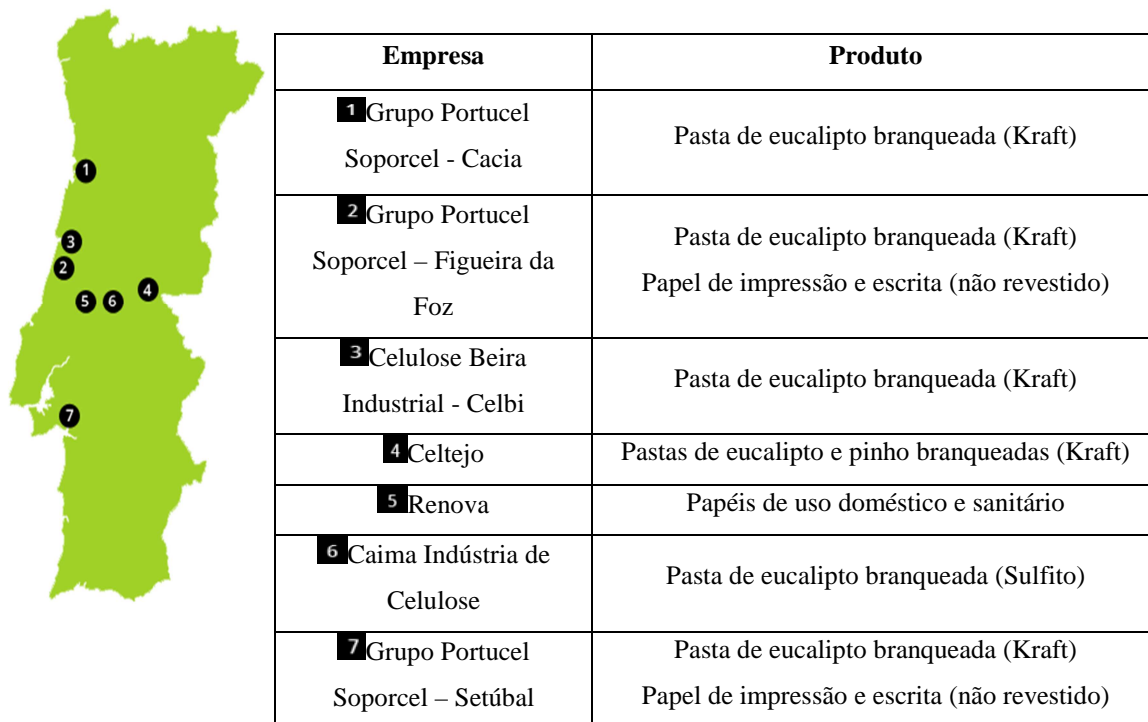


Figura 1_Empresas representantes da CELPA (CELPA, 2014).

O processo de produção de pasta de papel em Portugal, tal como na maioria dos países produtores de pasta de papel é através do processo Kraft, existindo ainda empresas como a Caima que produz pasta de papel através do processo de sulfito. O processo Kraft tem várias vantagens processuais, no entanto, este sistema gera vários resíduos nas suas diversas etapas, tal como os resíduos a ser abordados neste trabalho, resíduos sólidos da etapa da caustificação:

- Resíduos do licor verde (dregs);
- Resíduos do apagador (grits);
- Resíduos de lamas de cal/carbonato;
- Resíduos de cal.

1.1. Objetivos

A etapa da caustificação gera várias toneladas de resíduos por ano, sendo o destino atual o aterro interno ou externo da Empresa, onde apenas cerca de 12% das lamas de cal são enviadas para a indústria cimenteira e cerâmica, representando 8,7% do total dos quatro resíduos em estudo em 2014. O aterro externo é neste momento o destino que recebe o maior volume destes resíduos (37778 toneladas), tendo este trabalho os seguintes objetivos:

- Caracterização dos resíduos;
- Consulta e tratamento do histórico de resultados de resíduos;
- Apresentação de propostas para a valorização adequada dos resíduos, nomeadamente pela identificação de possíveis aplicações quer de forma direta, quer como matérias-primas noutras indústrias, tendo em consideração a diminuição de custos e a redução da quantidade de resíduos depositados em aterro, com posterior aumento da vida útil do aterro;
- Verificação da legislação para averiguar a possibilidade das possíveis aplicações.

A concretização dos objetivos teve por base a informação disponibilizada pela Empresa, a consulta da legislação nacional e a pesquisa bibliográfica.

1.2. Estrutura do trabalho

O presente trabalho é iniciado com uma breve introdução histórica da crescente preocupação com as questões ambientais, consumo de matérias-primas e o

desenvolvimento industrial. Salientando a problemática geração de resíduos da indústria papelreira, nomeadamente dos resíduos alvo deste estudo, da procura de soluções sustentáveis e da promoção da legislação, revelando os principais objetivos.

No capítulo 2 é apresentada a Empresa, abordando o seu sistema integrado, a sua preparação e preocupação com as questões ambientais, mais concretamente com a redução da quantidade de resíduos através da implementação de programas. O processo Kraft é descrito no capítulo 3, evidenciando todas as etapas da produção de pasta de papel e energia, com especial ênfase na fase da caustificação. Os resíduos alvo deste estudo são gerados nessa fase e caracterizados no capítulo 4, sendo apresentadas as quantidades e custos para os diferentes destinos.

Para averiguar a possibilidade da aplicação dos resíduos em território nacional, consoante o setor, pesquisou-se a legislação aplicável para atestar a viabilidade da utilização dos resíduos, que se apresenta no capítulo 5. O enquadramento teórico teve como objetivo identificar as possíveis aplicações para os diferentes resíduos, descritas no capítulo 6. De seguida no capítulo 7, são apresentados os resultados dos resíduos da Empresa, de forma a existir uma base de comparação entre estes e os descritos na bibliografia, discutindo os resultados e apresentando as conclusões pertinentes no capítulo 8.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

2. Identificação da Empresa

A Empresa é uma unidade fabril de produção de pasta kraft, de mercado de madeira de eucalipto, pelo processo ao sulfato. Em 2009 a Empresa desenvolveu um projeto inovador denominado internamente por C09, permitindo o aumento da capacidade de produção de pasta de 300 mil para 600 mil toneladas ao modernizar todo o sistema produtivo e a produção de energia elétrica a injetar na rede, com a construção de uma central termoelétrica a partir de recursos renováveis. O mercado da pasta de papel de fibra curta destina-se essencialmente às papelarias europeias que produzem papéis finos para impressão e decoração, tal como para papel tissue (Cedido pela Empresa).

2.1. Organização empresarial

A estrutura da organização encontra-se disposta em dois grupos, o grupo da área industrial que envolve todo o processo fabril (produção de pasta e de energia) e o outro grupo abrange toda a área administrativa e financeira, tal como apresentado na figura 2.

A crescente preocupação na sociedade para questões ambientais, de higiene, saúde e segurança e também da qualidade dos produtos, implica que as organizações e a indústria possuam sistemas de gestão certificados para garantir que a entidade cumpra a legislação aplicável e as normas impostas, ao mesmo tempo que a torna mais competitiva. Esta abordagem permite descobrir novos mercados e clientes, transparece confiança, ter uma imagem de marca no mundo empresarial, ser uma empresa prestigiada, ao mesmo tempo que possibilita ser uma entidade organizada, em que todos os colaboradores se sintam integrados num objetivo comum.

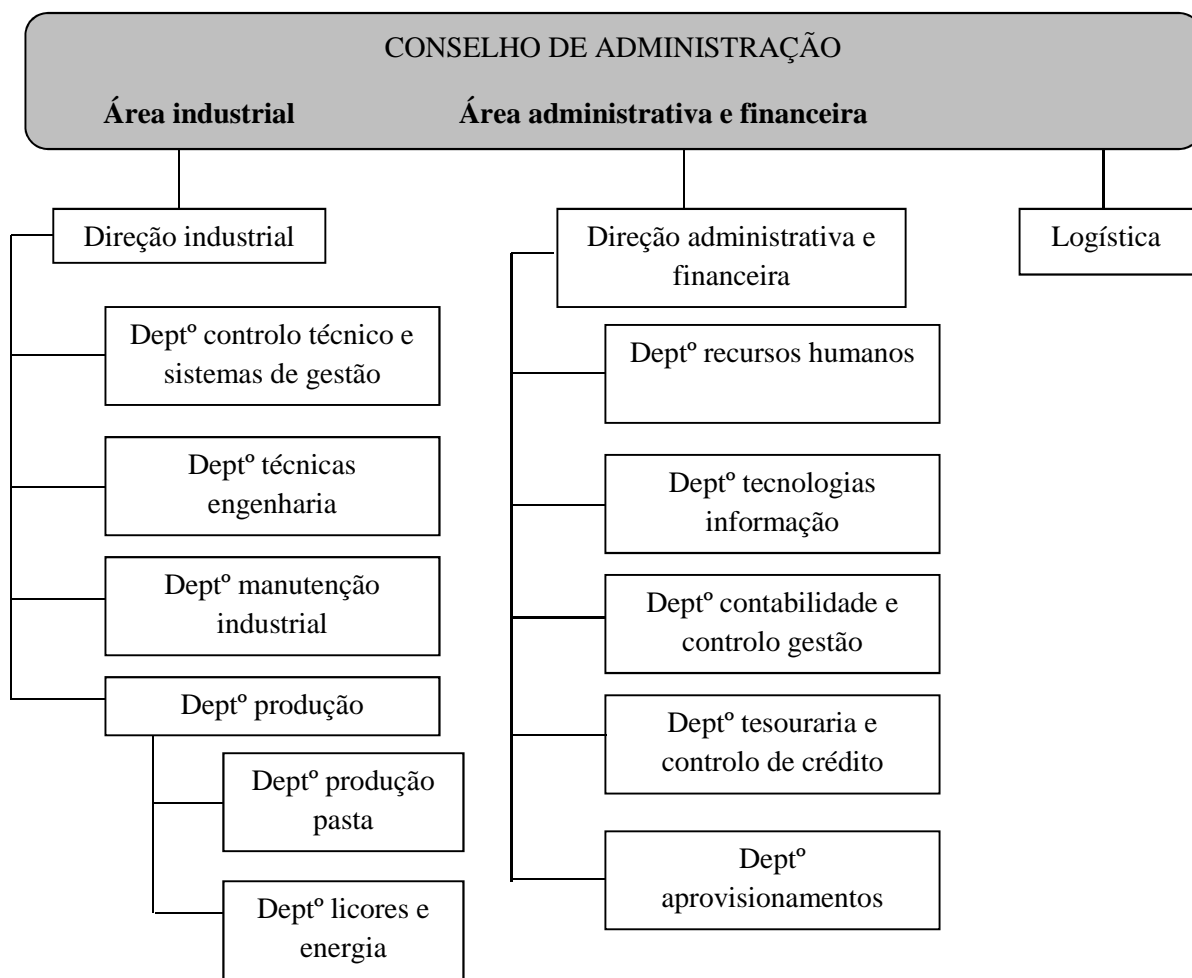


Figura 2 Organograma da organização da Empresa (Adaptado de imagem cedida pela Empresa).

A Empresa está em conformidade com a ISO 14001 desde 1999 e registada no EMAS desde 2001, tendo concluído a certificação no sistema de gestão de energia pela ISO 50001 em 2012. Atualmente o seu sistema de gestão integrado contempla a certificação nas seguintes normas:

- Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) segundo NP EN ISO 9001:2008;
- Laboratório de ensaios certificado de acreditação segundo a NP EN ISO/IEC 17025:2005;
- Sistema de Gestão de Energia (SGE) certificado segundo ISO 50001:2011;
- Sistema de Gestão Ambiental Industrial/SGA-I certificado segundo a NP EN ISO 14001:2012;
- Registo do estabelecimento industrial no EMAS – III (Sistema de eco-gestão e auditoria da União Europeia);

- Sistema de Gestão de Segurança e saúde no trabalho, certificado segundo a OHSAS 18001:2007 (Cedido pela Empresa).

2.2. Preocupações ambientais da Empresa

Atualmente, com o acentuar das preocupações ambientais, os processos produtivos não fogem à regra, tendo um papel fundamental as políticas, a gestão e as normas implementadas. Antes de encontrar soluções para os resíduos gerados, deve-se ter em conta a política dos 5 R's, nomeadamente na redução de consumos e interferir no processo produtivo para reduzir os resíduos gerados, tentativa de reutilizar os resíduos noutras aplicações ou como matérias-primas noutros processos, recuperar e reciclar quando possível, sendo o aterro sanitário a última alternativa que se deve focar.

Compete à Empresa prosseguir o seu desenvolvimento e fazer face às necessidades de mercado, contribuindo com um novo projeto em 2015 (C15), para manter a sua competitividade, mantendo-se focada em ser uma Empresa de referência e um exemplo para as restantes. A preocupação da Empresa relacionada com a geração de resíduos está focada na maior quantidade de resíduos de licor verde (cerca de 19 mil toneladas) e resíduos de lamas de cal (cerca de 41 mil toneladas), uma vez que estes representaram em 2014 cerca de 31% e 67% do total de resíduos provenientes da caustificação, respetivamente. A geração de resíduos de lamas de cal de 2013 para 2014, aumentou mesmo cerca de 12 mil toneladas, o que acarreta maiores cuidados no processo industrial.

No âmbito do projeto C15, é da maior importância a sustentabilidade processual, para evitar perdas de matéria-prima, mas também evitar a geração de resíduos desnecessários, nesse sentido foram criados os dois seguintes programas na área da caustificação:

- Programa RESCAUST:

- Reduzir os resíduos sólidos produzidos na área da caustificação dos atuais 35 kg a.s /tpsa para 20 kg a.s/tpsa;
- O valor específico médio no final de 2014, foi de 18 kg a.s/tpsa, representando uma redução de 49%;
- Será apresentado para 2015 um novo objetivo, ainda em discussão.

- Programa RESLAMAS II:
 - Reduzir cerca de 20% os resíduos de lamas de carbonato produzidas na área da caustificação, sendo que em 2012 foram produzidos 39 kg a.s/tpsa;
 - O valor específico médio no final de 2013, foi de 30,1 kg a.s/tpsa, representando uma redução de 23%;
 - Será apresentado para 2015 um novo objetivo, ainda em discussão (Informação cedida pela Empresa).

3. Processo kraft e origem dos resíduos

A produção de pasta de papel na Empresa, é, tal como na maioria das empresas, realizada através do processo kraft (figura 3). Sendo uma organização com um sistema integrado, com responsabilidades ambientais e sociais, este processo permite a minimização da geração de resíduos e é mais sustentável na obtenção do produto final, com a qualidade pretendida.

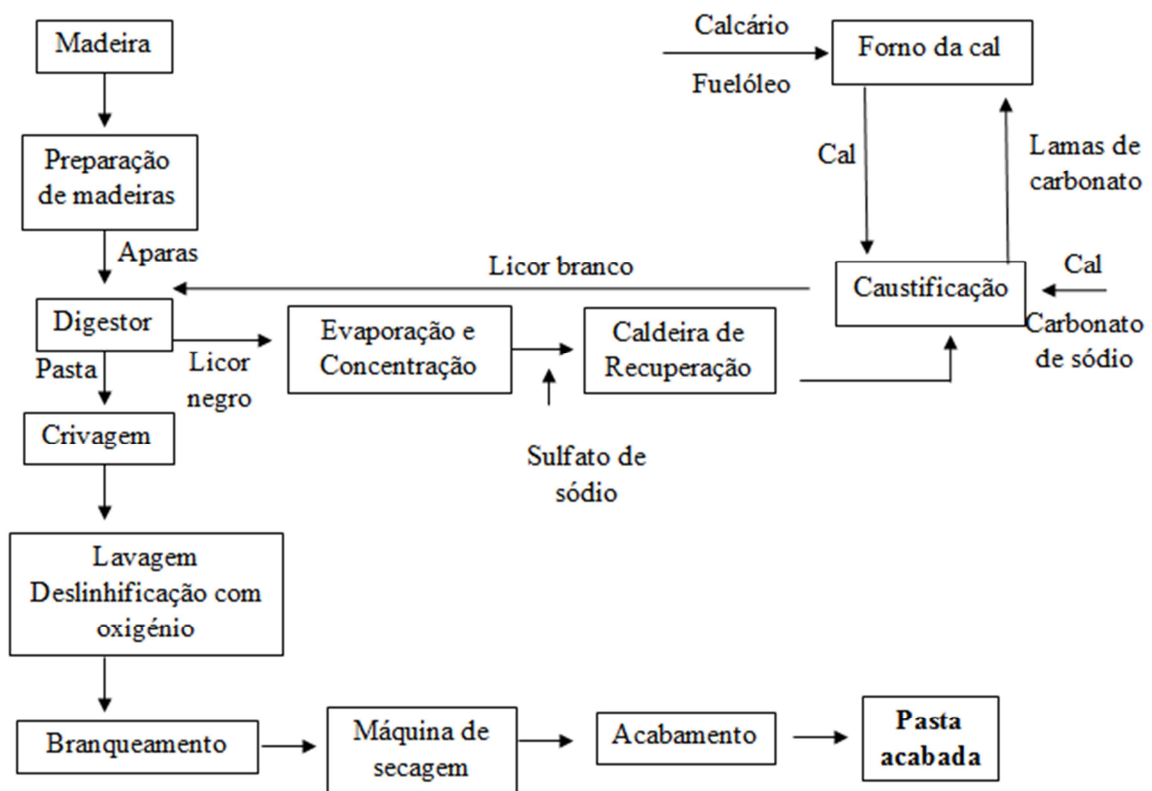


Figura 3_Processo kraft da Empresa (Adaptado de imagem cedida pela Empresa).

O processo kraft apresenta diferentes etapas na produção de pasta de papel, com início na preparação de madeiras, seguindo-se a impregnação e cozimento das aparas. Após o cozimento procede-se a etapa de LCO (lavagem, crivagem e deslinhificação com oxigênio) da pasta, sendo posteriormente branqueada e encaminhada para a depuração, formação e secagem para obtenção do produto final. Em paralelo procede-se a recuperação química, sendo a etapa da evaporação e caustificação de extrema importância, estando associada a produção de energia que fornece a Empresa. Todas estas etapas serão descritas de seguida, com especial atenção para a etapa da caustificação, onde são gerados os resíduos abordados neste trabalho.

3.1. Preparação de madeiras

A madeira de eucalipto (constituída essencialmente por celulose, hemicelulose e lenhina) chega ao parque de madeiras em toros com ou sem casca, na qual é verificado o seu peso específico e realizada uma lavagem para serem retiradas as areias. A madeira com casca é descascada e depois destrocada em aparas, a madeira sem casca é apenas destrocada, sendo enviadas ambas para o mesmo local (silo de armazenagem). O destrocamento dos toros em aparas permite que o processo seguinte de impregnação do licor branco na madeira ocorra mais facilmente. As aparas são crivadas para separar finos, grossos (aparas rejeitadas por não terem o tamanho ideal) e aceites para facilitar a penetração e difusão dos reagentes e uniformizar os fenómenos de transferência de calor e massa. A casca retirada da madeira é triturada e, tal como as aparas classificadas como finos, é utilizada como combustível na caldeira de biomassa, enquanto os grossos são submetidos a um novo destrocamento.

3.2. Impregnação e cozimento

Através dos transportadores, as aparas são enviadas para a tremonha, local onde as aparas começam a ser preparadas para o cozimento, alimentando de seguida o pré-aquecedor que remove o ar e os compostos voláteis do interior das aparas, preparando da melhor forma as aparas para serem impregnadas pelo licor branco no interior do impregnador, por penetração ou difusão. As aparas completamente impregnadas no fundo do impregnador são enviadas para o topo do digestor (reator químico), onde se inicia o cozimento (dissolução da lenhina), por ação do hidróxido de sódio (NaOH) e do sulfureto de sódio (Na₂S), constituintes maioritários do licor branco. As aparas movem-se no sentido descendente, por gravidade, sendo sujeitas ao licor branco em cocorrente. No digestor com funcionamento em contínuo o objetivo é separar os vários constituintes da madeira

(celulose, hemicelulose e lenhina), permitindo obter a pasta crua necessária para continuar o processo até ao produto final e dissolver os restantes, principalmente a lenhina (reação de deslinhificação), para obter o teor de lenhina residual desejado (número kappa).

A pasta crua sai pelo fundo do digestor após uma primeira lavagem no seu interior, para dois difusores onde é sujeita a outra lavagem, sendo então encaminhada para a fase de lavagem, crivagem e deslinhificação com oxigénio (LCO), enquanto o licor negro fraco, constituído por matéria orgânica dissolvida e reagentes químicos residuais, é encaminhado para a evaporação, para que possa continuar o processo de recuperação química.

3.3. LCO (Lavagem, crivagem e deslinhificação com oxigénio)

Numa primeira fase a pasta crua saída do digestor contém elementos que não devem seguir no processo (incozidos, nós, areia, ...), de forma que apenas as fibras sejam aceites. Para separar o material não fibroso das fibras, a pasta crua é sujeita a uma sedimentação, crivagem, fracionamento de fibras e depuração.

Na lavagem da pasta crua (figura 4) os aspetos mais importantes são a recuperação de químicos, o aproveitamento de material indesejado na continuação do processo de aceites para poder ser utilizado na caldeira de recuperação e evitar contaminações na produção de pasta branqueada. A pasta é lavada através de quatro prensas existentes e depois sujeita a uma deslinhificação com oxigénio em reatores, sendo a lenhina oxidada e extraída para ser utilizada como combustível.

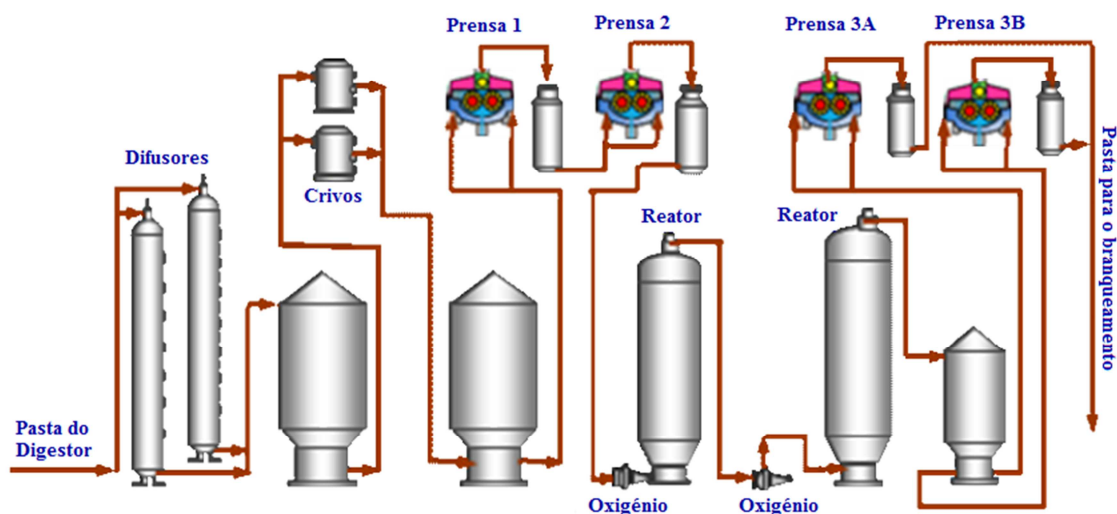


Figura 4_Etapa da LCO (Cedido pela Empresa).

3.4. Branqueamento

Após a fase de LCO, a pasta apresenta-se lavada e pronta para a fase de branqueamento (figura 5), fase com quatro estágios distintos, sendo intercaladas com lavagens em prensas:

- 1º Estágio Q/D com adição de quelante e dióxido de cloro (meio ácido);
- 2º Estágio P/O com adição de peróxido de hidrogénio e oxigénio (meio alcalino);
- 3º Estágio com adição de dióxido de cloro em torres de reação (meio ácido);
- 4º Estágio com adição de peróxido de hidrogénio (meio alcalino).

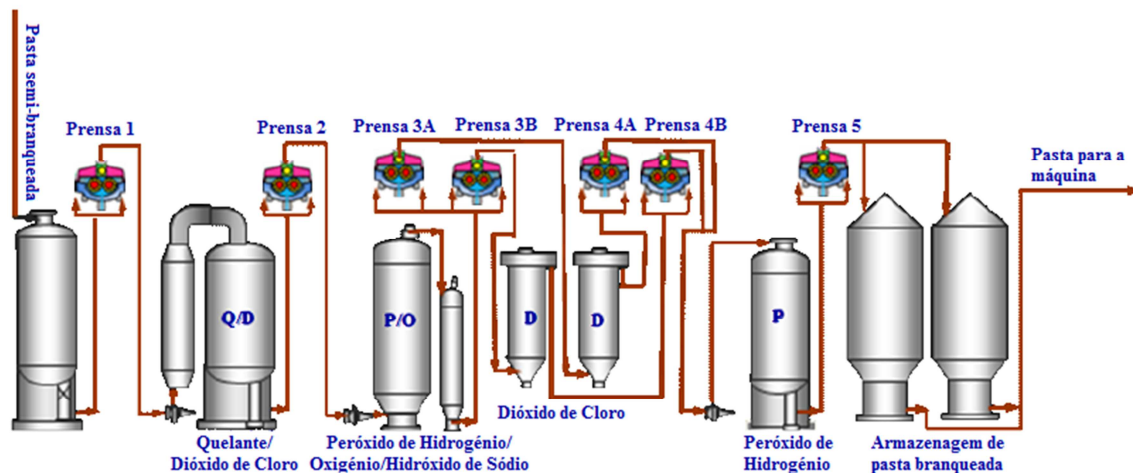


Figura 5_Etapa do branqueamento (Cedido pela Empresa).

Um branqueamento seletivo com oxigénio e peróxido de hidrogénio, necessita de uma remoção ou desativação dos metais de transição prejudiciais (Fe, Cu, Mn), que catalisam a formação de radicais, nomeadamente pela decomposição do peróxido de hidrogénio existente em qualquer um destes estágios (estágio quelante).

Os estágios de meio ácido são intercalados com estágios de meio alcalino, para eliminar a lenhina e os extratáveis existentes. Nos estágios com oxigénio e peróxido de hidrogénio é utilizado o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para remover os iões metálicos, como o Cálcio (Ca^{2+}), responsável por incrustações, e Magnésio (Mg^{2+}), que apoia o controlo da decomposição do peróxido de hidrogénio, prevenindo a despolimerização da celulose.

Os dois primeiros estágios têm uma função mais deslinhificante do que branqueadora, sendo o branqueamento propriamente dito no 3º estágio com extração e lavagem.

O efluente resultante da lavagem efetuada nas prensas é utilizado na fase de LCO, sendo posteriormente aproveitado e enviado para a fase de recuperação de licores.

3.5. Depuração, formação e secagem da folha

A qualidade da pasta é um aspeto de extrema relevância no mercado atual, e para que essa qualidade esteja presente num patamar de excelência é importante a fase de depuração que elimina as impurezas vindas das fases anteriores, através de crivos e depuradores centrífugos.

Após a depuração, a pasta com o mínimo de impurezas possível chega à caixa de chegada e segue para a área de formação da folha numa tela, que passa por prensas e pelo secador de modo a retirar o excedente de água, atingindo no final a cortadeira que corta a folha de pasta em pequenas folhas que compõem os vários fardos, que são embalados e transportados até ao cliente final.

3.6. Recuperação química

A produção de pasta de papel é um processo que requer elevados investimentos, não só para obter o produto final (pasta de papel), mas também para que todo o processo funcione como um ciclo fechado, de modo a minimizar a existência de desperdícios e minimizar a geração de resíduos, tendo em vista ser um processo mais sustentável e com uma margem de lucro superior.

Devido à elevada quantidade de químicos utilizados como matéria-prima, torna-se importante a recuperação destes químicos depois de utilizados, tendo sofrido alterações, devido à sua utilização numa determinada fase do processo. É primordial a recuperação de químicos orgânicos e inorgânicos, para minimizar perdas e evitar desperdícios.

A produção de pasta de papel está interligada com a produção de energia, pois o cozimento das aparas de madeira com licor branco, origina licor negro no digestor, licor negro que tem elevadas potencialidades de ser um combustível (matéria orgânica, nomeadamente lenhina). Por razões económicas e ambientais torna-se essencial a recuperação de químicos, para ser um processo sustentável e viável (figura 6).

3. Processo kraft e origem dos resíduos

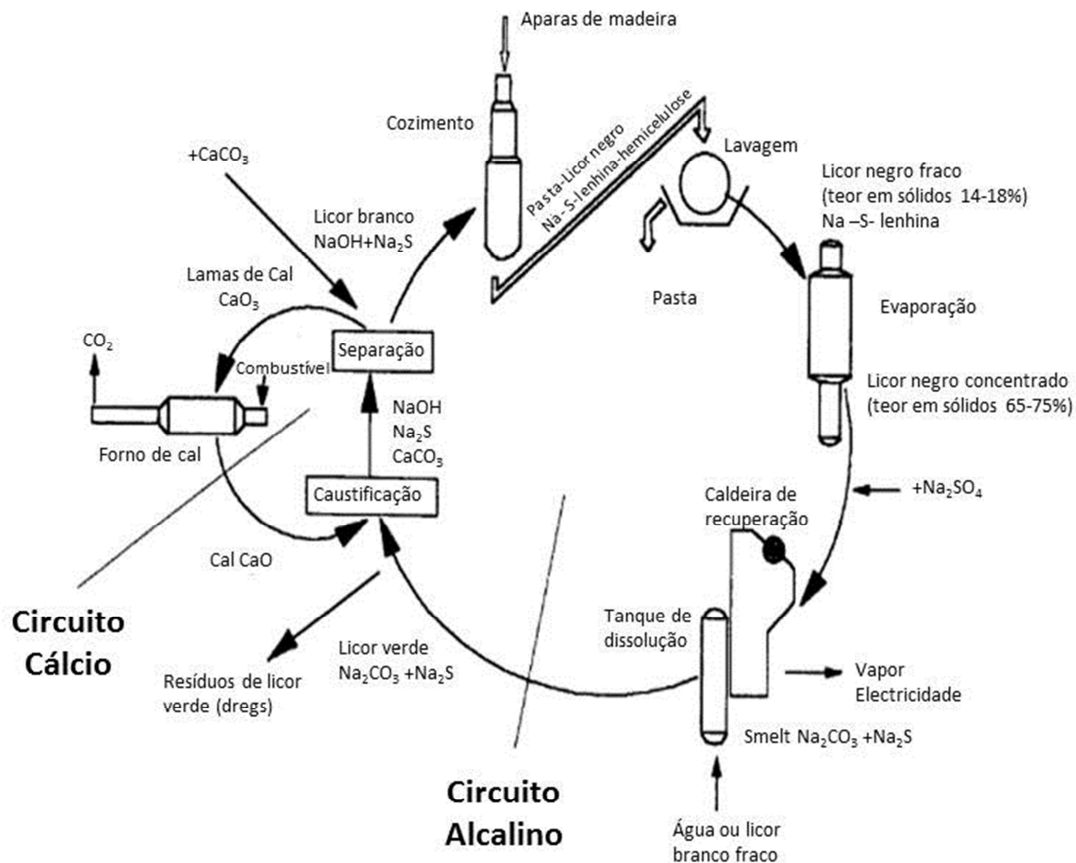


Figura 6_Ciclos de recuperação de químicos no processo kraft (Adaptado do BREF,2001).

O sistema de recuperação química permite a recuperação de químicos inorgânicos, a destruição de material orgânico dissolvido e a recuperação do teor energético, e a recuperação de subprodutos orgânicos valiosos.

A recuperação de químicos inicia-se com a evaporação, onde o licor negro fraco proveniente da lavagem de pasta crua é concentrado num conjunto de evaporadores de múltiplo efeito (figura 7) onde é enriquecido o seu teor em sólidos, passando a denominar-se licor negro forte.

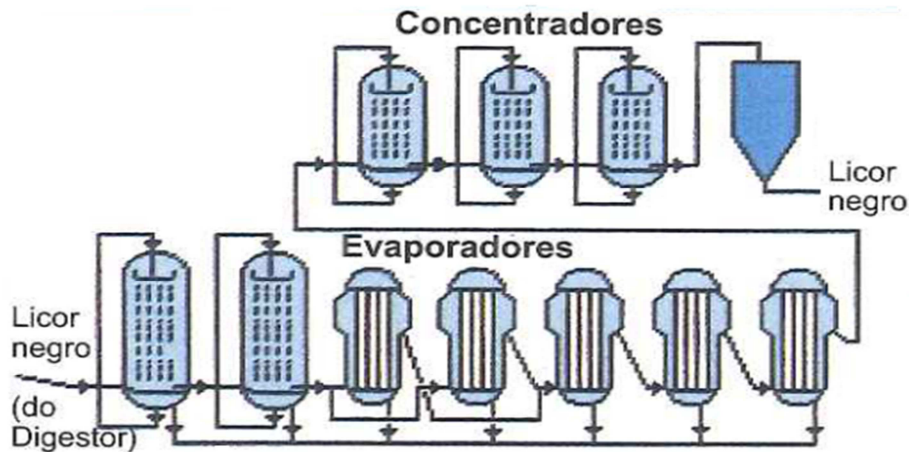


Figura 7_Evaporadores de múltiplo efeito (Cedido pela Empresa).

O evaporador é alimentado com licor negro fraco e vapor para fornecer calor ao licor a concentrar, este vapor irá condensar, resultando num condensado, que consoante a sua contaminação será utilizado numa determinada fase do processo.

O licor negro forte resultante da evaporação apresenta condições para ser utilizado como combustível, pois é constituído por uma parte orgânica (essencialmente lenhina) e uma parte inorgânica original do licor branco. A este licor é adicionado sulfato de sódio para compensar perdas existentes durante o processo (por isso denominado processo ao sulfato), sendo posteriormente pulverizado na caldeira de recuperação. O licor ao ser introduzido na caldeira sofre várias reações, as gotículas de licor negro injetado sofrem uma última evaporação da água existente e posteriormente a pirólise, onde por ação das elevadas temperaturas (processo endotérmico), a matéria orgânica é decomposta com pouca existência ou mesmo ausência de oxigénio, restando apenas a componente inorgânica sob a forma de smelt (carbonato e sulfureto de sódio com pequenas quantidades de impurezas como carbono não-queimado, sais de ferro, sílica, cálcio, alumínio e sulfeto de ferro). Ocorre a combustão da parte orgânica que origina calor, este calor é recuperado e gera vapor sobreaquecido, encaminhado para a turbina para produzir energia elétrica e vapor para o processo, enquanto a parte inorgânica (existente devido à introdução de químicos) é recuperada na base da caldeira sob a forma de um metal fundido (smelt), com um elevado teor em carbonato de sódio e sulfureto de sódio (figura 8).

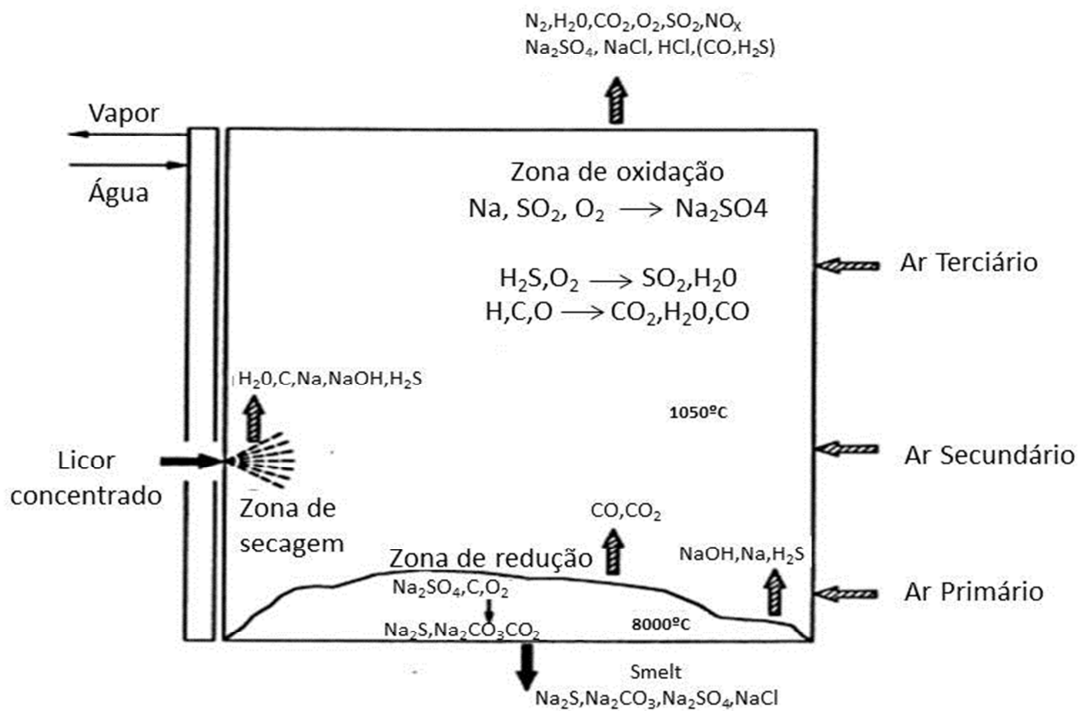


Figura 8 Reações químicas ocorridas na caldeira de recuperação (Adaptado do BREF, 2001).

O smelt entra num tanque de dissolução com licor branco fraco concebido na caustificação, dando origem ao denominado licor verde (essencialmente carbonato de sódio, sulfureto de sódio e hidróxido de sódio).

3.7. Caustificação

A recuperação do principal produto químico utilizado no cozimento da madeira, o hidróxido de sódio (soda cáustica), é obtida através do processo de caustificação (figura 9), ou seja o carbonato de sódio inativo da queima realizada na caldeira de recuperação é convertido em hidróxido de sódio ativo, através de processos que envolvem reações químicas (equação 1) e equipamentos de separação sólido-liquido (Poykio, R. *et al*, 2006).

Equação 1: Caustificação: $Na_2CO_3 + H_2O + CaO \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$

(Licor verde + Cal \rightarrow Lama de cal + Hidróxido de sódio)

3. Processo kraft e origem dos resíduos

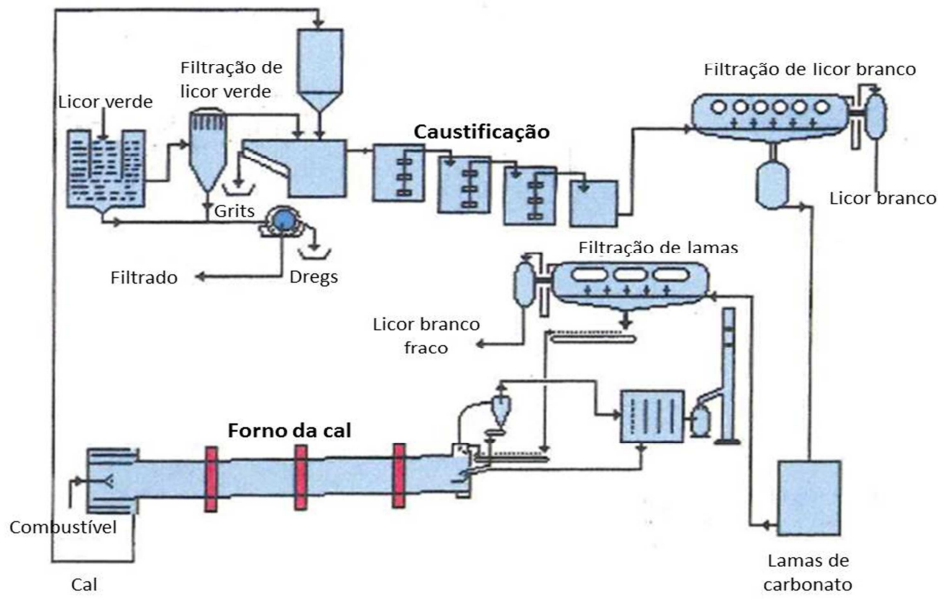


Figura 9_Etapa da caustificação (Cedido pela Empresa).

A etapa da caustificação tem como principais objetivos:

- Atingir o grau de caustificação mais elevado possível;
- Converter o licor verde (Na_2CO_3) em licor branco (NaOH) com a menor quantidade de cal possível (figura 10);
- Possuir as condições ideais para que as partículas formadas tenham a granulometria adequada à sua deposição e filtração;
- Produção de licor branco com propriedades uniformes (alcalinidade, atividade, sulfididade e grau de caustificação).

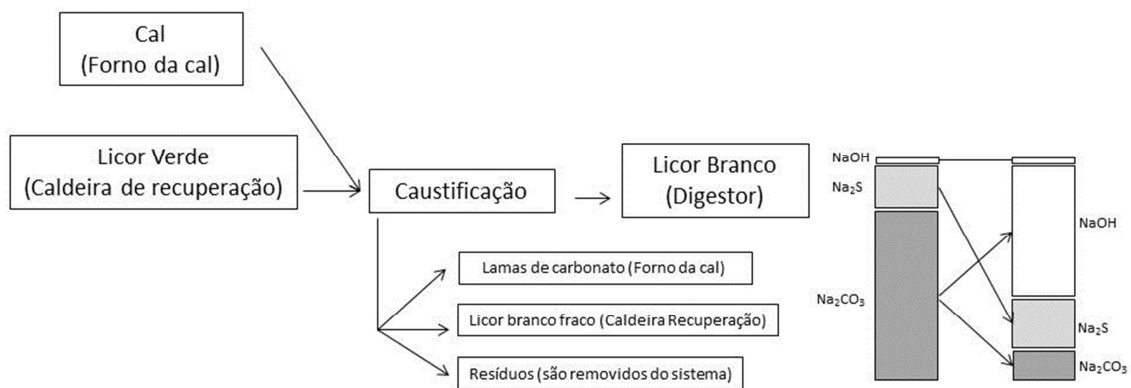


Figura 10_Visão geral da transformação de licor verde em licor branco (Cedido pela Empresa).

Alguns elementos são não processuais, sendo elementos que devem ser eliminados do processo para que não provoquem distúrbios no processo de lavagem, decomposição do peróxido no processo de branqueamento e formação de incrustações que provoquem sujidade no produto final. A caustificação funciona como um filtro que retira todos estes elementos não processuais (K, Mn, Ba, Fe, Cu, Ni, Cr e Zn) para evitar problemas processuais graves (Nurmesniemi, H. *et al*, 2007).

A conceção do licor verde (mistura de sulfureto de sódio e carbonato de sódio) no tanque de dissolução origina impurezas inertes (denominados dregs), que são prejudiciais para a filtração da lama de cal no seguimento do processo de caustificação, tendo de ser removidos numa primeira fase por sedimentação e mais tarde encaminhados para um lavador e separados por filtração que utiliza lamas de cal como uma pré-camada. Após a eliminação dos dregs do processo, o licor verde clarificado segue para o apagador (slaker), onde é adicionada cal viva (CaO), formando hidróxido de cálcio ou cal apagada. A cal adicionada é proveniente do forno da cal, onde o carbonato de cálcio foi convertido termicamente em óxido de cálcio.

No apagador, devido à reação de apagamento (equação 2) surge material inerte (grits ou resíduos do apagador), sendo depositados no fundo do apagador e retirados por um arrastador de fundo (figura 11).

Equação 2: Reação de apagamento: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Energia}$

A granulometria originada depende da temperatura existente no apagador, a agitação em vigor, da porosidade da cal proveniente do processo de calcinação no forno da cal e da densidade (rácio sólidos/licor), promovendo uma melhor sedimentação e filtração.

O funcionamento a temperaturas elevadas (104 °C) acelera a reação, enquanto a temperaturas mais baixas a produção de lamas é superior, a agitação deve ser lenta, tendo em conta a morfologia das pás, sendo sempre favorável a utilização de cal produzida ainda quente, do que a cal fria, pois apresenta dificuldade de sedimentação (menor porosidade). O rácio entre sólidos e licor, deve permitir um grau de caustificação entre 80 e 82%, caso seja superior será difícil o processo de filtração e, se for inferior, o licor branco produzido não apresentará a melhor qualidade.

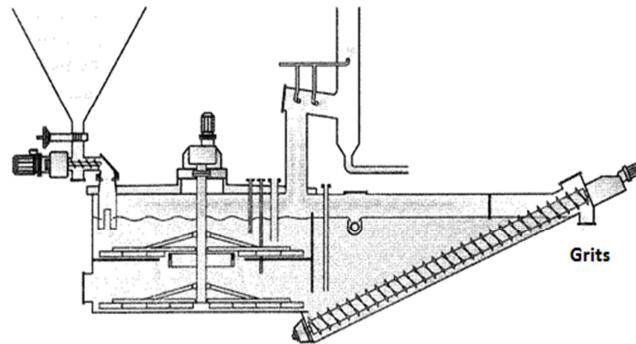
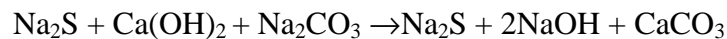


Figura 11_Imagem representativa do apagador e geração de grits (Cedido pela Empresa).

A mistura de cal e hidróxido de cálcio é encaminhada para uma série de caustificadores, para permitir um tempo de retenção suficiente ao leite de cal, tornando a reação de caustificação (equação 3) o mais completa possível, enquanto os sólidos removidos são constituídos por cal cozida em excesso, sílica, tijolo refratário, ferro, magnésio, alumínio entre outros elementos.

Equação 3: Reação de caustificação:



Desta reação resulta a formação de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio, sendo esta reação reversível. Tal como referido na fase de impregnação e cozimento, o licor branco é constituído por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, restando da reação o carbonato de cálcio. Esta mistura de licor branco e carbonato de cálcio é submetida a uma filtração no filtro de discos, onde são separadas as lamas de cal (carbonato de cálcio) e o licor branco é enviado para um tanque de armazenamento.

As lamas de cal retidas no filtro de discos são lavadas com água para obter o licor branco fraco, necessário para enviar para o tanque de dissolução que recebe o smelt, proveniente da caldeira de recuperação, tal como referido anteriormente, enquanto os sólidos desidratados dão entrada no forno da cal, onde é queimada a elevadas temperaturas, de forma a ser obtida cal virgem (CaO), através da reação de calcinação (Equação 4).

Equação 4: Reação de calcinação: $\text{CaCO}_3 + \text{Calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

O óxido de cálcio obtido será introduzido no apagador, permitindo a reação de apagamento, desde que a recuperação das lamas de carbonato seja realizada adequadamente, caso contrário dará origem a dois outros resíduos: os resíduos de cal e resíduos de lamas de carbonato. A introdução das lamas de cal no forno da cal é essencial no processo de recuperação de químicos, pois se a calcinação (remoção de CO_2) não for eficaz, a cal produzida não apresenta a porosidade e as características necessárias para a reação de apagamento.

Neste processo tão complexo existem sempre perdas, e tal como na reposição de sódio através da introdução de sulfato de sódio no licor negro para queima, nesta fase as perdas de cálcio são compensadas com a introdução de calcário ou cal do exterior, o que para o processo é penalizador, sendo a qualidade da cal produzida sempre superior à cal do exterior.

É no forno da cal que se repõem as perdas de NaOH , com a introdução de carbonato de cálcio e na caldeira de recuperação é repostado o sulfato de sódio (processo ao sulfato).

Os resíduos gerados na caustificação e objeto deste estudo devem-se a problemas de operação tais como:

- Flutuações da qualidade da cal;
- Flutuações na alcalinidade total ou alcalinidade efetiva do licor verde;
- Irregularidade do ajuste do grau de caustificação;
- Controlo das amostras;
- Ajustes na capacidade;
- Temperatura incorreta do apagador;
- Funcionamento da agitação no apagador;
- Temperaturas da linha de caustificação;
- Volume de resíduos nos tanques;
- Capacidade da linha de caustificação;
- Grau de caustificação elevado;
- Irregular funcionamento dos equipamentos (especialmente o forno da cal).

Os problemas operacionais referidos anteriormente têm sido alvo de alterações e ajustes (projectos C09 e C15) de forma a minimizar perdas e a aumentar a eficiência. A geração de

3. Processo kraft e origem dos resíduos

resíduos e as práticas operacionais existentes não serão alvo de estudo neste trabalho, será apenas abordada a valorização dos resíduos gerados.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

4. Caracterização dos resíduos

O foco deste trabalho são os resíduos sólidos que resultam do processo de caustificação, mais concretamente da clarificação do licor verde (dregs-figura 12-A), do apagador (grits-figura 12-B), e do incorreto funcionamento do forno da cal (resíduos de lamas de cal-figura 12-C e resíduos de cal- figura 12-D).



Figura 12_Amostras dos resíduos da caustificação. A - dregs, B - grits, C - resíduos de lamas de cal, D - resíduos de cal. (Cedido pela Empresa).

Os resíduos representados na figura 12 são de seguida caracterizados, apresentando os seus principais constituintes e características gerais:

4.1. Resíduos do licor verde (dregs)

Os dregs são resíduos gerados aquando da clarificação do licor verde e são retirados do processo por serem constituídos por elementos não processuais como Al, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Ni e Zn, que prejudicam o cozimento, branqueamento e recuperação de químicos, mais concretamente na etapa da caustificação ao impedirem que impurezas inertes dificultem a filtração das lamas de cal, o que traduz a sua constituição:

- Principais constituintes: carbonatos, hidróxidos e sulfetos de sódio e cálcio
- Principais elementos: sódio, enxofre e cálcio
- Outros elementos: carbono, fósforo, cloretos, magnésio, potássio, alumínio, ferro
- Secura: 40-55%
- Peso específico: 1100-1300 kg/m³ ou 500-650 kg a.s/m³
- Salinidade e pH do lixiviado elevado
- Presença de metais pesados tóxicos
- Resíduo industrial não perigoso e não inerte

4.2. Resíduos do apagador (grits)

A reação ocorrida no apagador origina os grits (material inerte), que deverão ser removidos, de modo que o licor branco resultante prossiga o mais clarificado possível, apresentando por esta razão, uma forte componente de cálcio:

- Principais constituintes: calcite (CaCO₃), portlandite (Ca(OH)₂), pirsonite (CaNa₂(CO₃)₂.H₂O), brucite (Mg(OH)₂), larnite (Ca₂SiO₄) (Martins, F.M. *et al*, 2007).
- Principais elementos: sódio, enxofre e cálcio
- Outros elementos: fósforo, cloretos, magnésio, potássio, alumínio, ferro, silício
- Secura: 85-95%
- Peso específico: 1300-1500 kg/m³ ou 1150-1350 kg a.s/m³
- Presença metais pesados nos resíduos e lixiviados
- Salinidade e pH do lixiviado muito elevado
- Resíduo industrial não perigoso e não inerte
- Grits é um resíduo sólido de características arenosas e coloração acinzentada.

4.3. Resíduos de Lamas de carbonato (carbonato de cálcio)

O incorreto funcionamento do forno de cal pode originar resíduos, ao não permitir que as lamas de cal sejam sujeitas a reação de calcinação, o que conduziria à produção de cal viva, por essa razão este resíduo é maioritariamente constituído por carbonato de cálcio:

- Principais constituintes: carbonato de cálcio
- Outros elementos: sódio e enxofre
- Secura: 30-40%
- Peso específico: 1100-1250 kg/m³ ou 300-600 kg a.s/m³
- Presença de metais pesados nos resíduos e lixiviados
- Resíduo industrial não perigoso e não inerte
- Salinidade e pH do lixiviado muito elevado

4.4. Resíduos de cal

Mais uma vez, tal como os resíduos de lamas de cal, os resíduos de cal são originados pelo incorreto funcionamento do forno de cal. No entanto estes resíduos foram sujeitos a calcinação, apresentando uma secura superior e constituída essencialmente por óxido de cálcio:

- Principais constituintes: óxido de cálcio
- Outros elementos: fósforo, cloretos, magnésio, potássio, alumínio, ferro, silício
- Secura: > 99%
- Peso específico: 1150-1400 kg/m³ ou 1150-1000 kg a.s/m³
- Presença de metais pesados nos resíduos e lixiviados
- Salinidade e pH do lixiviado muito elevado
- Resíduo industrial não perigoso e não inerte

Após a apresentação da origem e caracterização de resíduos, é relevante apresentar o destino atual e o encaminhamento dos mesmos, tanto em termos de valorização como de eliminação para que seja possível abordar a problemática económica dos resíduos.

A implementação do projeto C09, permitiu à Empresa um aumento exponencial da sua produção de pasta de papel e energia, contudo verificou-se o aumento da geração de resíduos, em particular de dregs e lamas de cal como se pode observar pela figura 13 ao longo dos anos.

4. Caracterização dos resíduos

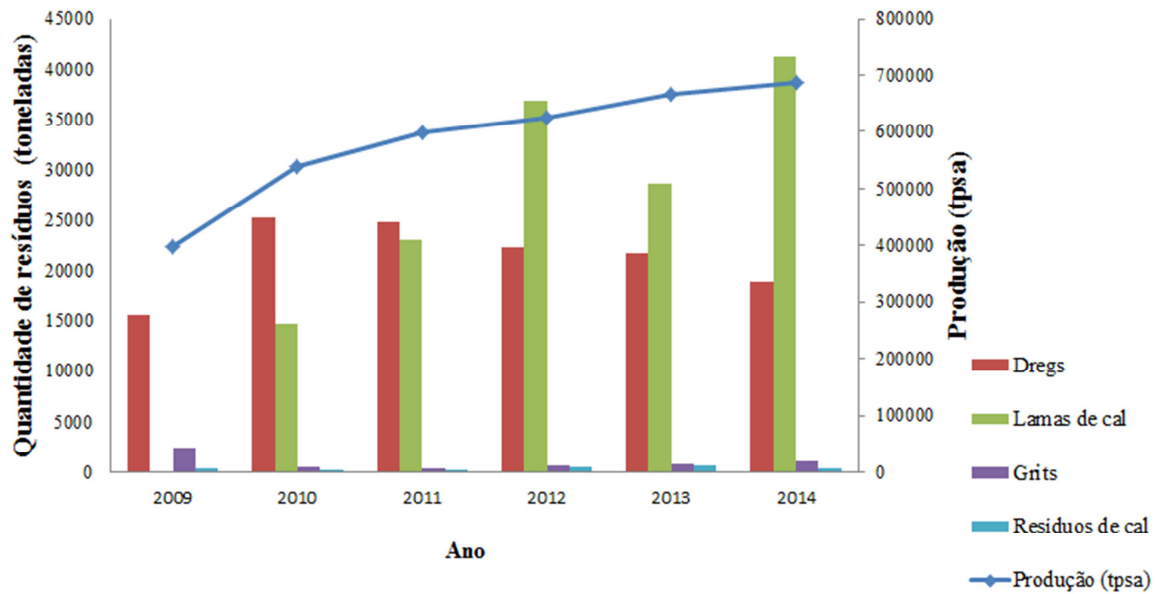


Figura 13 Representação da evolução da produção de pasta de papel e da geração dos diferentes resíduos ao longo dos anos.

O encaminhamento de todos os resíduos desde então tem sofrido alterações, com uma deposição exclusiva no aterro interno em 2009. Em 2010 iniciou-se a valorização das lamas de cal na indústria cimenteira e em 2012 na indústria cerâmica. Desde 2011, com o objetivo de prolongar a vida útil do aterro interno, iniciou-se o transporte de resíduos para aterro externo, como se pode observar pela figura 14 a evolução ao longo destes anos.

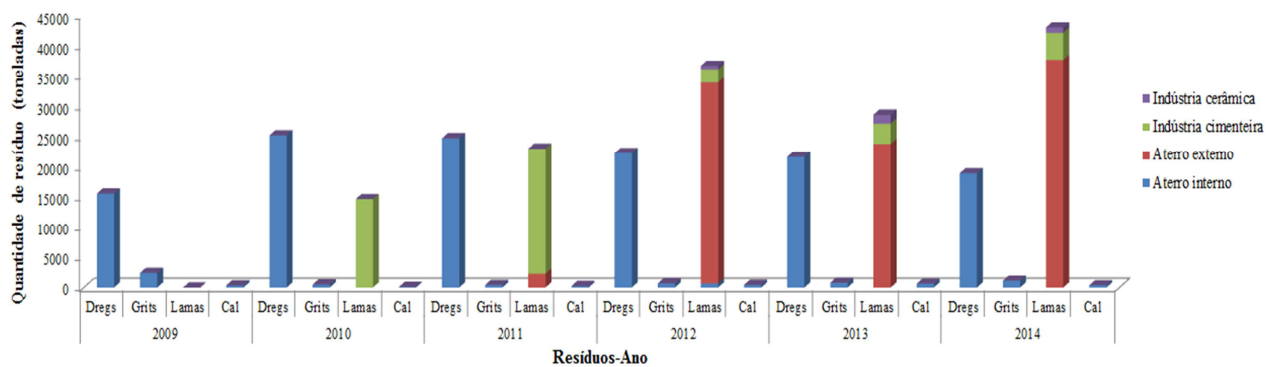


Figura 14 Evolução temporal do encaminhamento dos quatro resíduos para destinos distintos

A procura de soluções para o encaminhamento dos resíduos é reforçada pela imposição de custos em termos legais (Lei n.º 82-D/2014, 31 de dezembro) para deposição em aterro

interno e externo, sujeito a um aumento gradual previsto até 2020. Atualmente os resíduos da Empresa em estudo são maioritariamente depositados em aterro externo e interno, existindo apenas a valorização dos resíduos de lamas de cal na indústria cimenteira e cerâmica como se pode observar pela figura 15, indicando que os resíduos são praticamente eliminados na sua totalidade, sendo a valorização aproximadamente inexistente.

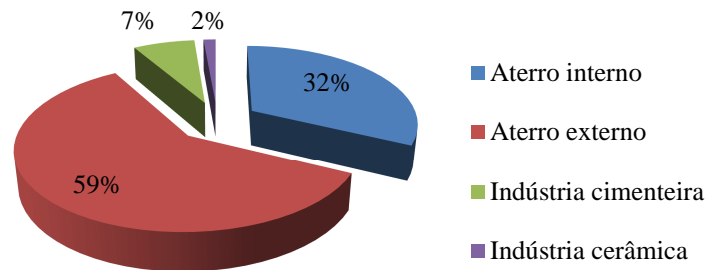


Figura 15_Quantidade de resíduos encaminhados para os diferentes destinos em 2014.

Consoante o destino para o qual o resíduo é encaminhado existe um custo associado, acordado entre a Empresa e a empresa de transporte em 2014 e que engloba o transporte e deposição, sendo apresentado de seguida:

Resíduos do licor verde (dregs) e resíduos do apagador (grits):

- Deposição em aterro controlado interno – 6.25€/tonelada.

Resíduos de cal e resíduos de lamas de cal/carbonato:

- Aplicação na indústria cimenteira – 11.00€/tonelada
- Aplicação na indústria cerâmica – 0.00€/tonelada
- Deposição em aterro controlado externo – 7.35€/tonelada.

Esta política de gestão de resíduos tem custos anuais avultados que estão representados na figura 16 em função da quantidade gerada e do destino para o qual o resíduo é encaminhado.

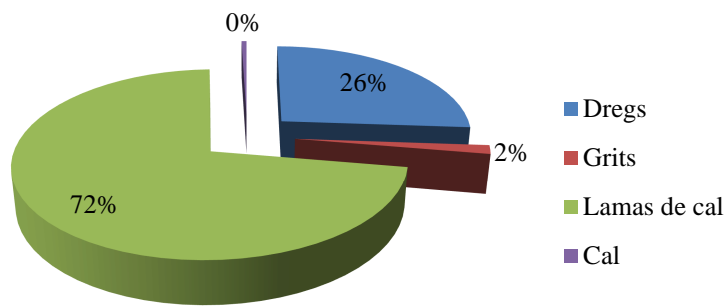


Figura 16_Custos representativos dos resíduos em 2014.

As quantidades e custos apresentados evidenciam a crescente preocupação com dregs e lamas de cal, salientando a necessidade da existência de novas alternativas que valorizem estes resíduos e encaminhem a sua totalidade, reduzindo os custos da Empresa. Estes dois resíduos em conjunto, no ano 2014 representaram cerca de 450000 €, aproximadamente o valor total, uma vez que os outros dois resíduos não são relevantes. Tendo em conta que existe apenas a valorização para a indústria cimenteira de cerca de 4 mil toneladas de resíduos de lamas de cal e de cerca de mil toneladas para a indústria cerâmica, são cerca de 36 mil toneladas de resíduos de lamas de cal e cerca de 19 mil toneladas de dregs depositadas em aterro.

Com base nos preços praticados pelas empresas transportadoras de resíduos, obteve-se um custo médio de 0,06€ por tonelada transportada e por cada quilómetro percorrido, valor a ter em conta para as soluções com viabilidade.

De forma a verificar se as soluções identificadas na revisão literária poderiam ser aplicadas aos resíduos da Empresa, foi necessário consultar a legislação portuguesa, que se aborda de seguida.

5. Legislação aplicável

Atuar na fonte é o principal modo de prevenção, operando sobre o funcionamento dos equipamentos e instalações, tornando o processo mais eficiente e com a menor quantidade de desperdícios que seja exequível. Quando a prevenção não é suficiente, os resíduos gerados requerem tratamento, valorização e encaminhamento adequado, sendo a reintrodução destes resíduos como subprodutos, para utilização como matérias-primas noutros ciclos de produção, algo que deve ser explorado, tendo em conta a sua viabilidade e o acompanhamento legal, de modo que cumpra todos os requisitos necessários.

O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, considera ser prioritário a prevenção da produção de resíduos, e logo que sejam produzidos deve-se fomentar uma política de reutilização, reciclagem e valorização, evitando a sua eliminação quando não é necessário, para cumprir os objetivos estabelecidos até 2020. Nas metas até 2020 está previsto um aumento mínimo para 70% de material para reutilização e reciclagem, incluindo operações de enchimento que utilizem materiais como substitutos de outros materiais, ou seja, o resíduo passará a denominar-se subproduto por poder ser utilizado noutro processo.

Os resíduos alvo deste estudo são classificados como resíduos não perigosos denominados por lamas de lixívia verde (dregs) e resíduos de lamas de cal (grits, lamas de cal e resíduos de cal) segundo a Portaria n.º 209/2004, de 3 de março, alterada pela Decisão da Comissão 2014/55 (Lista Europeia de Resíduos – LER), onde também são apresentados os códigos LER dos diferentes resíduos na tabela 1.

Tabela 1_Códigos LER, segundo a Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.

Denominação do resíduo	Código LER
Resíduos do licor verde (dregs)	03 03 02
Resíduos do apagador (grits)	03 03 02
Resíduos de Lamas de cal	03 03 09
Resíduos de cal	03 03 09

Segundo a revisão literária, os resíduos provenientes do processo kraft apresentam a possibilidade de serem aplicados no solo, no entanto a única legislação para deposição de

resíduos em solo nacional é o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas. Os resíduos em estudo não são considerados lamas de depuração, mas pretende-se verificar se os resíduos exibem características químicas que permitam a sua deposição no solo, cumprindo os valores limite de concentração impostos pela legislação em vigor, apresentados na tabela 2. Para aplicar os resíduos no solo, deve-se ter em consideração os parâmetros apresentados pelo resíduo, pelo solo, e deve-se ainda ter em conta a deposição global dos resíduos, que pode provocar a saturação de alguns elementos e o desequilíbrio nutricional. Sendo o objetivo principal da aplicação no solo de resíduos alcalinos da indústria papelreira a correção da acidez, é necessário considerar o pH do solo inferior a 5,5.

Tabela 2_Valores limite de concentração (VLC) de metais pesados nas lamas para aplicação agrícola, segundo o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro.

Parâmetros	VLC lamas (mg.kg⁻¹)	VLC solo (mg. kg⁻¹)	VLC (kg/ha/ano)
Cádmio	20	1	0,15
Cobre	1000	50	12
Níquel	300	30	3
Chumbo	750	50	15
Zinco	2500	150	30
Mercúrio	16	1	0,1
Crómio	1000	50	4,5

VLC- valores limite de concentração

As análises a efetuar às lamas de depuração (resíduos em estudo), não se restringem aos metais pesados, devem ser ainda realizadas análises de matéria seca, matéria orgânica, pH, azoto total, azoto nítrico, azoto amoniacal, fósforo total, potássio total, magnésio total e cálcio total. Agrupando o cumprimento dos limites de concentração dos resíduos, do solo segundo o seu pH, e do solo com a aplicação do resíduo, verifica-se legalmente a viabilidade de aplicação do resíduo. Outra situação a averiguar será, verificar que a lixiviação de elementos como metais pesados, nutrientes e fenóis não alcançam os níveis de água subterrâneas, podendo ocorrer contaminação. Nesse sentido será necessário verificar o Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de agosto, que expõe os valores máximos admissíveis (VMA) para as águas superficiais.

Uma alternativa à aplicação direta dos resíduos nos solos, seria avaliar a viabilidade da sua introdução na produção de matérias fertilizantes, mais propriamente como corretivos alcalinizantes (matéria fertilizante do grupo 4), referidos no Decreto-Lei n.º 103/2015, de 15 de junho. Segundo esta legislação, apenas podem ser utilizados resíduos nas matérias

fertilizantes dos grupos 2, 3 e 5, no entanto no grupo 4 podem ser utilizadas lamas de cal provenientes da produção de pasta celulósica. Existe neste documento uma listagem de resíduos com o respetivo código LER, passíveis de serem utilizados na produção de matérias fertilizantes dos grupos 2, 3 e 5, onde não consta o código LER dos resíduos de lamas de cal apresentado na tabela 1. Tal como já foi referido anteriormente, os resíduos alvo deste estudo incorporam as matérias fertilizantes do grupo 4, não sendo sujeitos à sua presença nesta listagem. Está presente ainda nesta legislação, a obrigatoriedade de requisitos relativos a humidade, granulometria, pH, matéria orgânica, VMA de metais pesados, VMA de compostos orgânicos, entre outros que se aplicam apenas a matérias fertilizantes do grupo 5, ou seja corretivos orgânicos, o que impossibilita a integração dos resíduos inorgânicos alcalinizantes, como é o caso dos resíduos em estudo.

Uma outra possibilidade de aplicação dos resíduos em estudo, poderá ser no setor da construção civil, mais concretamente em materiais de construção civil. Os resíduos abordados neste trabalho segundo o Decreto-Lei n.º 46/2008, de 12 de março, não podem ser considerados resíduos de construção e demolição, no entanto na ausência de legislação para os resíduos industriais alvos deste trabalho pretende-se determinar a viabilidade de serem utilizados como matéria-prima nestes materiais. A legislação referida anteriormente permite a reutilização de materiais provenientes da construção, noutros trabalhos de processo construtivo, recuperação ambiental e paisagística de explorações mineiras e de pedreiras e cobertura de aterros. A aplicação em obra deve respeitar as normas técnicas definidas a nível nacional pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e homologada pelos membros do governo, podendo ser utilizados em:

- Agregados reciclados grosso em betões de ligantes hidráulicos;
- Aterro e camada de leito de infraestruturas de transporte;
- Agregados reciclados em camadas não ligadas de pavimentos;
- Misturas betuminosas a quente em central.

Para além do setor da construção civil, em Portugal a indústria extrativa na década de 80 e 90 foi bastante ativa, mas atualmente o subsector mineiro diminuiu a sua atividade. Ao invés, as pedreiras e o subsector das águas minerais e de nascente aumentaram a sua atividade (LNEG, 2014).

Devido a atividades de extração passadas e atuais, existem no território nacional vários locais onde existem vazios de extração que podem ser preenchidos por resíduos de extração, mas esta situação só pode ter lugar no âmbito de um plano ambiental e de recuperação paisagística aprovado nos termos do Decreto-Lei n.º 270/2001, de 6 de outubro, na sua atual redação, ou do plano de lavra da exploração de depósitos minerais, verificadas as condições técnicas previstas no Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto. O Decreto-Lei n.º 10/2010, de 4 de fevereiro, prevê também a utilização de resíduos que não sejam de extração, como os resíduos inertes e não inertes. Perante o cenário legislativo é conveniente abordar a utilização de resíduos não inertes (característica dos resíduos em estudo), que não sejam resíduos de extração para preencher vazios de escavação, desde que se verifique o disposto no regime jurídico da deposição de resíduos em aterro (Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto) e sujeitos a licenciamento ambiental, com consequente sistema de drenagem e recolha de lixiviados.

Obedecendo à legislação em vigor referida anteriormente, ergue-se a vertente económica do transporte de resíduos até aos vazios de extração existentes, e a distância entre o local de produção de resíduos (Empresa) e o local de deposição. A Empresa situada no litoral da zona centro, próxima de concessões mineiras existentes atualmente, mas também de vários locais com pedidos para concessões futuras, revela uma situação geográfica favorável (figura 17), no entanto deve-se abordar a vertente económica associada ao transporte, e a vertente legal para avaliar a viabilidade.

As duas localizações geográficas distinguidas na figura 17, a mais próxima da Empresa, encontra-se a cerca de 30 km, enquanto a mais distante encontra-se a 200 km, o que implicaria custos de 45€ e 300€ de transporte de 25 toneladas respetivamente, tendo em conta o custo referido no capítulo 4 da caracterização de resíduos (0,06€).

Tabela 3 _Legislação consultada

Legislação	Âmbito	Aplicação
Portaria n.º 335/97, de 16 de maio	Regras para o transporte de resíduos no território nacional	- Forma de transporte de resíduos
Decisão da Comissão 2014/55 altera a Portaria n.º 209/2004, de 3 de março	Aprova a lista Europeia de resíduos	- Códigos LER dos resíduos
Portaria n.º 1023/2006, de 20 de setembro	Define elementos que devem acompanhar o pedido de licenciamento das operações de armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos	- Operações de licenciamento de gestão de resíduos
Portaria n.º 1408/2006, de 18 de dezembro	Aprova o regulamento de funcionamento do Sistema Integrado de registo eletrónico de resíduos	- Acompanhamento do ciclo de vida dos produtos
Decreto-Lei n.º 270/2001, de 6 de outubro	Aprova o regime jurídico da pesquisa e exploração de massas minerais-pedreiras	-Aprovação do plano ambiental e da recuperação paisagística
Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de agosto	Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático	- Valores limite de emissão para a descarga de efluentes e Valores máximo admissíveis para águas superficiais
Decreto-lei n.º 178/2006, 5 de setembro (Lei quadro) – Alterada pelo DL n.º 73/2011, de 17 de junho	Aprova o regime geral da gestão de resíduos	-Metas a alcançar até 2020 -Abordagem à temática dos subprodutos -Prevenção e gestão de resíduos
Decreto-Lei n.º 46/2008, de 12 de março	Estabelece o regime de operações de gestão de resíduos resultantes de obras ou demolições	- Utilização de RCD em obra e materiais de construção
Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto	Estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, as características técnicas e os requisitos a observar na conceção, licenciamento, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros	- Valores limite de lixiviação - Parâmetros a analisar
Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro	Estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas	- Aplicação de lamas de depuração no solo - Valores limite de concentração dos solos e das lamas

Tabela 3_Continuação_Legislação consultada

Legislação	Âmbito	Aplicação
Decreto-Lei n.º 31/2013, de 22 de fevereiro, altera o Decreto-Lei n.º 10/2010	Estabelece o regime jurídico a que está sujeita a gestão de resíduos das explorações de depósitos minerais e de massas minerais	- Preenchimento de vazios de escavação
Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto	Estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo, e a produção de resíduos, a fim de alcançar um elevado nível de proteção do ambiente no seu todo	- Produção de cimento e cal - Principais substâncias poluentes - Valores limite de emissão
Lei n.º 82-D/2014, de 31 de dezembro	Procede à alteração das normas fiscais ambientais nos setores da energia e emissões, transportes, água, resíduos, ordenamento do território, florestas e biodiversidade	- Aplicação da taxa de gestão de resíduos
Decreto-Lei n.º 103/2015, de 15 de junho	Estabelece regras a que deve obedecer a colocação no mercado de matérias fertilizantes	- Utilização de resíduos como matérias-primas de matérias fertilizantes

A legislação portuguesa não apresenta legislação específica para a aplicabilidade dos resíduos em estudo como subprodutos de outros processos industriais, sendo a sua deposição em aterro a situação que ocorre com maior frequência. Tendo em atenção a quantidade de resíduos gerados neste setor tão representativo no PIB nacional, apresentando os resíduos segundo a revisão literária características que possam ser utilizadas noutros setores, será conveniente o acompanhamento legal destes resíduos para o seu melhor encaminhamento. A avaliação da viabilidade legal da aplicação dos resíduos em estudo noutros setores, requer a consulta de legislação que aborde diferentes setores, de forma a comparar estes resíduos com outros resíduos distintos, produtos ou matérias-primas.

Tal como em Portugal, outros países procuram soluções e capitalizam-se investigações para encontrar a melhor ou as melhores áreas de aplicação. A solução ou soluções devem encaminhar a totalidade destes resíduos gerados, sendo necessário que a legislação auxilie este progresso e promova a utilização destes resíduos.

6. Enquadramento teórico

Conhecendo as características dos resíduos da Celulose Beira Industrial abordados neste trabalho, e a legislação que possa integrar estes resíduos, recorreu-se à literatura existente e a trabalhos relacionados para encontrar possíveis aplicações para os resíduos em estudo. Perante a diversidade de possíveis aplicações mencionadas na literatura, é de salientar as áreas que são mais focadas com maior número de estudos, investigações e artigos publicados que são a aplicação dos resíduos alcalinos na correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes e a aplicação em materiais de construção, nomeadamente na indústria cimenteira e cerâmica. A procura de alternativas para estes resíduos da indústria papelreira não se foca apenas nestas duas vertentes, existindo ainda pesquisas noutras áreas como material estabilizante de estradas florestais, neutralizante de efluentes ácidos, tratamento de lamas do efluente doméstico, aplicação no processo de compostagem, utilização em coberturas secas de minas e como produto alcalinizante de águas para cultura de peixe e desenvolvimento de plâncton.

De seguida serão sumariamente descritas estas aplicações, podendo também ser consultadas nas tabelas II.1 a II.4 do anexo II, que resumem a consulta das diversas publicações, apresentando as vantagens e desvantagens referidas pelos autores.

6.1 Aplicabilidade de resíduos nos solos para correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes

A produção agrícola e florestal requer uma fertilização eficaz dos solos, beneficiando as culturas com a sua riqueza em macronutrientes (Ca, Mg, S, N, P e K) e micronutrientes (B, Cu, Fe, Cl, Mn, Ni, Zn). Todos estes elementos são importantes, não só pela quantidade, mas porque permitem à planta captar todos os elementos de que necessita, essencialmente o carbono, oxigénio e hidrogénio (Sfredo, G.J., 2008).

A utilização sustentável do solo para produção de culturas necessita do apoio humano, para que as espécies cultivadas não venham a ter dificuldades, devido às condições existentes e ao consumo de nutrientes de produções anteriores, lixiviação, erosão, imobilização por

parte dos microrganismos e fixação executada pelas partículas do solo (Luz, M.J.S. *et al*, 2002).

A disponibilização dos diversos nutrientes às plantas depende do pH do solo, apresentando Portugal um solo tipicamente ácido (figura 18), o que torna a aplicação dos resíduos alcalinos da indústria papelreira algo que possa ser vantajoso.

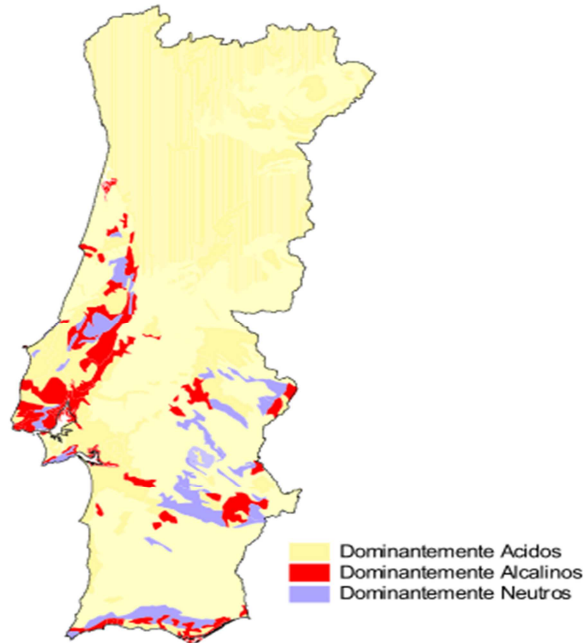


Figura 18_Distribuição do pH dos solos em Portugal Continental (Ferreira, A.)

Os resíduos alcalinos permitiriam ao solo atingir uma faixa de pH, em que os nutrientes estão disponíveis às plantas, promovendo a produção das espécies cultivadas. A eficiência com que a planta absorve os nutrientes do solo depende do pH do solo, alterando de espécie para espécie. A maior disponibilidade de nutrientes a ser absorvidos pelas plantas, situa-se numa faixa de pH entre 6,0 e 7,0, tal como apresentado na figura 19.

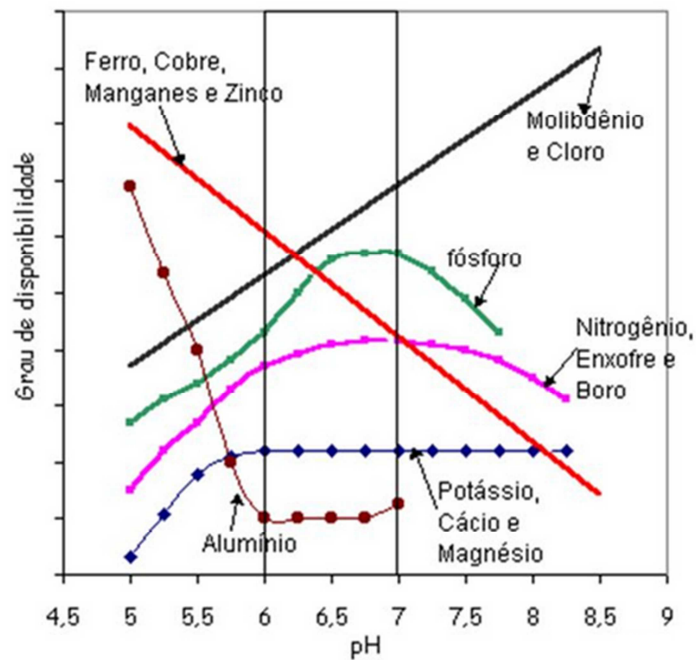


Figura 19 Efeito do pH na disponibilidade dos nutrientes para os vegetais (Malavolta, 1979).

A acidez do solo deve-se à formação natural do solo, ou a mecanismos que removem elementos básicos como o Ca, Mg, Na, e K, tal como a irrigação, pluviosidade, aplicação de produtos comerciais (amónia e ureia) e a colheita de plantações. Os solos ácidos caracterizam-se pela sua superior concentração de alumínio, alta disponibilidade de ferro e manganês que pode ser tóxico para as plantas, em particular para o desenvolvimento do sistema radicular, indisponibilidade de vários nutrientes (Ca, P, Mg e K) e a solubilização de alguns iões (Zn, Cu, Fe, Mn e Al), podendo tornar-se tóxico para a implantação de algumas culturas. No entanto, quando o pH é superior a 5,5 o alumínio precipita dando lugar ao óxido de alumínio. Quando o pH é inferior a 5,5 existem baixas concentrações de bases trocáveis (Ca, Mg e K), o fósforo é fixado pelo ferro e alumínio formando compostos que não são aproveitados pelas plantas e é predominante a baixa capacidade de troca catiónica (CTC) efetiva que leva à lixiviação de catiões. A disponibilidade dos nutrientes está relacionada com o pH presente no solo, sendo o pH próximo de 6,0 o mais vantajoso para a maioria das espécies, sendo que para pH superior a 5,5 existe ainda um melhor aproveitamento por parte das plantas de fósforo, azoto e de outros nutrientes (Sfredo, G.J., 2008; Prochnow, L.I., 2008).

O aumento de pH aumenta também a eficiência de fertilizantes, aumenta a atividade microbiana e melhora as propriedades físicas do solo (de Oliveira, I.P. *et al*, 2005).

Para neutralizar a acidez do solo podem ser utilizados vários produtos que na sua constituição contêm carbonatos, óxidos, hidróxidos e silicatos de cálcio e magnésio que provocam a diminuição da concentração do catião H^+ e de alumínio, substituindo-os por catiões básicos. O sucesso da correção do pH depende da dose aplicada, do produto aplicado e da correta aplicação, nomeadamente da época certa e do local exato (Veloso, C.A.C. *et al*, 2002). O calcário é o produto mais utilizado como corretivo da acidez dos solos, pela sua abundância na natureza, custos e simplicidade de manuseio, mas também é utilizada a cal virgem, cal hidratada, calcário calcinado e carbonato de cálcio. A procura de alternativas ao calcário tem-se verificado, particularmente devido à sua baixa mobilidade que não é eficaz a uma profundidade superior a 20 cm, podendo por vezes atingir os 40 cm quando é adicionada uma quantidade superior à recomendada.

A deposição de resíduos alcalinos nos solos tem defensores e discordantes, defendendo alguns autores que para além de contribuírem para a correção da acidez do solo, os resíduos fornecem nutrientes como o azoto, fósforo e potássio que contribuem positivamente para o enriquecimento do solo. Pelo contrário, outros autores defendem que a deposição destes resíduos no solo altera as suas características físico-químicas, contaminando-o com metais pesados, como o arsénio, crómio, níquel e chumbo, e compostos fenólicos e promovendo a contaminação de águas subterrâneas devido à sua lixiviação (Branco, S.B. *et al*, 2013). A quantidade de resíduo é o fator principal para que existam vantagens e desvantagens da sua deposição no solo, pois até uma determinada quantidade (dependendo do solo e das características do resíduo) o resíduo pode corrigir o pH, não prejudicar as características físicas do solo, e fornecer uma concentração de nutrientes que seja preponderante para o crescimento das plantas a aplicar. As espécies podem ser cultivadas com o objetivo da alimentação humana, como o arroz ou as lentilhas, ou apenas para crescimento florestal com destino ao comércio imobiliário ou para a indústria papelreira. O resíduo a aplicar deve ser selecionado consoante a espécie a cultivar, pois alguns resíduos, dadas as suas características, influenciam mais o crescimento de determinadas espécies, tendo em conta também o tipo de solo e as suas propriedades (Jordan, M. e Rodriguez, E., 2004). O excesso de resíduo aplicado pode destabilizar a troca de iões, a concentração de alguns nutrientes como o cálcio pode afetar a atividade de

outros nutrientes como o magnésio, afetar as características físicas do solo como a dispersão de argila, o grau de floculação e a estabilidade dos agregados (Albuquerque, J.A. *et al*, 2002).

Existem muitas tentativas de aplicação dos resíduos da indústria papelreira em solos, no entanto esta aplicação depende da legislação presente no país, do tipo de solo, da profundidade e das quantidades adicionadas ao solo. Os resíduos do licor verde são resíduos cuja tentativa de aplicação tem sido realizada, possibilitando o aumento de pH e dos teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio, e diminuindo a saturação de alumínio (Albuquerque, J.A. *et al*, 2002).

Para avaliar a deposição dos resíduos no solo é necessário conhecer a sua composição química. O resíduo do licor verde revelou ser maioritariamente composto por cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e manganês, apresentando ainda valores reduzidos de zinco, cobre, chumbo e cádmio. Verificou-se que a relação Ca:Mg seria superior a produtos calcários comercializados para aplicação nos solos, com o teor de cálcio cerca de 35 vezes superior ao de magnésio, o que pode dificultar a absorção de magnésio por parte das plantas. No caso de o solo apresentar pouca disponibilidade de magnésio, a sua absorção torna-se mais difícil, devido à competição entre estes elementos pelos mesmos locais de absorção presentes nas membranas plasmáticas das raízes das plantas. Neste estudo, a concentração de sódio foi menor quando comparada com outros estudos envolvendo a caracterização de dregs, e a composição em elementos minoritários revelou-se semelhante à observada em fertilizantes e adubos comerciais. Neste artigo o autor concluiu através dos seus resultados (tabelas III.1-D4 a III.3-D4 do anexo III), que a aplicação de dregs no solo é possível, apresentando vantagens (tabela II.1-D4 do anexo II) não só como corretivo de acidez, mas também como fonte de cálcio e de micronutrientes como Cu, Zn, Mn, Fe, desviando o risco de contaminação a curto e médio prazo (Almeida, H.C. *et al*, 2007). Um outro estudo revelou que os resíduos de licor verde são fortemente alcalinos, contendo apenas pirsonite, um mineral de carbonato, contendo assim um forte valor neutralizante que suporta a sua utilização como agente corretivo de acidez do solo (Manskinen, K. *et al*, 2011). A presença de metais pesados em concentrações inferiores aos valores limites admitidos suporta a utilização dos resíduos de licor verde em vez do seu encaminhamento para aterro (Manskinen, K. *et al*, 2011). Um dos defensores da deposição dos resíduos no solo, verificou que com as quantidades recomendadas é possível corrigir a

acidez do solo e fornecer nutrientes sem prejudicar as características do solo, constatando que apenas a concentração de níquel aumentou significativamente, mas em valores ainda inferiores aos limites admitidos pelas normas europeias (Cabral, F. *et al*, 2008).

A aplicação de dregs como alternativa à aplicação de um produto comercial para correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes foi estudada por diferentes grupos, que avaliaram as alterações físico-químicas introduzidas no solo e o desenvolvimento das espécies cultivadas, nomeadamente pinheiro, trigo e milho (Pértile, P. *et al*, 2012, Medeiros, J.C. *et al*, 2009, Albuquerque, J.A. *et al*, 2011). No estudo envolvendo pinheiro, os resultados demonstraram que a aplicação superficial de dregs provocou o aumento de pH e o aumento da saturação de bases, reduzindo o grau de flocculação, sem afetar a estabilidade dos agregados. No entanto, provocaram um aumento do conteúdo de sódio e da relação Ca:Mg, tendo um efeito mais notório nas camadas superficiais, não atingindo assim as camadas mais profundas. O diâmetro das árvores não sofreu alterações, pelo que os autores concluíram que a aplicação de dregs em solos florestais para o aumento de pH é uma forma alternativa de encaminhar estes resíduos (Pértile, P. *et al*, 2012). No estudo envolvendo a cultura de trigo, verificou-se que a elevação de pH ocorreu mais eficazmente com dregs do que com o produto comercial, devido à diferente mobilidade dos componentes responsáveis pela correção de acidez, pois o resíduo possui maior quantidade de NaOH e Ca(OH)₂, que libertam os grupos hidroxilo. As concentrações de cálcio e magnésio aumentaram, assim como a relação entre os dois, havendo absorção preferencial de Ca e deslocamento de Mg para camadas mais profundas. No entanto devido ao aumento de pH na camada superficial criaram-se cargas negativas, retendo o Mg. Os teores de sódio aumentaram, reduzindo o grau de flocculação do solo uma vez que concentrações superiores de sódio favorecem as forças de repulsão entre as partículas do solo. A aplicação de dregs aumentou a disponibilidade de nutrientes e sua absorção, aumentando a produtividade do trigo (Medeiros, J.C. *et al*, 2009). Relativamente ao milho, verificou-se também que a aplicação superficial de dregs aumentou o pH, os valores de cálcio, potássio e magnésio, reduzindo o teor de alumínio, mas negativamente aumentou o teor de sódio, a relação Ca:Mg e a dispersão da argila. Estas alterações favoreceram o crescimento das raízes e da parte aérea do milho para uma quantidade de dregs equivalente de 40 a 47% da necessidade de calcário, pois com quantidades superiores a esta percentagem revelaram-se prejudiciais ao desenvolvimento das plantas (Albuquerque, J.A. *et al*, 2011).

Na revisão da literatura, são reduzidos os artigos que abordam o estudo dos compostos fenólicos neste tipo de resíduos. Os compostos fenólicos são substâncias tóxicas, resistentes à degradação microbiológica e transportados a longas distâncias pela água, tendo um efeito nocivo para a fauna e flora. Um estudo de Sabrina Branco e colaboradores teve como objetivo avaliar a influência da adição de dregs nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos (Branco, S.B. *et al*, 2013). A presença de compostos fenólicos nos dregs deve-se à degradação química da lenhina, sendo a sua quantidade dependente da concentração de matéria orgânica existente no solo (Branco, S.B. *et al*, 2013). Tal como nos estudos anteriormente citados, verificou-se um aumento do pH do solo, da relação Ca:Mg, do teor de cálcio e sódio, sendo que com o aumento da quantidade de dregs aplicada no solo aumentou também a quantidade de compostos fenólicos presentes no lixiviado (Branco, S.B. *et al*, 2013). Também outro autor analisou a problemática da lixiviação, tendo verificado que a lixiviação do dregs foi muito superior à do produto comercial com o qual foi comparado, principalmente na lixiviação de sódio (Almeida, H.C. *et al*, 2008). Os autores verificaram que a lixiviação do sódio diminui com o aumento do pH e também depende da forma de aplicação. A lixiviação foi menor quando o resíduo foi aplicado na superfície comparativamente à sua incorporação na camada superficial do solo, pois se o resíduo for aplicado na superfície, necessita percorrer um longo caminho, dependendo da quantidade e intensidade das chuvas (Almeida, H.C. *et al*, 2008). A lixiviação de cálcio e magnésio foi reduzida, enquanto a de potássio foi maior quando não houve tratamento prévio de elevação de pH, pois o aumento de pH aumenta o número de cargas elétricas negativas, fazendo com que o potássio seja absorvido pelas cargas criadas (Almeida, H.C. *et al*, 2008). Com base nos resultados, os autores concluíram que os dregs podem ser utilizados como corretivos de acidez do solo sem alterar negativamente as propriedades físicas e químicas do solo (Almeida, H.C. *et al*, 2008).

A aplicação dos resíduos não na sua forma direta de geração mas sob a forma de um produto granular foi avaliada (Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004). Os autores formaram pellets cilíndricos mistos de dregs e lamas de cal, após tratamento térmico, e testaram várias características físicas e químicas. Verificou-se que os resíduos em forma de pellets são mais fáceis de espalhar e têm também uma taxa menor de lixiviação devido à menor área superficial disponível, o que indica que as propriedades de lixiviação dos resíduos

podem ser controladas através da realização de um método de tratamento adequado (Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004).

Sendo as lamas de cal um dos resíduos gerados, e apresentando uma forte composição em cálcio, a sua aplicação no solo como alternativa à aplicação de calcário para correção da acidez no solo, e influência na produção de espécies vegetais está também reportada em alguns estudos. A aplicação de lamas de cal num solo destinado à produção de soja foi avaliada, tendo-se verificado uma correção da acidez do solo, deslocamento de cálcio, aumento da saturação por bases e redução do alumínio, promovendo assim o crescimento da soja. As lamas de cal apresentam na sua constituição metais pesados como arsénio, crómio, níquel e chumbo, mas estes parâmetros não influenciaram negativamente o ambiente. Ao serem compostas por NaOH e Ca(OH)₂, determinam um forte poder neutralizante e de reatividade, que apesar de levar algum tempo a atuar permite atingir zonas mais profundas do solo, até 40 cm de profundidade, enquanto o efeito da neutralização atinge apenas os 20 cm, obtendo-se assim melhores resultados do que com o calcário comercial. A neutralização deve-se à presença de NaOH e de Ca, apresentando o anião hidroxilo mais solúvel que o carbonato presente no calcário, revelando ser mais eficaz na correção da acidez do solo (Corrêa, J.C. *et al*, 2009).

A produção de pasta de papel está inevitavelmente associada à existência da sua principal matéria-prima e, como tal, seria vantajoso que os resíduos resultantes da produção pudessem ser aplicados nos terrenos para produção de eucalipto, pois o corte dos eucaliptos é um ato com um período curto entre os cortes, sendo da maior importância a adição de nutrientes e fertilizantes para manter a produtividade florestal (Stappe, J.L. e Balloni, E.A., 1988). Dois estudos reportam os efeitos da aplicação das lamas de cal em solo contendo eucaliptos (Stappe, J.L. e Balloni, E.A., 1988, Simonete, M.A. *et al*, 2013). No primeiro foi notório o aumento de produção de eucaliptos com a adição de lamas de cal, mais evidente após os 13 meses de aplicação, por disponibilizarem uma maior quantidade de nutrientes. Ao fim de 37 meses é evidenciado o poder de correção da acidez do solo deste resíduo, por apresentar elevada disponibilidade de cálcio, tornando mais ativa a matéria orgânica e a disponibilidade de nutrientes. De preocupar são os níveis de potássio e magnésio, que pela presença abundante de cálcio pode induzir a escassez destes elementos, sendo necessário a reavaliação da adubação (Stappe, J.L. e Balloni, E.A., 1988).

O estudo mais recente revelou que a eficiência das lamas de cal foi semelhante à do produto comercial no que diz respeito ao fornecimento de cálcio às árvores, fornecendo ainda outras vantagens como o aumento do pH no solo, aumento da troca catiónica de sódio e cálcio, redução do alumínio, aumento do teor foliar de Na sem alterar os teores foliares de N, P, K e S. Relativamente aos níveis de Na no solo, apesar da sua elevada quantidade no resíduo, os valores observados no solo foram reduzidos, após o cultivo das plantas, devido ao seu aporte pela parte aérea da planta (Simonete, M.A. *et al*, 2013).

A aplicação de quantidades crescentes de lamas de cal na produção e crescimento de arroz revelou que a altura, crescimento e produção de arroz diminuiriam gradualmente com concentrações crescentes do resíduo. Entre 10-30% de lamas de cal verificou-se que o tamanho das plantas, número de pináculos, número de sementes e seu tamanho era superior, o que poderá ter sido provocado por uma melhoria das capacidades químicas do solo em virtude do tratamento com lamas de cal. A partir dos 30% de aplicação de lamas de cal os parâmetros de crescimento do arroz diminuiriam gradualmente. O tratamento do solo com lamas de cal levou também a um aumento de parâmetros do solo como o pH, a condutividade, a capacidade de retenção de água, P, Na, K, Ca comparativamente ao solo não tratado, tendo no entanto provocado uma diminuição do carbono orgânico e do azoto total. O aumento do pH do solo pode ser uma das razões que levaram ao aumento da produção entre os 10-30%, e a presença de Na, K, P, Ca e Mg podem também ter contribuído para a fertilidade do solo. A diminuição do crescimento para concentrações crescentes poderá ter sido causada pela grande quantidade de substâncias inorgânicas presentes nas lamas de cal, que se terão tornado tóxicas para o crescimento do arroz. Ca, Mg, Na em excesso serão tóxicos para as plantas, podendo o Na causar também problemas de salinidade e o cálcio elevar pH do solo para níveis indesejáveis. Deste estudo concluiu-se que as lamas de cal poderão ser utilizadas como substituinte do calcário para promover o crescimento do arroz, não excedendo no entanto os 30% de aplicação, valor acima do qual terão um efeito contraditório (Medhi, U.J. *et al*, 2005).

Um estudo de Jordan, M. e Rodriguez, E., 2004, testou o uso alternativo de resíduos orgânicos e inorgânicos da indústria papeleira como fertilizante em espécies como o eucalipto, pinheiro, arroz e lentilhas. O crescimento do pinheiro e eucalipto foi promovido pela presença de dregs mas inibido na presença de grits. No caso do arroz, a presença de dregs e grits no solo inibiu a germinação, possivelmente devido ao elevado pH,

condutividade elétrica e conteúdo de Na destes resíduos. Para a lentilha, os grits inibiram fortemente o crescimento, causando clorose e morte prematura, o que pode também ser atribuído ao elevado pH. Deste estudo fica a ideia que a utilização de grits como agentes fertilizantes do solo não será uma boa aplicação, pois teve sempre efeitos negativos no crescimento das plantas. No entanto, é apenas um estudo, que poderá não ser representativo da aplicabilidade destes resíduos (Jordan, M. e Rodriguez, E., 2004).

6.2. Escoamento dos resíduos inorgânicos da indústria papelreira para a construção civil

A construção civil é um setor com uma atividade muito forte, sendo uma solução para promover o total escoamento dos resíduos caso se verifique a viabilidade da aplicação, apresentando uma diversidade de materiais distintos que podem vir a ser soluções. Nos últimos anos a investigação e os estudos a estes resíduos abordam a incorporação na produção de misturas betuminosas, cimento, tijolos e argamassas (Modolo, R.C.E. *et al*, 2014).

O cimento é o produto mais utilizado em construções, sendo utilizado como aglomerante. O seu principal constituinte é o clínquer, sendo depois adicionados outros constituintes, como o gesso, originando assim diferenças entre os diversos cimentos existentes no mercado. A produção de cimento requer um grande consumo energético e grande quantidade de matéria-prima para obter o clínquer, pelo que diversos estudos procuram a utilização de fontes alternativas. Sendo o carbonato de cálcio uma das matérias-primas utilizadas na produção do clínquer, e devido à sua elevada percentagem nos resíduos em estudo, o uso destes foi avaliado como matéria-prima alternativa à produção de argamassas de cimento em dois estudos diferentes, mas ambos do mesmo autor (Modolo, R. *et al*, 2011).

6.2.1. Utilização de dregs e grits como matéria-prima na produção de clínquer

A produção de clínquer envolve o consumo de matérias-primas abundantes na natureza como a argila e o calcário, com uma constituição maioritária de CaCO_3 no caso do calcário e de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 no caso da argila. Através do processo apresentado na figura 20 existem diversas reações ocorridas ao longo do forno a temperaturas diferentes, que resultam em constituintes distintos, com composições químicas dispares.

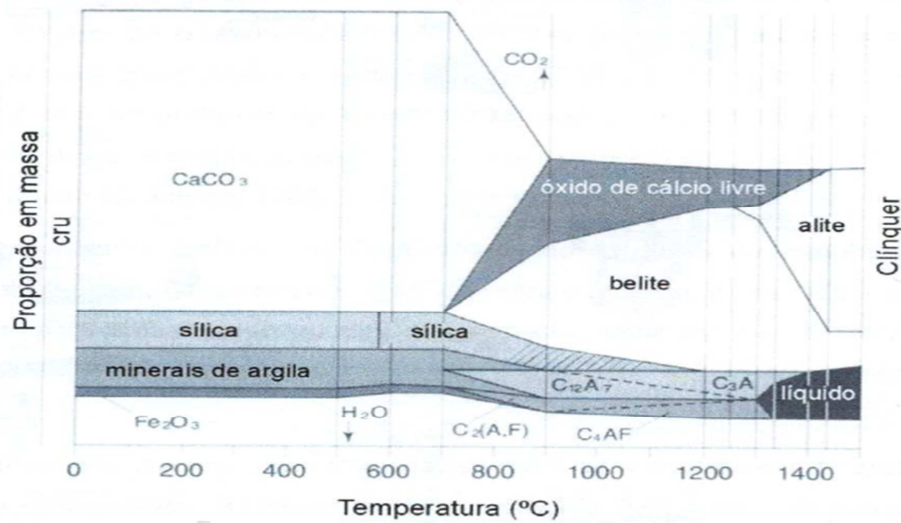


Figura 20_Progresso de compostos de clínquer nas diferentes fases de um forno. (Adaptado de Wolter, A., 1985).

Durante o processamento decorrido no forno diferentes constituintes são gerados culminando na formação de clínquer. Estes constituintes estão apresentados na tabela 4, onde constam os elementos maioritários que os compõem.

Tabela 4_Composições gerais dos principais constituintes do clínquer e dos resíduos da Empresa.

Compostos	Elementos (g.kg ⁻¹)										
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Alita	0,37	6,63	5,29	117,79	0,44	0,33	0,83	511,80	0	0	4,90
Belita	0,37	3,01	11,12	147,23	0,44	0,66	7,47	453,90	1,73	0	6,30
Aluminato (C ₃ A cúbico)	3,70	8,44	165,70	17,29	0	0	5,81	404,58	1,73	0	35,68
Aluminato (C ₃ A ortorrômbico)	2,22	7,24	152,99	20,10	0	0	33,21	385,28	4,32	0	46,17
Ferroaluminato	0,37	18,10	115,93	16,83	0	0	1,66	339,54	13,84	4,42	149,70
Malenita (C ₁₂ A ₇)	0	0	272,63	0	0	0	0	346,68	0	0	0
Cal livre (CaO)	0	0	0	0	0	0	0	714,81	0	0	0
Periclásio (MgO)	0	603,18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Langbeinita [K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃]	0	0	0	0	0	179,65	175,18	179,42	0	0	0
Arcanita (K ₂ SO ₄)	0	0	0	0	0	153,27	449,15	0	0	0	0
Aphitalita [K ₃ Na(SO ₄) ₂]	34,49	0	0	0	0	160,95	352,85	0	0	0	0

(Adaptado de Taylor, H.F.W, 1997)

Um estudo de Fernando Castro e colaboradores em 2009, demonstrou que os grits e os dregs têm potencial para ser incorporados na produção de clínquer uma vez que possuem alguns dos componentes maioritários presentes nos materiais convencionais usados no

processo de fabrico de clínquer, nomeadamente CaCO_3 , MgO , Fe_2O_3 e K_2O . O tamanho das partículas também é favorável uma vez que não necessita de moagem, ao invés o teor em humidade é um fator prejudicial, tendo de existir uma pré-secura antes de ser introduzido como matéria-prima para obtenção de clínquer. De um modo geral, concluiu-se que a incorporação de dregs e grits na produção de clínquer é tecnicamente viável e não apresenta efeitos ambientais apreciáveis, quer relativamente à emissão de componentes gasosos quer quando o cimento é considerado um resíduo no final do seu ciclo de vida. No aspeto ambiental tanto os grits como os dregs cumprem a legislação Portuguesa segundo o autor, salientando apenas o aumento da concentração de AOX, TOC e cloretos no lixiviado do clínquer, no caso de incorporação de dregs. Este método pode ser assim uma via alternativa de gestão dos resíduos da indústria papelreira, evitando a sua aplicação em aterro e valorizando as suas propriedades, ainda que estes devam ser incorporados a níveis reduzidos, nomeadamente no caso dos dregs, de modo a evitar que as emissões de dióxido de enxofre para a atmosfera ultrapassem os limites legais (Castro, F. *et al*, 2009).

Na realidade, uma fábrica da empresa Mondigroup, situada na Áustria, em parceria com uma empresa produtora de cimento, chegaram a um acordo para transporte dos resíduos de licor verde para produção de clínquer, reduzindo a deposição em aterro, e existe o objetivo de uma redução total de deposição em aterro (Mondigroup, 2014).

6.2.2. Inclusão de dregs e grits como constituintes de misturas betuminosas

A produção de misturas betuminosas é neste momento acompanhada pela sua reciclagem, que deve ser seguida de uma triagem e seleção atenciosa, para evitar possíveis contaminações ambientais com alguns elementos integrantes (LNEC E 472-2009). Sempre que é produzida uma mistura betuminosa, esta é alvo de uma análise física e química, de forma a determinar as características da mistura ideal. Esta mistura será essencialmente constituída pelo agregado, apresentando apenas o betume que confira a sua ligação e permita obter as melhores características para o pavimento. O agregado é o material maioritário desta mistura, sendo importante a sua granulometria, mas também a sua constituição química, para que não venha a prejudicar a aplicação final.

A aplicação de dregs e grits como substituintes de agregados constituintes do asfalto, que compõem as vias de circulação rodoviária, foi investigada por Modolo e colaboradores em 2010. Procedeu-se à caracterização física e química dos resíduos, que revelou ser possível a aplicação direta dos grits, enquanto os dregs necessitam de ser tratados, de forma a

eliminar o elevado conteúdo em água e a presença de sais solúveis (cloretos). A constituição maioritária em carbonato de cálcio dos grits, que é uma das principais matérias-primas de materiais de construção, associada a baixos valores de sólidos totais voláteis, baixo teor em cloretos, ser um material sem plasticidade, que não altera o volume do produto, e a semelhança física à brita conferem melhores características às misturas betuminosas (Modolo, R. *et al*, 2010).

6.2.3. Utilização de lamas de cal para obtenção de argamassas de cimento

A constituição relevante de carbonato de cálcio nos resíduos de lamas de cal torna este resíduo num subproduto de materiais de construção civil, e isso foi testado por Modolo e colaboradores em dois estudos, a partir da sua integração em argamassas de cimento. No primeiro estudo foi testada a incorporação de lamas de cal como substituinte do calcário em percentagens até 18%. Com o aumento da contribuição de lamas de cal, o valor de binário e a tensão de rutura aumentaram, enquanto a viscosidade plástica diminuiu. A adição de lamas de cal não afetou a porosidade, absorção de água, a força e densidade das argamassas, pois a sua presença promove a diminuição da fluidez, relacionado com a distribuição do tamanho das partículas que promove a sua coesão (Modolo, R. *et al*, 2011).

No segundo estudo, a incorporação de lamas de cal entre 10% e 30% nas argamassas foi avaliada através de parâmetros reológicos (limite de elasticidade aparente e viscosidade plástica) e testes mecânicos (flexão e compressão). As amostras com 30% de lamas de cal apresentaram o aumento do binário e do grau de tensão, não tendo sido a força mecânica significativamente influenciada. Mais uma vez, o teor em humidade é um inconveniente apresentado por este resíduo, devendo-se proceder à sua desidratação (Modolo, R.C.E. *et al*, 2014).

A utilização deste tipo de resíduos na estabilização de cimento foi também avaliada num estudo de Eroglu e colaboradores, tendo sido utilizadas quantidades de lamas de cal que variaram entre os 5% e os 30%, e avaliados parâmetros como a força compressiva, tempo de fixação e consistência. Os valores de força compressiva e gravidade específica diminuíram com o aumento do conteúdo de lamas de cal no cimento, enquanto a finura Blaine diminuiu para conteúdos de lamas de cal entre os 0-15%, aumentando para valores acima de 15%. O conteúdo de água das amostras também aumentou com o aumento do conteúdo de lamas de cal, devido ao aumento do conteúdo de Na₂O e K₂O. Os autores

concluíram que a utilização de lamas de cal na estabilização de cimento é possível, desde que doseada de forma correta, de forma a manter a qualidade do produto final, pois quantidades elevadas poderão afetar a qualidade do produto (Eroglu, H. *et al*, 2007).

Os autores Singh e Garg procederam à utilização de lamas de cal da indústria de fertilizantes em materiais de construção, uma vez que estas, desde que devidamente tratadas (calcinação e desidratação), podem estar presentes como matéria-prima na produção de vários elementos da construção civil, como telhas, azulejos, cimento, argamassas e colas, devido à sua capacidade de coesão e bons níveis de retenção de água, aumentando a resistência à compressão e flexão (Singh, M. e Garg, M., 2008).

6.2.4. Substituição de areia por uma mistura dregs-grits na construção civil

Zanella e colaboradores avaliaram a utilização de uma mistura de dregs-grits como substituinte da areia de rio no revestimento de argamassa para tetos e paredes, com incorporações entre os 10% e 20%. Verificou-se que a argamassa com e sem mistura apresentou resultados semelhantes em termos de durabilidade a temperaturas elevadas, mas a durabilidade da argamassa contendo a mistura de dregs-grits em ambientes salinos foi reduzida devido à permeabilidade da solução salina nas microfissuras e a sua cristalização (Zanella, B.P *et al*, 2014).

6.2.5. Produção de tijolos a partir de dregs e lamas de cal

A substituição de uma fração de 5% e 10% da argila por dregs e lamas de cal para produção de tijolos foi testado, sendo avaliados os parâmetros de perda ao fogo, retração linear, densidade aparente, tensão de rutura e absorção de água. O autor (Izidio, L.L. *et al*, 2013) constatou que:

- A perda ao fogo é muito superior à utilização de 100% de argila, pois existe o adicionar de carbonato de cálcio, principal constituinte dos resíduos, que não deve calcinar na totalidade, existindo um aumento superior para tijolos com 10% de lamas de cal;
- A retração linear aumentou com a inclusão de 10% de dregs, no entanto mantém-se em valores baixos;
- A densidade aparente diminuiu bastante com a incorporação dos resíduos, sendo o tijolo com 5% de lamas de cal o que melhor densidade apresenta;

- A tensão de rutura melhorou significativamente com a dição de ambos os resíduos;
- A absorção de água mantém-se nos mesmos patamares da utilização de 100% de argila, no entanto com 10% de lamas de cal diminui para valores mais vantajosos.

6.2.6. Produção de tijolo solo-cimento com introdução de grits

A introdução de grits na produção de tijolos de solo-cimento foi testada com diferentes frações entre 0% e 100%, por avaliação da sua granulometria, limites de liquidez e plasticidade. Em relação à análise granulométrica verificou-se que tal como o solo, os grits cumprem os requisitos definidos pelas normas brasileiras, enquanto o aumento da quantidade de grits nas amostras não apresenta grandes oscilações do limite de plasticidade, mas prejudica o limite de liquidez. O índice de plasticidade de grits revelou-se nulo, indicando que o resíduo é um material não plástico, impedindo a sua moldagem e produção dos respetivos tijolos quando existe uma adição de grits superior a 50%.

O aumento da quantidade de grits no produto aumenta o teor de humidade ótima, reduz o peso específico de matéria seca, diminui a retração e favorece as características de resistência mecânica, nomeadamente a resistência à compressão e a absorção, destacando as características do tijolo produzido com 50% de grits (Miranda, L.A. *et al*, 2011).

6.2.7. Produção de blocos prensados de solo-cimento com grits

As características apresentadas pelos grits para produção de tijolos de solo-cimento e produção de blocos prensados de solo-cimento são semelhantes. A análise granulométrica demonstra o cumprimento das normas brasileiras, apresentando uma constituição mais arenosa que o solo, no entanto a maior contribuição de grits para o produto provoca a diminuição do limite de liquidez, influenciando o índice de plasticidade. A adição de grits não provoca distúrbios no limite de plasticidade, mas devido à diminuição do limite de liquidez, o índice de plasticidade é nulo quando a contribuição de grits é 100%, tornando apenas possível produzir blocos com a aplicação de 50% de grits, uma vez que na prática é impossível movimentar os blocos para o local de cura.

O aumento de grits nos blocos até 50% reduziu a retração e nos ensaios de compactação promoveu o aumento do peso específico seco máximo e diminuiu a humidade ótima. Os posteriores ensaios de resistência à compressão e absorção expõem o cumprimento das normas brasileiras, no entanto a maior percentagem de grits nos blocos diminui a resistência à compressão e a absorção.

Para que a utilização de grits na produção de blocos seja máxima de acordo com as normas estipuladas, produziram-se blocos com 62,5% de grits, por não ser possível remover os blocos da prensa com 75% de grits. Estes blocos revelam a plasticidade mínima exigida, cumprindo todas as normas em relação à resistência à compressão e absorção, e possuindo características que cumprem os requisitos de inflamabilidade, toxicidade, reatividade e de patogenicidade, ao invés de alguns dos seus elementos que podem ser solubilizados.

Em relação à lixiviação dos blocos com 62,5% de grits, são cumpridos todos os requisitos, principalmente dos limites de lixiviação de metais pesados. No entanto o extrato solubilizado, apresenta perigosidade para a potabilidade da água, revelando uma elevada concentração de chumbo, ferro, sódio e crómio, tendo em conta as normas brasileiras (Pinheiro, M.L. *et al*, 2013).

6.2.8. Produção de blocos de vedação com resíduos de cal

O desenvolvimento de novos produtos na área da construção civil pode ser uma possibilidade para a integração de resíduos sólidos da indústria papelreira. Apenas a utilização de resíduos como matéria-prima para um produto é algo difícil de acontecer, mas já existem patentes registadas de produtos utilizando apenas resíduos sólidos como elementos de vedação, que apresentaram características semelhantes a outros elementos de vedação com matérias-primas tradicionais (Ferreira, A.M.C. *et al*, 2010).

A produção de blocos de vedação unicamente a partir de resíduos da indústria papelreira incorporou os resíduos de cal entre 10% e 20%, funcionando como material ligante deste produto. As melhores propriedades mecânicas conferidas ao produto foram obtidas pela presença de 10% de resíduos de cal, sob penalização da resistência à compressão para uma maior quantidade de resíduos de cal no produto (Ferreira, A.M.C. *et al*, 2010).

6.2.9. Produção de elementos de concreto para pavimentos com a aplicação de grits

A utilização parcial de grits em substituição de areia na produção de elementos de concreto foi de encontro com outras aplicações conhecidas de produção de blocos de concreto do tipo teceleve e de aplicação em estradas florestais. O ensaio de granulometria cumpriu os requisitos normativos, apresentando uma massa específica semelhante à exposta pela areia. As amostras sujeitas a ensaios de resistência à compressão, foram incorporadas com 50% de grits, existindo algumas que cumpriram o valor de referência da norma. Seria necessário

avaliar diferentes contribuições de grits nas amostras, para concluir qual a melhor quantidade a introduzir no produto (Magalhães, A.J. e Alves, E.C., 2013).

6.2.10. Incorporação de dregs e grits na produção de agregados leves de argila expandida

Num estudo de Cândida Vilarinho e colaboradores, vários resíduos foram selecionados como candidatos para a incorporação no processo de fabrico de agregados leves de argila expandida, entre os quais dregs e grits, e caracterizados quanto às suas propriedades físicas, químicas e toxicológicas. Da caracterização química, realizada por espectrometria fluorescente de raios X, observaram que os resíduos contêm na sua composição compostos como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , entre outros. Estes compostos estão também presentes na matriz de argila padrão, pelo que se concluiu que os resíduos são assim adequados como matérias-primas alternativas e que podem ser incluídos na formulação de agregados leves de argila expandida. Do ponto de vista físico, o nível de humidade, distribuição das partículas por tamanho, densidade e área superficial sugere que a maioria dos resíduos pode ser diretamente incorporado na matriz de argila sem preparação adicional, o que se traduz numa grande vantagem económica ao reduzir os custos de processamento. O comportamento toxicológico dos resíduos foi avaliado através de um processo de lixiviação, seguido de uma análise da solução de lixiviado. Os resultados demonstraram que os resíduos são inertes e não perigosos para eliminação em aterro. No caso da aplicação dos dregs, os resultados da perda por ignição indicam que a sua incorporação deve ser inferior a 2% de forma a ter uma perda por ignição aceitável. No caso dos grits verificaram que a sua incorporação originou contaminação com carbonato de cálcio na argila expandida, o que leva à fragilização do material (Vilarinho, C. *et al*, 2009)

6.3. Estabilização de estradas florestais

A aplicação de grits como substituinte dos estabilizantes químicos geralmente utilizados (cimento e cal) na construção de rodovias foi testado, tendo como objetivo avaliar a resistência mecânica e de expansão em função do tempo de cura e da energia de compactação. A incorporação de grits foi vantajoso nas amostras sem período de cura, no entanto com o aumento do tempo de cura tornou-se negativo, pois o resíduo apresenta na sua composição sódio, que promove a dispersão das partículas finas e provoca fissuras. Os grits também prejudicam a compactação e manipulação das amostras, tornando o material pegajoso (Pereira, R.S. *et al*, 2006).

Machado e colaboradores, apresentaram num artigo em 2003, a vantagem do tratamento térmico de grits de 200 °C a 600 °C, verificando que o tratamento a 600 °C conferia uma maior resistência mecânica à mistura solo-grits. Nesta data não se analisou a influência do tempo de cura nas amostras, sendo dada maior importância às características químicas dos grits, principalmente à sua forte concentração de sílica e cálcio (Machado, C.C. *et al*, 2003).

No sentido de melhorar o trabalho apresentado por Pereira e colaboradores, um outro artigo de Machado e colaboradores em 2007, avaliou novamente a influência do tratamento térmico de grits na resistência mecânica da mistura solo-grits. Após o tratamento térmico, prepararam-se as misturas solo-grits, moldaram-se as amostras por compactação, sendo de seguida expostos a cura e imersão em água, para a futura análise de resistência mecânica.

Em todas as misturas solo-grits, houve uma melhoria significativa da resistência mecânica das misturas com grits tratadas termicamente, sendo benéfico o tratamento térmico realizado a 700 °C ou superior, devido a reações de calcinação. Ao contrário dos resultados apresentados por Pereira e colaboradores, o tempo de cura é benéfico para as amostras de grits com tratamento térmico a temperaturas de 800 °C, dependendo do tipo de solo utilizado (Machado, C.C. *et al*, 2007).

Um estudo de Eroglu e colaboradores testou a utilização de lamas de cal na estabilização de estradas florestais, tendo submetido as lamas a secagem, devido ao elevado conteúdo de água, e realizado misturas de 0, 5, 10 e 15% de resíduo com a camada superior de vários tipos de solos de estradas florestais. As amostras foram sujeitas a diferentes testes físicos: limites de Atterberg, peso específico, resistência do solo e testes de compactação. A adição de lamas de cal ao solo promoveu o aumento dos limites de liquidez e plasticidade, dos coeficientes de deslizamento, mas teve um efeito negativo na capacidade de compressão dos solos. Deste estudo concluiu-se que as lamas de cal poderão ser um material alternativo para a estabilização das estradas florestais, no entanto deverão ocorrer testes *in situ* para comprovar, dependendo do tipo de solo (Eroglu, H. *et al*, 2006).

6.4. Aplicação de dregs e resíduos de lamas de cal no tratamento de efluentes

Na empresa da Stora Enso na Finlândia, devido à elevada quantidade de resíduos encaminhados para aterro nos últimos anos, procuraram-se soluções para diminuir a deposição em aterro. Os resíduos de licor verde foram diluídos num tanque contendo água e encaminhados para a neutralização do efluente ácido, tendo no entanto provocado um

aumento da concentração de metais pesados nas lamas do clarificador e no efluente final, enquanto as lamas de carbonato foram encaminhadas para o enriquecimento dos solos (Nurmesniemi, H. *et al*, 2007).

Os mesmos autores apresentaram noutro artigo análises realizadas aos dregs, constatando que estes resíduos são claramente alcalinos, tendo um forte efeito de calagem, uma forte força iónica e um baixo teor de matéria seca. Numa segunda fase apresentaram a concentração de nutrientes, sendo o cálcio, magnésio e sódio os nutrientes predominantes, como se pode observar na tabela III.3 do anexo III (Poykio, R. *et al*, 2006).

A aplicação do resíduo do licor verde nas lamas da ETAR provocou um aumento da concentração de cálcio, crómio e níquel, enquanto no efluente provocou um aumento das concentrações de sódio, alumínio, crómio e níquel. No entanto, segundo o autor, apresentam valores ainda dentro dos limites aceitáveis, como é apresentado na tabela 5, revelando a diferença entre a variação de metais nas lamas da ETAR e no efluente, após a adição ou não dos resíduos de licor verde. A adição dos resíduos de licor verde é realizada de uma forma gradual, cerca de 49% da sua produção anual foi encaminhada para um tanque com água e depois este tanque alimentou a neutralização do efluente ácido, não sendo apresentada a quantidade exata.

Tabela 5_ Concentração de metais em lamas da ETAR e efluente após adição de dregs

Metais	Lamas da ETAR (g.kg ⁻¹)		Efluente (mg.l ⁻¹)	
	Com dregs	Sem dregs	Com dregs	Sem dregs
Fe	4,2	4,2	0,6	0,6
K	1,7	2,0	48	42
Mg	3,4	3,2	54	45
Mn	1,7	1,4	9	8
Na	12	13	664	632
Ca	73	64	180	200
Zn	1,1	1,0	115 (µg.l ⁻¹)	53 (µg.l ⁻¹)
Al	5,3	5,3	639 (µg.l ⁻¹)	447 (µg.l ⁻¹)
Cd	7,7 (mg.kg ⁻¹)	7,6 (mg.kg ⁻¹)	0,4 (µg.l ⁻¹)	0,4 (µg.l ⁻¹)
Cr	163 (mg.kg ⁻¹)	146 (mg.kg ⁻¹)	58 (µg.l ⁻¹)	37 (µg.l ⁻¹)
Ni	27 (mg.kg ⁻¹)	21 (mg.kg ⁻¹)	82 (µg.l ⁻¹)	36 (µg.l ⁻¹)
Mo	3,7 (mg.kg ⁻¹)	3,6 (mg.kg ⁻¹)	2 (µg.l ⁻¹)	1 (µg.l ⁻¹)

Poykio, R. *et al*, 2006

Segundo o autor, a contribuição de metais pesados no efluente e nas lamas da ETAR não é penalizador no plano ambiental, pelo que sugere a aplicação dos resíduos do licor verde

para neutralização do efluente ácido em detrimento de um produto comercial com semelhante valor de neutralização.

Um outro autor utilizou os resíduos de cal nas lamas de esgoto, precipitando os metais tóxicos, removendo nutrientes, eliminando odores, agentes patogénicos e matéria orgânica, apresentando resultados para a redução de agentes patogénicos como os coliformes quando é adicionada cal superior a 4%. A adição de cal aumenta o pH e o teor de sólidos, diminuindo os sólidos voláteis, fósforo, azoto e amónia, contribuindo estes fatores para a eliminação dos agentes patogénicos.

6.5. Reduzir a queda de pH no processo de compostagem

No processo de compostagem é natural a redução de pH nas primeiras horas, atingindo um pH com valores próximos de 5, o que indica a falta de maturação, pois no início do processo os fungos e bactérias digerem a matéria orgânica e libertam ácidos que acidificam o composto. Os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica têm a sua atividade em pleno para valores de pH que variam entre 5,5 e 8,5 (ESAPL, 2015). Os resíduos do licor verde poderiam ser utilizados num processo de compostagem, para reduzir a queda do valor de pH, que ocorre no início do processo, sem afetar o processo biológico, sendo ideal a adição do resíduo em 5 a 8%, permitindo uma maior taxa de decomposição (Zambrano, M. *et al*, 2010).

6.6. Construção de coberturas secas nas minas utilizando dregs para evitar drenagem ácida das rochas

O grande impacto a nível ambiental a longo prazo da atividade mineira é a formação de drenagem ácida de rochas, que pode ser evitada através da aplicação de uma cobertura composta por uma camada protetora e uma camada de selagem. Esta cobertura deve possuir resistência mecânica e ser composta por um material durável e não propenso à degradação, geralmente utilizando solos naturais. A utilização de materiais alternativos, como resíduos industriais, para mitigar os efeitos negativos da drenagem ácida de rochas permitiria a resolução simultânea de dois problemas ambientais. Os resíduos dregs possuem um elevado teor de calcite, são alcalinos e apresentam baixa condutividade elétrica, o que os torna uma possível solução para serem utilizados na construção da camada protetora de minas. Um estudo de Makitalo e colaboradores teve como objetivo caracterizar os dregs quanto às suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas e avaliar a sua aplicabilidade na formação da camada protetora das minas. Sendo este

resíduo um material com baixa condutividade hidráulica minimiza a água de percolação, o transporte de oxigénio e desta forma minimiza a drenagem ácida das rochas. Os dregs apresentam partículas de menores dimensões que o material argiloso, normalmente utilizado em funções similares, mas possui uma porosidade elevada que pode facilitar a difusão do oxigénio caso este material seque, ou seja que não se apresente com uma elevada saturação. Este resíduo exibe uma capacidade de retenção de água elevada, que eleva a sua capacidade de saturação, impedindo a difusão do oxigénio.

Existem alguns riscos ao utilizar dregs como material para cobertura seca de minas como a presença de metais nocivos que podem surgir na lixiviação, com potencial para contaminar as águas subterrâneas, possuem substâncias que podem oxidar e destabilizar a estrutura, mas não apresentam degradação da matéria orgânica que seria mais gravoso para a estrutura da camada. Em zonas com elevada precipitação crescem problemas com a água que flui, podendo desintegrar a estrutura e dissolver os seus compostos químicos.

Este resíduo é um material pegajoso, o que dificulta o seu manuseamento e apresenta uma baixa resistência ao cisalhamento, que sujeito a compressão pode ruir. Uma alternativa seria misturar estes resíduos com outros de forma a aumentar a sua resistência, sendo necessário realizar mais estudos antes de aplicar estas misturas na construção de cobertura de minas (Mäkitalo, M. *et al*, 2014).

6.7. Cultura de peixe com resíduo de lamas de cal

Uma das aplicações das lamas de cal deriva do seu elevado conteúdo em CaCO_3 , tendo a sua utilização como agente alcalinizante de águas ácidas de cultura de peixes sido avaliada. A adição de lamas de cal em substituição de cal pura/comercial provocou um aumento de pH dentro da gama desejável, assim como da condutividade, dióxido de carbono livre, dureza total, e oxigénio dissolvido. A alcalinidade da água aumentou, tendo um efeito direto na produção de plâncton. Não se verificou nenhum efeito tóxico para os peixes, apresentando estes um crescimento normal, devendo a adição de lamas de cal ser inferior a 15%, pois para valores superiores observou-se a ocorrência de mortalidade. As lamas de cal poderão ser assim utilizadas como uma alternativa mais económica aos produtos comerciais de calagem, devendo a sua aplicação ser doseada consoante o tipo de água e cultura de peixe (Deka, S. e Yasmin, S., 2006).

6.8. Crescimento e desenvolvimento de plâncton com resíduo de lama de cal

Apresentando características semelhantes aos produtos comerciais de calagem, o efeito alcalinizante das lamas de cal foi avaliado no desenvolvimento e crescimento de plâncton. Verificou-se que as lamas de cal promoveram um aumento de pH, temperatura, alcalinidade e dureza da água, aumentando assim a produção de plâncton. O crescimento foi superior para um conteúdo de lamas de cal entre 2-5%, e menor para um conteúdo de 10%, o que indica mais uma vez estes resíduos poderão ser utilizados como uma fonte alternativa de calagem no crescimento e desenvolvimento de plâncton, apenas com o cuidado de determinar a dosagem acertada (Yasmin, S. *et al*, 2005).

A revisão literária efetuada demonstrou vários estudos, investigações e artigos publicados, no entanto permitiu verificar que na maioria dos casos, as aplicações são apenas teóricas e realizadas em laboratório. Excetuando os casos das empresas da Stora Enso e do Mondigroup, que relatam factos ao nível fabril, mas que não apresentam todos os dados necessários à veracidade da aplicação, todos os outros casos são experimentais e ainda não comprovados. Os resultados apresentados pelos autores nos diversos estudos estão reunidos nas tabelas III.1 a III.9 do anexo III e serão discutidos posteriormente, por comparação com as análises executadas aos resíduos da Empresa.

6.9. Síntese do enquadramento teórico

Perante a informação mencionada por vários autores, é necessário avaliar o potencial de aplicabilidade dos resíduos nos diversos setores. A tabela 6 revela as potenciais aplicações onde os resíduos podem ser integrados e salienta o seu potencial de aplicabilidade, de forma a sintetizar toda a pesquisa bibliográfica e estabelecer a ligação com o tratamento e discussão da informação. As potenciais aplicações que não apresentam informação ou dados na tabela 6, que possam ser sujeitos a comparação com os resultados dos resíduos da Empresa, apresentados nas tabelas 7 a 14, não serão discutidos no tratamento e discussão de informação, existindo apenas um suporte teórico que fundamente a sua aplicabilidade.

Tabela 6 _Avaliação do potencial de aplicabilidade a partir de fundamentos teóricos

Potencial aplicação	Dregs	Grits	Resíduos de lamas de cal	Resíduos de cal
Correctivo da acidez do solo	++	+	++	AI
Fertilizante do solo	-	AD	-	AI
Matéria-prima de clínquer	+	++	AI	AI
Inclusão em misturas betuminosas	-	++	AI	AI
Introdução em argamassas de cimento	AI	AI	+	AI
Substituição de areia para argamassas	AD	AD	AI	AI
Produção de tijolos substituindo a argila	AD	AI	AD	AI
Produção de tijolos solo-cimento	AI	+	AI	AI
Produção de blocos prensados solo-cimento	AI	+	AI	AI
Produção de blocos de vedação	AI	AI	AI	AD
Produção de elementos de concreto para pavimentos	AI	+	AI	AI
Produção de agregados leves de argila expandida	AD	AD	AI	AI
Produto estabilizante de estradas florestais	AI	+	+	AI
Neutralizante de efluentes ácidos	-	AI	AI	AI
Tratamento de lamas de efluente doméstico	AI	AI	AI	AD
Incorporação no processo de compostagem	++	AI	AI	AI
Material para construção de coberturas secas nas minas	-	AI	AI	AI
Neutralizante de águas para cultura de peixe	AI	AI	-	AI
Neutralizante de águas para cultura de planctôn	AI	AI	-	AI

(++ (Elevado potencial de aplicabilidade), + (Potencialmente aplicável, com restrições), - (Impossibilidade de aplicação), AD (Ausência de dados para comparação, aplicação em desenvolvimento), AI (Ausência de informação)).

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

7. Tratamento e discussão de informação

A pesquisa da revisão literária revelou diversas formas de aplicação dos resíduos abordados neste trabalho, sendo apresentado em alguns artigos valores das análises realizadas aos resíduos. Para que seja possível relacionar os resíduos produzidos na Empresa com os descritos na revisão literária, procedeu-se ao levantamento dos resultados das análises efetuadas em laboratório externo desde 2009 até 2015 aos resíduos em estudo e aos seus respetivos eluatos (tabelas IV.1 a IV.8 do anexo IV). As análises realizadas durante o período mencionado foram impostas pela Decisão 2003/33/CE, de 19 de dezembro de 2002, pelo Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de maio e também pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto, que estabelece o regime jurídico de deposição de resíduos em aterro.

Para completar os resultados adquiridos e de forma a poder comparar com os resultados da revisão literária, foram solicitados, também em laboratório externo, a realização de outros ensaios para parâmetros que não os previstos legalmente e que estão referenciados na literatura, de forma a ser possível avaliar a aplicabilidade de utilização dos resíduos em estudo.

Em 2009 a Empresa finalizou o projeto C09, com os objetivos de aumentar a sua produção e atualizar tecnologicamente as diferentes fases do seu processo produtivo e energético. Como tal, foram apenas considerados os resultados a partir do ano de 2009, pois a alteração do processo aumentou a quantidade de resíduos produzidos, com características e resultados apresentados nas tabelas 7 a 14, tal como nas tabelas IV.1 a IV.8 do anexo IV.

O intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs), resíduos do apagador (grits), resíduos de lamas de cal/carbonato e resíduos de cal é apresentado de seguida nas tabelas 7, 9, 11 e 13, respetivamente. Para que seja possível comparar os resíduos da Empresa com a informação apresentada por diversos autores nos seus respetivos trabalhos, com matérias-primas e produtos comerciais procedeu-se à conversão dos elementos químicos em compostos, quando considerado importante, sendo o intervalo de resultados apresentado nas tabelas 8, 10, 12 e 14.

Tabela 7 Intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
AOX-Compostos orgânicos halogenados (mg Cl.kg ⁻¹)	-	0,70 – 19,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	44,0
Capacidade de retenção de água (%)	<2,0	-
Carbonato de cálcio equivalente (%CaCO ₃)	91,30	-
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	339,0	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	-	8,60 – 104,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	6,60	-
Condutibilidade elétrica (mS.cm ⁻¹ (20°C))	2,43	17,2 - 27
Fenóis (índice fenólico) (mg C ₆ H ₅ OH.kg ⁻¹)	-	<0,25 – 0,39
Humidade a 105 °C (%)	23,1 – 47,4	-
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,13	-
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	17,0-25,0	-
Perda por ignição a 550 °C (%)	37,30	-
Perda por ignição a 1000 °C (%)	61,50	-
pH	11,7 a 17 °C	10,8 – 11,6
Poder relativo de neutralização (%)	62,0	-
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	-	23,6 – 168,6
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	<8,20	<0,40 – 2,28
Teor em sólidos (g.kg ⁻¹)	769,0	-
Valor de reatividade (%)	67,90	-
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	91,30	-
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	1,60	-
Antimónio (mg Sb.kg ⁻¹)	-	<0,05
Arsénio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	<0,10
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	<1,0-10,51	-
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	-	<5,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	<0,02
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	320,0-372,0	-
Carbono (g C.kg ⁻¹)	95,80	-
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	<0,25
Cloreto (g Cl.kg ⁻¹)	0,33 – 1,10	0,06 – 1,11
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	<0,001	-
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	<0,40
Crómio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	<0,50
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	<0,10 – 12,30	3,91
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	1,10	-
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	-	<2,0 - 4,30
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	2,40-3,90	-
Hidrogénio (g H.kg ⁻¹)	9,60	-
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	6,50-17,0	-
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	1,80	-
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	<0,01
Molibdénio (mg Mo.kg ⁻¹)	-	<0,25 – 1,20
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	<0,25

Tabela 7_Continuação_ Intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Oxigênio (g O.kg ⁻¹)	157,70	-
Potássio (g K.kg ⁻¹)	<0,25 – 1,80	0,34 – 0,92
Silício (g Si.kg ⁻¹)	0,33	-
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	-	<0,10
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	12,80 – 56,80	17,05
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	<1,0

Tabela 8_ Conversão do intervalo de resultados dos resíduos do licor verde (dregs) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	2,90	-
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	448,0-520,0	-
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	799,0-929,0	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	<0,25-30,70	9,76
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	1,50	-
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	5,40-8,90	-
Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	10,8-29,0	-
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	22,54-58,95	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	<0,30-2,20	0,41-1,11
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	0,70	-
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	17,25-76,55	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	29,5-131,0	39,28
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	<0,17	-

Tabela 9_ Intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
AOX-Compostos orgânicos halogenados (mg Cl.kg ⁻¹)	-	<10,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	57,0
Capacidade de retenção de água (%)	<2,0	-
Carbonato de cálcio equivalente (%CaCO ₃)	81,30	-
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	541,0	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	-	12,0 – 176,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	<0,10	-
Condutibilidade elétrica a 25°C (mS.cm ⁻¹)	-	0,343 – 32,0
Humidade a 105 °C (%)	5,50 – 26,80	-
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,69	-
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	5,40	-
Perda por ignição a 550 °C (%)	3,60	-
Perda por ignição a 1000 °C (%)	43,10	-

Tabela 9_Continuação Intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
pH	-	10,40 – 12,40
Poder relativo de neutralização (%)	14,30	-
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	-	1,68 – 89,60
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	<8,20	0,32-4,77
Valor de reatividade (%)	14,10	-
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	101,50	-
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	1,10	-
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	<0,10
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	<1,00	-
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	-	<5,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	<0,013 – 0,028
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	373,0	-
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	<0,25
Cloreto (g Cl.kg ⁻¹)	0,011 – 0,384	<0,40 – 2,07
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	<0,001	-
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	<1,0
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	<0,50
Crômio hexavalente (mg Cr (VI).kg ⁻¹)	-	<0,12
Enxofre (g S.kg ⁻¹)	2,40 - 3,97	1,10
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	0,57	-
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	0,50	-
Magnésio (mg Mg.kg ⁻¹)	<4,80	-
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	0,022	-
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	<0,01
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	-	<0,25 -0,50
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	<0,25
Potássio (g K.kg ⁻¹)	0,10-0,71	0,42-0,43
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	-	<0,10
Silício (g Si.kg ⁻¹)	0,35	-
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	1,87-15,80	5,90
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	<1,0

Tabela 10_ Conversão do intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	2,0	-
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	931,0	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	5,90- 9,90	2,80
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	0,81	-
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	1,10	-
Óxido de magnésio (mg MgO.kg ⁻¹)	<8,0	-
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	16,65	-

Tabela 10_Continuação Conversão do intervalo de resultados dos resíduos do apagador (grits) da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	0,12-0,86	0,51-0,52
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	0,75	-
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	2,52-21,29	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	4,30 - 36,40	13,50
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	<0,17,0	-

Tabela 11 Intervalo de resultados dos resíduos de lamas de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Capacidade de retenção de água (%)	<2,0	-
Carbonato de cálcio equivalente (% CaCO ₃)	95,70	-
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	435,0	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	31,0	30,0 – 182,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	0,19	-
Condutibilidade elétrica (mS.cm ⁻¹ (20°C))	1,43	-
Humidade a 105 °C (%)	20,0 – 23,5	-
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,088	-
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	8,0-10,0	-
Perda por ignição a 550 °C (%)	24,60	-
Perda por ignição a 1000 °C (%)	58,40	-
pH	10,0 – 11,90	8,60 – 12,70
Poder relativo de neutralização (%)	94,30	-
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	3,20	1,26 – 43,50
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	<8,20	<0,40 – 1,53
Teor em sólidos (g.kg ⁻¹)	800,0	-
Valor de reatividade (%)	97,90	-
Valor neutralizante (% CaCO ₃)	96,30	-
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	0,65	-
Antimônio (mg Sb.kg ⁻¹)	-	<0,05
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	<0,10
Azoto (g N.kg ⁻¹)	<1,0 - 8,0	-
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	<5,0	<5,0- 6,60
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,013	<0,013
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	367,0 - 398,7	-
Carbono (g C.kg ⁻¹)	108,40	-
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	<400,0	<400,0
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	<0,001	-
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<0,40	<0,40
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,20	<0,20 – 0,37
Enxofre Total (g S.kg ⁻¹)	0,47-3,89	<0,10
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	0,22	-

Tabela 11_Continuação_Intervalo de resultados dos resíduos de lamas de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	<2,50	<2,50
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	2,40-2,80	-
Hidrogênio (g H.kg ⁻¹)	4,74	-
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	2,34-11,0	-
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	0,073	-
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<0,010	<0,010
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	-	<0,25
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25
Oxigênio (g O.kg ⁻¹)	191,50	-
Potássio (g K.kg ⁻¹)	<0,25	0,054-0,12
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	-	<0,10
Silício (g Si.kg ⁻¹)	0,41	-
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	4,30-9,60	7,16
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<0,40	<0,40

Tabela 12_Conversão do intervalo de resultados dos resíduos de lamas de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	1,20	-
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	513,40 - 557,80	-
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	916,0 - 995,40	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	1,17-9,70	<0,25
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	0,31	-
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	5,50-6,40	-
Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	3,90 - 18,0	-
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	8,10 - 38,20	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	<0,30	0,065-0,14
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	0,87	-
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	5,80-12,94	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	9,90 - 22,10	16,50
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	<0,17	-

Tabela 13_Intervalo de resultados dos resíduos de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	<15,0
Capacidade de retenção de água (%)	<2,0	-
Carbonato de cálcio equivalente (%CaCO ₃)	85,90	-
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	174,0	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	-	23,0 - 144,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	<0,10	-
Condutibilidade elétrica a 25°C (mS.cm ⁻¹)	-	10,80 - 200,0

Tabela 13_Continuação Intervalo de resultados dos resíduos de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Fenóis (índice fenólico) (mg C ₆ H ₅ OH.kg ⁻¹)	-	<0,25 – 0,32
Humidade a 105 °C (%)	<0,20 – 4,70	9,10
Massa específica (g.cm ⁻³)	0,931	-
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	15,90	-
Perda por ignição a 550 °C (%)	18,10	-
Perda por ignição a 1000 °C (%)	31,10	-
pH	-	10,0 – 12,90
Ponto inflamação (°C)	>200,0	
Poder relativo de neutralização (%)	55,30	
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.kg ⁻¹)	-	16,20 – 48,0
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	<8,20	<0,40 – 4,49
Valor de reatividade (%)	56,40	-
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	98,10	-
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	0,30	-
Antimônio (mg Sb.kg ⁻¹)	-	<0,05
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	<0,10
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	<1,0	-
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	-	<5,0 – 46,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	<0,02
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	474,0	-
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	<0,25 – 3,90
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	23,0 – 70,0	<400,0
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	<0,001	-
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	<1,0
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	<0,20 – 0,73
Crômio hexavalente (mg Cr (VI).kg ⁻¹)	-	0,42
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	0,15 – 3,66	376,0
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	0,13	-
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	-	<2,50
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	5,0	-
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	8,90	-
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	0,070	-
Mercurio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	<0,01
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	-	<0,25 – 2,50
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	<0,25
Potássio (g K.kg ⁻¹)	<0,25	0,025 – 0,279
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	-	<0,10
Silício (g Si.kg ⁻¹)	0,75	-
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	2,02-9,12	25,50
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	<1,0

Tabela 14 Conversão do intervalo de resultados dos resíduos de cal da Empresa desde 2009 até 2015.

Parâmetros	Resíduo industrial	Eluato
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	0,58	-
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	663,11	-
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	1184,0	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	0,37 – 9,14	0,94
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	0,19	-
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	11,0	-
Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	14,80	-
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	30,86	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	<0,30	0,030-0,34
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	1,60	-
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	2,72-12,26	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	4,66-21,01	58,76
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	0,17	-

Com base nos resultados dos resíduos e respectivos eluatos, e nos cálculos efetuados para realizar as conversões, é possível apresentar o intervalo de valores obtido para os diferentes parâmetros analisados e/ ou calculados, uma vez que, devido a alterações processuais, dentro dos limites, na produção de pasta de papel, nomeadamente da introdução de matérias-primas (madeira e produtos químicos), os resíduos oscilam constantemente. Verifica-se que os resultados de vários elementos ou compostos apresentam uma grande amplitude de resultados, podendo de um ano para o outro sofrer oscilações, que possam dificultar a inclusão destes resíduos noutros setores, sendo por este motivo necessário, definir um plano de monitorização adequado a cada tipo de resíduo e de valorização.

De forma a permitir uma comparação granulométrica dos resíduos em estudo com os resultados da revisão literária, esta análise foi solicitada para os resíduos do ano de 2015, sendo os resultados apresentados na tabela 15.

Tabela 15 Resultados da análise granulométrica aos resíduos de 2015

Resíduo	Frações Granulométricas						
	<63 µm	63 µm	125 µm	250 µm	500 µm	1 mm	2 mm
Dregs	3,39	2,73	1,50	2,63	5,08	9,34	74,40
Grits	17,20	25,10	9,34	10,30	10,0	20,40	7,05
Lamas de Cal	65,10	31,50	0,43	0,69	0,68	0,45	0,13
Resíduos de Cal	43,40	5,28	2,75	2,87	2,41	9,35	32,90

Os resultados apresentados permitem complementar a caracterização dos resíduos da Empresa, com o intuito de determinar a aplicação que melhor se adequa a cada um.

A revisão literária permitiu tomar conhecimento de possíveis aplicações para os resíduos abordados, revelando vantagens e desvantagens, características dos resíduos e propriedades exibidas dos materiais ensaiados. Contudo, as aplicações mencionadas em artigos, estudos e investigações só serão possíveis se as características dos resíduos da Empresa forem semelhantes às características dos resíduos estudados, desde que a utilização dos resíduos esteja em conformidade com a legislação Portuguesa.

Confrontando a informação obtida na revisão literária, os resultados das análises efetuadas aos resíduos da Empresa desde 2009, a legislação aplicável e as características de produtos comerciais de empresas Portuguesas será possível avaliar a viabilidade das aplicações identificadas para os dregs, grits, resíduos de lamas de cal e resíduos de cal. A comparação com produtos comerciais utilizados no quotidiano é essencial para distinguir a vertente teórica e prática. Deste modo, de seguida serão discutidas as diversas aplicações mencionadas na revisão literária (tabelas II.1 a II.4 do anexo II).

7.1 Aplicabilidade de resíduos nos solos para correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes

A aplicação dos resíduos em estudo no solo é um tema com diversos artigos publicados, com execução prática no Brasil, salientando a utilização de grits, lamas de cal e principalmente de dregs. Tal como o Brasil, Portugal apresenta um solo tipicamente ácido (figura 18), pelo que será de considerar a análise da viabilidade da aplicação destes resíduos, para a correção da acidez do solo e o fornecimento de nutrientes, registando os fatores negativos desta ação.

A utilização dos resíduos sólidos da caustificação como substituintes ou como matérias-primas de corretivos da acidez do solo, só será proveitosa se os resíduos possuírem características que sejam semelhantes aos produtos comercializados e testados por vários utilizadores, como é o caso dos produtos das empresas ADP Fertilizantes e Adubos Deiba, caracterizados na tabela 16.

Tabela 16_Apresentação das principais características de produtos corretivos do solo.

Principais características	ADP Fertilizantes	Adubos Deiba	Dregs Empresa	Grits Empresa	Lamas Empresa	Cal Empresa
Humidade (%)	-	<3	23,1-47,4	5,5-26,8	20,0-23,5	<0,2-4,7
CaO (g.kg ⁻¹)	450,0	530,0	448,0-520,0	521,7	513,4-557,8	663,4
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	800,0	880,0	799,0 – 929,0	931,0	916,0-995,4	1184,0
MgO (g.kg ⁻¹)	72,0	-	10,8-29,0	<8,0	3,9-18,0	8,0
MgCO ₃ (g.kg ⁻¹)	150,0	50,0	22,54-58,95	<16,6	8,1-38,2	16,6
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	15,0	0,70	0,75	0,87	1,6
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	2,0	1,5	0,81	0,31	0,19
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	5,0	2,9	2,0	1,2	0,30
VN (%)	85	92	91,3	105,5	96,3	98,1

(ADP Fertilizantes, Adubos Deiba)

Para além de contribuírem para a correção da acidez do solo, os resíduos fornecem também nutrientes devido à sua composição química. Estes contêm azoto, fósforo, potássio e enxofre que contribuem positivamente para o enriquecimento do solo. Como os calcários comerciais não têm a função de contribuir com nutrientes para o solo, sendo essa a função dos adubos comerciais, é necessário revelar as características químicas de adubos provenientes de empresas de referência em Portugal, com provas dadas da sua utilização (tabela 17).

Tabela 17_Exibição das principais características de adubos comerciais.

Parâmetros	Adubo complexo NPK 12-24-12	Adubo complexo NPK 8-24-24	Adubo complexo NPK 10-10-10	Dregs Empresa	Grits Empresa	Lamas Empresa	Cal Empresa
P ₂ O ₅ (g.kg ⁻¹)	240,0	240,0	100,0	5,4-8,9	1,1	5,5-6,4	11,0
K ₂ O (g.kg ⁻¹)	120,0	240,0	100,0	<0,30-2,2	0,12-0,86	<0,30	<0,30
N (g.kg ⁻¹)	120,0	80,0	100,0	<1,0-10,51	<1,0	<1,0 – 8,0	<1,0

(Adubos Deiba)

Segundo a revisão literária, os resíduos em estudo caracterizam-se por resíduos alcalinos, facto comprovado na análise das amostras da Empresa, o que os torna potenciais agentes corretivos da acidez do solo. Relativamente ao valor neutralizante, os valores obtidos para os resíduos da Empresa são superiores aos descritos quer para os resíduos da literatura (de 80% a 99%) quer para os produtos das empresas ADP Fertilizantes e Adubos Deiba, sendo os grits os que apresentam um maior VN.

O efeito alcalinizante destes resíduos está também associado a uma redução dos níveis de Al, devido ao incremento de bases trocáveis e o aumento de pH acima de 5.5, tal como

descrito por Albuquerque, J.A. *et al*, 2011. O Al encontra-se presente nos resíduos da Empresa, em quantidades que variam entre 1.6 g.kg^{-1} e 0.30 g.kg^{-1} para dregs e resíduos de lamas de cal, respetivamente. Uma vez que na revisão literária apenas um autor caracteriza os seus resíduos quanto à presença de Al, não discutindo a sua relevância, fica por determinar se apesar de o efeito alcalinizante dos resíduos reduzir o nível de Al, este não será aumentado aquando da adição do resíduo do solo.

O benefício apresentado pelos resíduos como produto corretivo de acidez do solo está associado à sua capacidade de fornecimento de macronutrientes essenciais e também de micronutrientes, estes disponíveis em menores quantidades. Os resíduos apresentam na sua composição Ca e Mg, embora em proporções distintas, sendo a quantidade de Ca superior à de Mg, o que provoca um aumento do rácio entre os 2 elementos, que em condições ideais deveria variar entre 4:1 e 8:1 de modo a não existir um elemento dominante sobre o local de absorção, em detrimento do outro elemento, podendo prejudicar a espécie implantada no solo (Medeiros, J.C. *et al*, 2008). Nos resíduos da Empresa verifica-se um rácio entre os dois elementos superior ao valor ideal, uma vez que as quantidades de Ca são claramente superiores às de Mg, levando a uma privação da planta em Mg, o que se traduz numa desvantagem da aplicação destes resíduos no solo.

Da análise da tabela 17 conclui-se que os resíduos em estudo contêm quantidades reduzidas de P, K e N, comparativamente aos adubos comerciais, pelo que não terão um contributo significativo no fornecimento destes micronutrientes quando adicionados ao solo. Para que estes nutrientes fossem fornecidos em quantidades significativas, os resíduos teriam de ser compensados com outros produtos, de modo a fazer face à sua carência nestes nutrientes. A aplicação excessiva de resíduos para colmatar essa carência poderia levar a uma sobredosagem de outros elementos, nomeadamente de compostos fenólicos, cobalto e níquel, sódio, entre outros, conforme descrito por diferentes autores (Branco, S.B. *et al*, 2013; Manskinen, K. *et al*, 2010; Medeiros, J.C. *et al*, 2009).

Uma vez que não existe legislação que regule a aplicação destes resíduos no solo, será apenas possível fazer uma comparação com os VLC estabelecidos no Decreto – Lei nº 276/2009, de 2 de outubro para as lamas de depuração. Na tabela 18 é possível comparar os VLC dos elementos estabelecidos para as lamas de depuração com os resultados obtidos para os resíduos da Empresa.

Tabela 18_ Comparação dos VLC estabelecidos na legislação para as lamas de depuração e os resíduos da Empresa

Parâmetros (mg.kg⁻¹)	VLC lamas	Dregs	Grits	Lamas de Cal	Resíduos de Cal
Cádmio	20	<5	<5	<0,013	<5
Cobre	1000	<400	<400	<0,40	<400
Níquel	300	<100	<100	<0,25	<100
Chumbo	750	<20	<20	<0,25	<20
Zinco	2500	<400	<400	<0,40	<400
Mercúrio	16	<5	<5	<0,010	<5
Crômio	1000	<200	<200	<0,20	<200

Verifica-se que os quatro resíduos estudados possuem quantidades dos sete metais pesados inferiores aos VLC estabelecidos na legislação para as lamas de depuração, pelo que poderão ser potencialmente aplicados no solo. No entanto, esta situação está dependente do tipo de solo, quantidade de resíduo aplicado, incidência de aplicações e da proximidade a lençóis freáticos. Sabrina Branco e colaboradores verificaram que existe a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas devido a lixiviação de metais pesados do resíduo, nomeadamente Cr, Cu, Zn e também de Ni e Pb, segundo Cabral, F. *et al*, 2008 e Almeida, H.C. *et al*, 2007, respetivamente. No entanto, este efeito de lixiviação pode ser atenuado ao realizar uma neutralização prévia segundo Almeida, H.C. *et al*, 2008, e também através do tratamento térmico dos resíduos segundo Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004.

Outro elemento prejudicial quando presente em grandes quantidades é o Na, uma vez que provoca alterações nas propriedades físicas do solo, aumentando a dispersão da argila e de substâncias orgânicas, redução do grau de floculação da argila e diminuição da infiltração da água segundo vários autores (tabela II.1-D4,D6 e D9 do Anexo II). Dos quatro resíduos, os dregs são os que apresentam maiores quantidades de Na na sua composição, variando entre 12,8-56,8 g.kg⁻¹, seguidos dos grits que possuem entre 4,3-36,4 g.kg⁻¹, das lamas de cal com 9,9-22,1 g.kg⁻¹, sendo os resíduos de cal os que apresentam os menores valores, entre 2,02-9,12 g.kg⁻¹.

Apesar das desvantagens apresentadas, Jordan e Rodriguez relatam que com a aplicação de uma quantidade moderada, consoante as espécies a cultivar, não prejudicará o seu desenvolvimento nem terá efeitos negativos (Jordan, M. e Rodriguez, E., 2004). Tal como no crescimento de eucaliptos, apresentado por Bellote e colaboradores, além de não afetar

ainda contribuiu para o seu crescimento e aumento de volume, apesar do efeito da sua aplicação ser apenas superficial (Bellote A.F.J. *et al*, 1998).

Uma alternativa à aplicação direta dos resíduos no solo seria a sua introdução na produção de matérias fertilizantes, mais concretamente em corretivos alcalinizantes (grupo 4) referidos no Decreto-Lei n.º 103/2015, de 15 de junho. Este tipo de corretivos contempla a utilização de lamas de cal provenientes do processo industrial de produção de pasta celulósica, requerendo apenas que os resíduos de lamas de cal apresentem um VN superior a 40%. Os resíduos de lamas de cal segundo a informação da tabela 16, exibem 96,3%, superando o mínimo de 40% exigido, e demonstrando que legalmente é possível esta aplicação, sendo necessário recorrer-se a uma avaliação prática.

O setor agrícola não é o único no qual estes resíduos são aplicados, partilhando o protagonismo com o setor da construção civil, mais propriamente ao substituírem parcialmente as matérias-primas utilizadas na produção de diferentes materiais de construção.

7.2. escoamento dos resíduos inorgânicos da indústria papelreira para a construção civil

A quantidade de resíduos gerados na indústria papelreira requer um destino de elevado consumo, para que possa existir um escoamento da sua totalidade. Tal como a indústria papelreira, também o setor da construção civil apresenta resíduos distintos em larga escala, que necessitam de uma triagem pormenorizada para seleção dos diferentes constituintes. A aplicação dos resíduos de construção e demolição (RCD) segundo o Decreto-Lei n.º 46/2008, de 12 de março deve ser realizada de acordo com as normas técnicas, e no caso da sua ausência devem ser utilizadas as especificações técnicas definidas pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Na inexistência de legislação que aborde especificamente a utilização dos resíduos inorgânicos da indústria papelreira, abordou-se a legislação aplicável, as normas técnicas e especificações técnicas relativas aos RCD, para verificar a sua viabilidade legal e técnica.

A composição dos resíduos em estudo revela aspetos semelhantes a matérias-primas utilizadas para produtos de construção civil, ou mesmo com o produto final, revelando vantagens e desvantagens da incorporação destes resíduos como matérias-primas nesses

processos produtivos. As aplicações evidenciadas na revisão literária acerca do setor da construção civil serão discutidas de seguida.

7.2.1. Utilização de dregs e grits como matéria-prima na produção de clínquer

A argila e o calcário são as matérias-primas maioritariamente utilizadas na produção de clínquer, pelo que, de forma a verificar se os resíduos da Empresa poderão ser utilizados como matérias-primas alternativas, é necessário comparar a sua composição com a da argila e o do calcário. Será também necessário comparar os resíduos da Empresa e os resíduos utilizados por Castro e colaboradores, uma vez que este autor revela ser possível a introdução de 0,13% de dregs e 0,25% de grits para produção de clínquer.

Na tabela 19 estão representados os constituintes maioritários da argila e calcário, para que seja possível avaliar a substituição destas matérias-primas pelos resíduos dregs e grits da Empresa, tal como os resíduos utilizados por Castro e colaboradores para avaliar a viabilidade da sua utilização.

Tabela 19_Constituição maioritária de argila, calcário, dregs e grits da Empresa e de Castro e colaboradores.

Constituinte	Argila*	Calcário**	Dregs#	Dregs Empresa	Grits#	Grits Empresa
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	599,0	100,0-150,0	1,5	0,70	0,6	0,75
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	257,0	35,4-38,0	11,0	2,90	0,8	2,0
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	52,5	11,5-12,9	39,0	1,50	2,9	0,81
K ₂ O (g.kg ⁻¹)	30,0	1,9-5,6	25,0	<0,30-2,20	0,6	0,12-0,86
MgO (g.kg ⁻¹)	9,8	27,4-49,0	64,0	10,8-29,0	3,6	<8,0 (mg.kg ⁻¹)
CaO (g.kg ⁻¹)	1,6	377,8-401,0	123,8	448,0-520,0	516,1	521,8
Na ₂ O (g.kg ⁻¹)	8,2	-	82,0	17,25-76,55	7,5	2,52-21,29

*(Castro, F.),** (Sugiuo, K., 1975), # (Castro, F. *et al*, 2009).

Os dregs e grits da Empresa não apresentam características semelhantes à argila, em relação ao calcário verifica-se a semelhante composição de CaO (composto maioritário), evidenciando-se a diferença na concentração de SiO₂. Por esta razão, deve-se avaliar a substituição parcial do calcário como matéria-prima na produção de clínquer por estes resíduos. Os dregs apresentados por Castro e colaboradores não exibem resultados comparáveis nem com o calcário, nem com os dregs da Empresa. Em relação aos grits, evidenciam resultados semelhantes aos da Empresa, revelando diferenças óbvias com as matérias-primas (argila e calcário), evidenciando apenas analogia na concentração de CaO com o calcário.

Segundo o autor apenas a utilização de dregs poderia ser problemática para o ambiente com o aumento da concentração de AOX, TOC e cloretos no lixiviado do clínquer, enquanto a aplicação de grits não acarretaria quaisquer problemas. Constatando a problemática ambiental e as diferentes características apresentadas pelos dregs da Empresa em relação aos dregs de Castro e colaboradores, é necessário proceder à aplicação dos dregs da da Empresa na produção de clínquer, para verificar se estes provocam os mesmos distúrbios. Os grits da Empresa com características semelhantes aos grits de Castro e colaboradores, e com uma concentração de CaO semelhante ao calcário, revelam a possibilidade de aplicação de 0,25%, sendo fundamental testar a aplicação de maior quantidade deste resíduo.

Para além de ser necessária a comparação dos compostos maioritários, é necessário comparar alguns elementos que possam ter impactos ambientais quer sob a forma de lixiviado, quer ao nível das emissões atmosféricas. Na tabela 20 são comparados os resíduos da Empresa em estudo e os dregs e grits utilizados por Castro e colaboradores, para verificar se a informação relatada pelo autor no seu artigo pode ser compatível com os resíduos da Empresa.

Tabela 20_Composição de elementos comuns dos principais constituintes do clínquer e dos resíduos da Empresa.

Resíduos	Elementos (g.kg ⁻¹)										
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Dregs*	60,8	38,6	5,8	701,0	1,0	42,7	20,8	88,5	0,8	26,0	27,3
Dregs	12,8-56,8	6,5-17,0	1,6	0,33	2,4-3,9	<0,10-12,3	<0,25-1,8	320,0-372,0	<0,15	1,8	1,1
Grits*	5,6	2,2	0,4	0,3	10,0	1,8	0,5	368,9	0,4	<0,2	2,0
Grits	1,87-15,8	<4,8	1,1	0,35	0,50	2,40-3,97	0,10-0,71	373,0	<0,15	0,022	0,57
Lamas de cal	4,3-9,6	2,34-11,0	0,65	0,41	2,4-2,8	0,47-3,89	<0,25	367,0-398,7	<0,15	0,073	0,22
Resíduos de cal	2,02-9,12	8,9	0,30	0,75	5,0	0,15-3,66	<0,25	474,0	0,15	0,070	0,13

*(Castro, F. *et al*, 2009).

A comparação dos vários elementos evidencia os diferentes resultados apresentados pelos dregs da Empresa, em relação aos dregs de Castro e colaboradores, apresentando os dregs da Empresa concentrações inferiores para os vários elementos, exceto para o P e o Ca, sendo no caso do Ca uma vantagem por ser mais idêntico ao calcário. A tabela 20 demonstra semelhantes resultados dos grits de Castro e colaboradores não só com os grits

da Empresa, mas também com os resíduos de lamas de cal e resíduos de cal, sendo indispensável avaliar a aplicação destes dois, pois o autor não testou estes tipos de resíduos.

Em relação à problemática ambiental, o autor aquando a introdução de grits não refere comentários negativos, no que concerne à aplicação de dregs salienta a presença de metais pesados e cloretos no lixiviado do clínquer e enxofre nas emissões atmosféricas. Para comparar os impactes dos resíduos da Empresa com os resíduos de Castro e colaboradores é necessário analisar as concentrações destes elementos, representadas nas figuras 21 e 22.

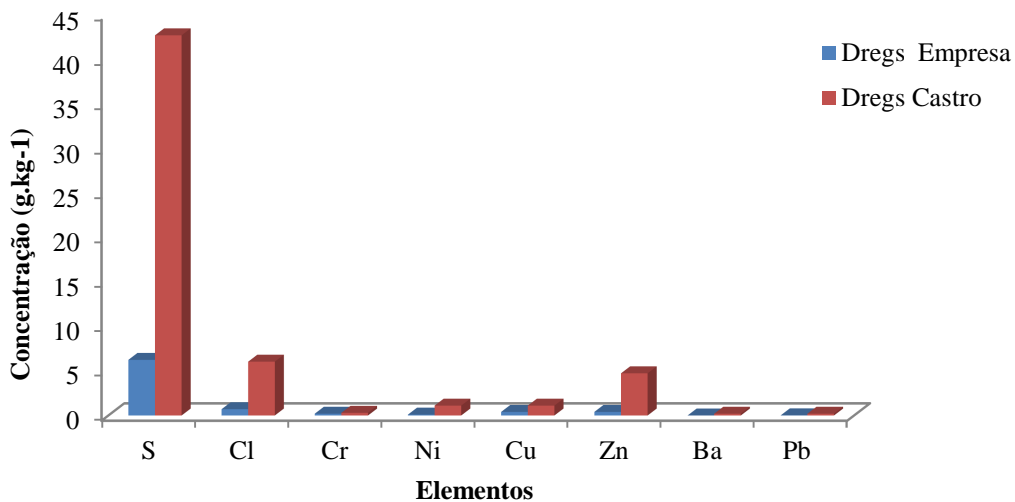


Figura 21_Comparação de enxofre, cloretos e de metais pesados dos dregs da Empresa e de Castro e colaboradores.

Na figura 21 verifica-se que as concentrações dos elementos representados no eixo das abcissas para os dregs da Empresa são sempre inferiores às concentrações dos dregs utilizados por Castro e colaboradores, sendo um indicador de que existe a possibilidade da aplicação de dregs para produção de clínquer sem ter impacto no ambiente.

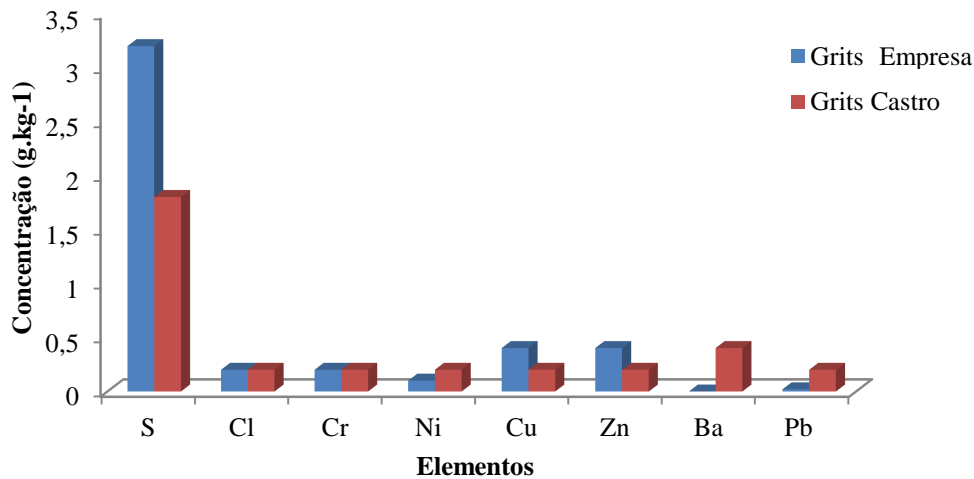


Figura 22_Comparação de enxofre, cloro e de metais pesados dos dregs da Empresa e de Castro e colaboradores.

No caso dos grits poderá ser notório o maior impacto de enxofre nas emissões atmosféricas, sem atingir o patamar evidenciado pelos dregs de Castro e colaboradores, identifica-se ainda a maior presença de Cu e Zn, não sendo problemática.

Uma das desvantagens da utilização destes resíduos é o elevado teor em humidade, que requer um pré-tratamento térmico, acarretando custos adicionais com a energia despendida, sendo ideal um teor de humidade isento de humidade. Os grits da Empresa apresentam um teor em humidade que varia entre 5,5-26,8%, semelhante aos resíduos caracterizados no artigo com 16% de humidade, enquanto os dregs apresentam um teor entre 23,1-47,4%, inferior aos resíduos do artigo com 78% de humidade, tornando-os mais atrativos do ponto de vista das empresas cimenteiras, por exigirem um menor consumo de energia. A redução do teor em humidade não é possível neste momento nas instalações da Empresa, por não existirem equipamentos disponíveis para esse fim.

Do ponto de vista granulométrico, o autor concluiu que os resíduos apresentavam uma distribuição de tamanho de partículas adequada à sua incorporação como matéria-prima na produção de clínquer. Os dregs da Empresa apresentam uma granulometria com 3,39% (tabela 15) inferior a 63 μm , enquanto os dregs de Castro e colaboradores indicam 100%. Contrariamente os grits da Empresa exibem uma granulometria com cerca de 72% inferior a 500 μm e os grits do autor cerca de 20%, ou seja os dregs da Empresa possuem uma maior granulometria e os grits menor granulometria em relação aos resíduos utilizados por Castro e colaboradores. No entanto, os resíduos poderão ser alvo de moagem para reduzir

as partículas a dimensões mais adequadas à sua utilização, com a desvantagem de requerem um processamento adicional que acarreta custos.

Os valores de referência da composição do clínquer estão descritos na literatura e são de 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, de 3% de Fe₂O₃ e 3% dos restantes (Taylor, H.F.W, 1997), evidenciando que os resíduos podem contribuir com introdução de CaCO₃ no forno que sofre um processo de calcinação, conduzindo à formação de CaO. Os dregs e grits não podem substituir na totalidade o calcário como verificado na tabela 19, no entanto é possível a substituição parcial, pelo que deve ser avaliada a aplicação superior a 0,13% de dregs e 0,25% de grits.

7.2.2. Inclusão de dregs e grits como constituintes de misturas betuminosas

Modolo e colaboradores em 2010 avaliaram a inclusão de 4% dregs e 10% de grits em misturas betuminosas, observando a possibilidade de incorporação direta de grits, ao contrário dos dregs, devido ao elevado teor de humidade e sais solúveis (16,0 g.kg⁻¹ de Cl). Os dregs da Empresa apresentam um teor máximo de humidade (47,4%) semelhante ao reportado pela autora (49,4%), e apesar de terem um conteúdo de cloretos máximo de 1,10 g.kg⁻¹, terão sempre de ser sujeitos a um pré-tratamento térmico para serem incorporados, de forma a eliminar a elevada humidade. O autor conclui que os grits podem ser incorporados diretamente, uma vez que apresentam menor humidade (15,7%), maior teor em cálcio (380,1 g.kg⁻¹) e granulometria semelhante à brita, matéria-prima das misturas betuminosas. Os grits da Empresa apresentam uma humidade que varia entre 5,5 e 26,8%, com teor em cálcio de 373,0 g.kg⁻¹ sendo concentrações semelhantes aos grits de Modolo e colaboradores. Apesar de os resíduos da Empresa apresentarem teor de humidade semelhante aos resíduos do artigo, este é superior a 5%, limite máximo segundo o LNEC E 472-2009.

A granulometria de dregs e grits é distinta da granulometria dos resíduos apresentados por Modolo e colaboradores, uma vez que os resíduos da autora têm uma granulometria totalmente inferior a 63 µm, enquanto os dregs da Empresa exibem 3,39% e os grits 17,20%, como se verifica nas figuras 23 e 24. Existe a possibilidade de recorrer a processos mecânicos como a moagem, mas no caso dos grits que é o resíduo com melhores condições, segundo o autor para aplicar em misturas betuminosas, este sendo um material não plástico, não existe o risco de ocorrer uma maior absorção de betume e posterior alteração volumétrica.

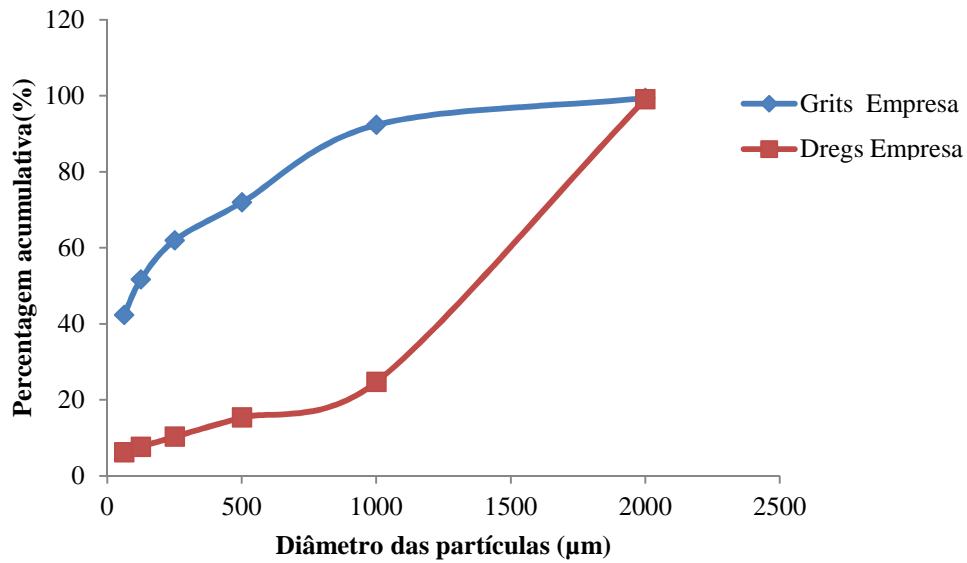


Figura 23_Curva granulométrica dos grits e dregs da Empresa.

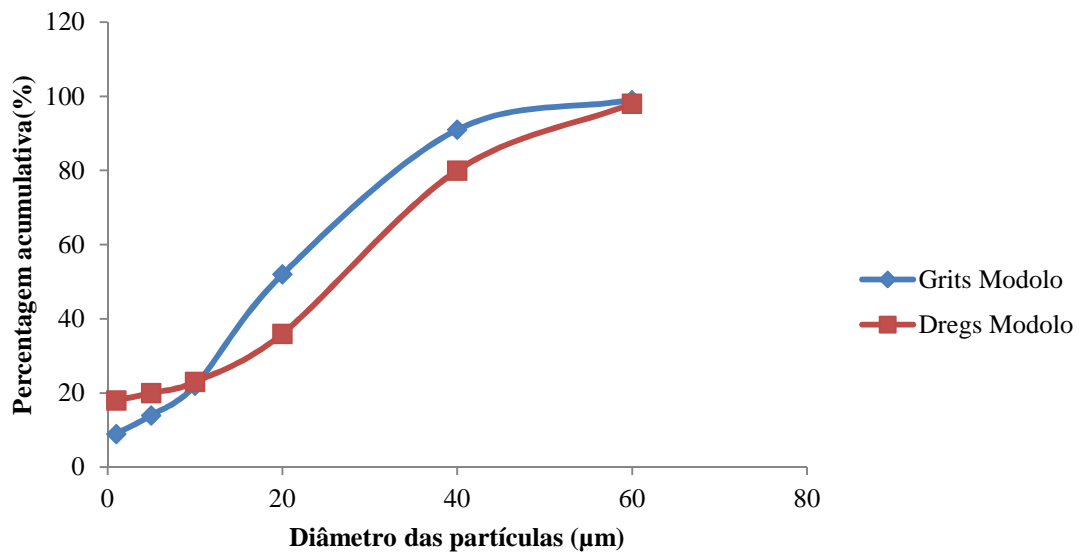


Figura 24_Curva granulométrica dos grits e dregs utilizados por Miranda e colaboradores na aplicação de misturas betuminosas.

Quanto ao conteúdo em metais pesados, Modolo e colaboradores referiram que as concentrações dos elementos constituintes dos resíduos utilizados não apresentam riscos ambientais. Na tabela 21 estão apresentados os resultados da Empresa e de Modolo e

colaboradores, para que seja possível estabelecer uma comparação dos vários elementos, onde se constata que resíduos da Empresa apresentam valores semelhantes aos resíduos descritos pela autora, pelo que não serão um fator prejudicial desta aplicação.

Tabela 21 Resultados de elementos constituintes de Dregs e grits da Empresa e do estudo revelado por Modolo e colaboradores em 2010.

Elementos	Dregs*	Dregs Empresa	Grits*	Grits Empresa
Al (g.kg ⁻¹)	4,1	1,6	0,4	1,1
Cd (mg.kg ⁻¹)	1,5	<5,0	4,8	<5,0
Co (mg.kg ⁻¹)	7,0	<1,0	21,0	<1,0
Cr (mg.kg ⁻¹)	102,0	<200,0	11,0	<200,0
Cu (mg.kg ⁻¹)	175,0	<400,0	6,4	<400,0
Fe (g.kg ⁻¹)	4,3	1,10	2,7	0,6
Hg (mg.kg ⁻¹)	0,3	<5,0	0,1	<5,0
Ni (mg.kg ⁻¹)	157,0	<100,0	14,0	<100,0
Pb (mg.kg ⁻¹)	21,0	<20,0	36,0	<20,0

* (Modolo, R. *et al*, 2010)

7.2.3. Utilização de lamas de cal para obtenção de argamassas de cimento

Na revisão literária verificou-se a existência de quatro estudos avaliando a incorporação de lamas de cal na produção de argamassas de cimento, tendo sido avaliados vários parâmetros reológicos e mecânicos (Modolo, R. *et al*, 2011; Modolo, R.C.E. *et al*, 2014; Eroglu, H. *et al*, 2007; Singh, M. e Garg, M., 2008). Na tabela 22 é possível comparar as características dos resíduos de lamas de cal dos vários autores com os resíduos de lamas de cal da Empresa. Dos dois artigos com os quais é possível comparar os resultados de humidade, verifica-se que os resíduos da Empresa possuem uma percentagem inferior, e relativamente à perda de ignição apresentam também valores inferiores comparativamente aos quatro artigos. Estes resultados são favoráveis uma vez que sendo estes parâmetros inferiores, não será necessário proceder a uma desidratação dos resíduos para que estes sejam incorporados nas argamassas.

Perante as análises químicas efetuadas e cujos resultados estão presentes na tabela 22, verificou-se que a presença de cloretos nos resíduos da Empresa é inferior à apresentada por Modolo em 2014, o que é uma vantagem pois os cloretos afetam a durabilidade e a

força mecânica das argamassas. Dos restantes parâmetros avaliados, verifica-se que as lamas de cal da Empresa possuem uma composição muito semelhante à apresentada pelos resíduos de lamas de cal dos quatro estudos, à exceção de MgO e SO_4^{2-} que apresentam valores superiores, enquanto SiO_2 e Al_2O_3 apresentam um valor inferior nas lamas da Empresa. Os parâmetros abordados na tabela 22 com resultados distintos, não apresentam diferenças significativas, pelo que os resultados apresentados pelos autores aquando a utilização de resíduos de lamas de cal, podem ser atingidos com os resíduos de lamas de cal da Empresa. Mais uma vez, tal como nas aplicações discutidas anteriormente, a concentração de SiO_2 dos resíduos da Empresa revela-se insignificante perante os valores revelados pelos diferentes autores.

Tabela 22 Comparação das características das lamas de cal de vários autores com as lamas de cal da Empresa.

Parâmetros	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Humidade	P.I.
	g.kg ⁻¹										%	
Lamas de cal*#	518,0	4,8	2,0	2,9	0,6	18,5	0,3	9,0	0,5	0,8	34,0	43,7
Material referência*	551,0	3,7	3,5	2,0	0,1	0,1	0,5	-	-	-	-	44,3
Cimento #	585,0	14,1	38,2	154,0	NQ	ND	23,6	NQ	<35,0	<1,0	-	14,0
Lamas de cal φ	400,9	1,5	1,0	91,9	1,9	30,1	0,7	-	-	-	28,0	47,0
Cimento φ	540,1	12,3	53,9	271,9	10,1	8,2	33,8	-	-	-	-	3,56
Lamas de cal Θ	505,0	6,4	-	15,0	-	0,3	-	20,1	-	-	-	55,5
Lamas Cal Empresa	513,4-557,8	3,9-18,0	1,2	0,87	<0,30	5,8-12,9	0,31	5,5-6,4	<8,2	<0,4	20-23,5	24,6

*(Modolo, R. *et al*, 2011) # (Modolo, R.C.E. *et al*, 2014), φ (Eroglu, H. *et al*, 2007), Θ (Singh, M. e Garg, M., 2008), ND – Não detetável, NQ – Não quantificável.

Em relação à granulometria Modolo e colaboradores, tanto em 2011 como em 2014, revelam que a média do tamanho das partículas é de 10 μm e que a maioria é inferior a 26 μm, enquanto os resíduos de lamas de cal da Empresa são na maioria inferiores a 63 μm, pois não se utilizou uma malha de diâmetro inferior. A granulometria dos resíduos de lamas de cal da autora tem a mesma tendência dos resíduos da Empresa, confirmando-se que os resultados evidenciados nos artigos poderiam ter sido atingidos com os resíduos de lamas de cal da Empresa.

7.2.4. Produção de tijolo solo-cimento com introdução de grits

A substituição parcial de solo por grits foi testada por Miranda e colaboradores para produção de tijolo solo-cimento, onde avaliaram os limites de liquidez e plasticidade. A autora concluiu que a aplicação superior a 50% de grits não é possível, por ser um material

não plástico que impede a moldagem dos tijolos. Segundo a figura 25 que apresenta as curvas granulométricas dos grits e solo utilizados pela da autora e os grits da Empresa, a curva granulométrica apresentada pelo autor indica que 25% do solo é inferior a 75 μm comparativamente a 10% dos grits, enquanto os grits da Empresa contêm 42,3% de material inferior ou igual a 63 μm . Com a inexistência de outras análises físicas ou químicas não será possível comparar os grits do autor com os resíduos da Empresa.

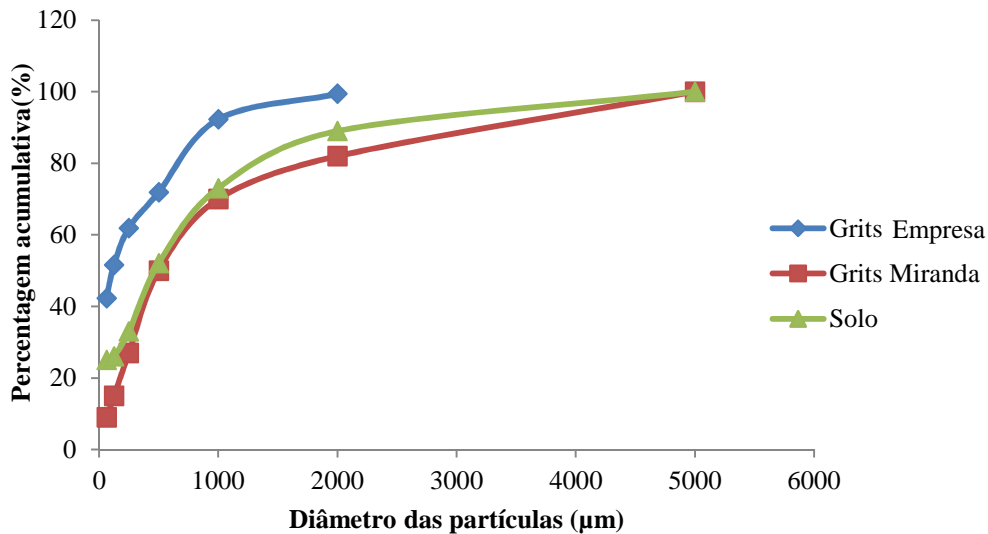


Figura 25_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits e solo apresentados por Miranda e colaboradores.

7.2.5. Produção de blocos prensados de solo-cimento com grits

Em concordância com Miranda e colaboradores, Pinheiro e colaboradores verificaram que a utilização de grits para produzir blocos prensados de solo-cimento não pode ultrapassar os 50% pelas mesmas razões, ou seja pela diminuição de plasticidade para moldar os produtos. A curva granulométrica apresentada neste artigo revela semelhanças entre grits e o solo, mas os grits apresentam maior teor em finos com 26,78% de material inferior a 75 μm , sendo os grits da Empresa ainda mais finos uma vez que apresentam 42,3% com dimensão inferior ou igual a 63 μm e o diâmetro das partículas não ultrapassa os 2 mm (figura 26).

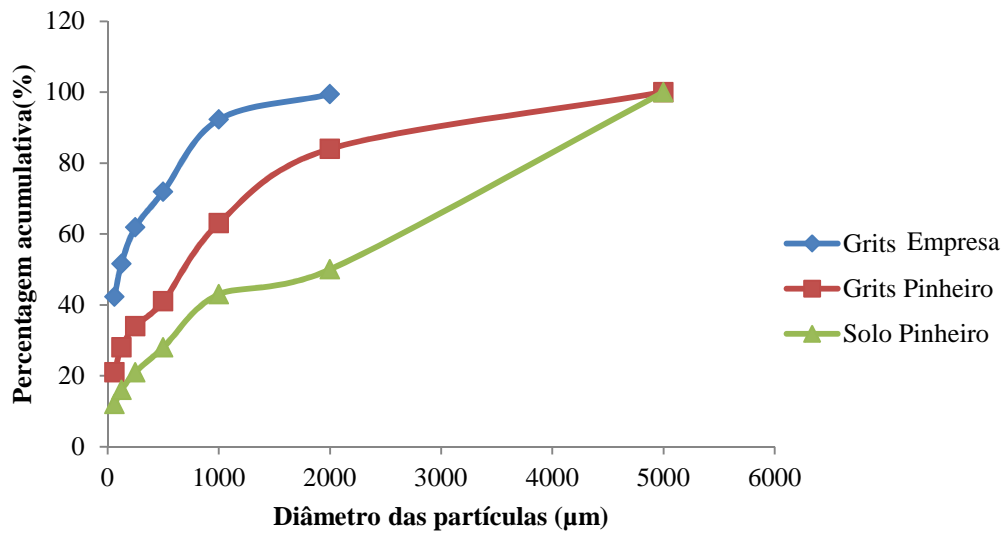


Figura 26_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits e solo apresentados por Pinheiro e colaboradores.

Em relação às análises químicas apresentadas pelo autor, não é possível confrontar os resultados com os da Empresa, uma vez que os grits foram sujeitos a digestão atômica, apresentando concentrações inferiores. Os resultados das análises do extrato lixiviado e solubilizado é pertencente à mistura solo-cimento com adição de grits, o que não pode ser comparado com os resultados apresentados pela Empresa, pois os resultados da Empresa são apenas representativos do resíduo.

7.2.6. Produção de elementos de concreto para pavimentos com a aplicação de grits

A aplicação de grits em produtos para pavimentos é referido em vários artigos, e segundo Magalhães e Alves é possível substituir a areia por grits baseando-se em curvas granulométricas semelhantes. A comparação da curva granulométrica dos grits da Empresa e dos grits utilizados pelos autores evidenciam na figura 27 o maior teor em finos, tal como para a produção de tijolo solo-cimento e blocos prensados, não apresentando granulometria superior a 2 mm.

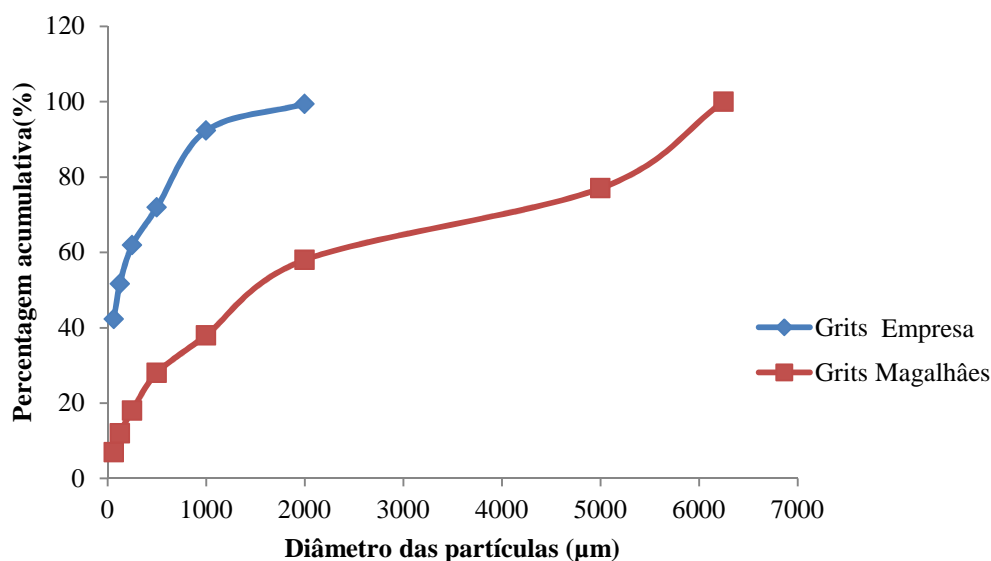


Figura 27_Curva granulométrica dos grits da Empresa, e de Grits apresentados por Magalhães e Alves.

Apenas com base na curva granulométrica não será possível discutir a vertente química, nem abordar a sua comparação com os grits da Empresa. Segundo os autores a produção de elementos de concreto para pavimentos com a inclusão de grits não atinge a resistência ideal, no entanto podem-se aplicar estes produtos em projetos com tráfego reduzido ou sujeitos a menores cargas.

7.3. Estabilização de estradas florestais

Os produtos comerciais mais utilizados como estabilizantes de estradas florestais são o cimento e a cal, existindo outros produtos utilizados mas que englobam sempre estes dois, como é o caso do Impersolo (produto comercial) que contém cimento, cal, solo e sulfato de alumínio.

A utilização de grits foi testada por Machado e colaboradores, com os resultados revelados na tabela 23, por forma a comparar com os grits da Empresa. A forte composição em Ca (Machado, C.C. *et al*, 2007) e SiO₂ (Machado, C.C. *et al*, 2003), que consistem nos constituintes maioritários da cal e do solo, é apenas acompanhada pelos grits da Empresa em relação ao Ca, o teor em SiO₂ é incomparável, com uma concentração insignificante. Em 2006, o autor não analisa os grits aplicados, em 2007 revela a presença de K, Mg e P com concentrações superiores aos grits da Empresa, mas a concentração de S, tal como o Na dos grits da Empresa apresenta valores duas vezes superior, o que pode afetar as características do solo por dispersar as partículas finas, aquando a aplicação. A

concentração de metais pesados dos grits da Empresa são semelhantes aos grits de Machado e colaboradores, no entanto o autor apenas avaliou a componente técnica, descurando a componente ambiental. Ao nível técnico o autor não identifica problemas relacionados com a concentração em metais pesados, apenas aborda como fator prejudicial a concentração de sódio e a vantagem do tratamento térmico dos resíduos para a obtenção da melhor resistência mecânica. Do ponto de vista ambiental, existindo concentrações semelhantes de metais pesados nos grits da Empresa e nos grits utilizados por Machado e colaboradores, verifica-se pelo Decreto - Lei nº 276/2009, de 2 outubro para as lamas de depuração, que tal como abordado para a aplicação dos resíduos no solo na tabela 18, certifica-se o cumprimento dos VLC legislados.

Tabela 23_Comparação das características de grits utilizados por Machado e colaboradores e resíduos de lamas de cal de Mahmoudkhani e colaboradores com os grits e resíduos de lamas de cal da Empresa para aplicação na estabilização de estradas florestais.

Elementos	Grits Empresa	Grits*	Grits#	Lamas cal Empresa	Lamas de calφ
Al (g.kg ⁻¹)	1,10	0,9	<LD	0,65	0,5
Ca (g.kg ⁻¹)	373,0	535,0	200,0	367,0-398,7	286,6
Fe (g.kg ⁻¹)	0,57	NA	0,43	0,22	NA
K (g.kg ⁻¹)	0,10-0,71	1,2	NA	<0,24	NA
Mg (g.kg ⁻¹)	<4,8	6,0	<LD	2,34-11,0	0,9
Na (g.kg ⁻¹)	1,87-15,80	7,0	NA	4,30-9,60	22,3
Ni (mg.kg ⁻¹)	<100,0	NA	10,0	<0,25	NA
P (g.kg ⁻¹)	0,50	2,6	NA	2,40-2,80	NA
S (g.kg ⁻¹)	2,40-3,97	1,8	NA	0,47-3,89	NA
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	0,75	NA	790,0	0,87	91,9
Zn (mg.kg ⁻¹)	<400,0	NA	50,0	<0,40	NA

NA – Não aplicável; LD – Limite de deteção; *(Machado, C.C. *et al*, 2007); # (Machado, C.C. *et al*, 2003); φ(Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004).

Os grits não são os únicos resíduos utilizados nesta aplicação, também os resíduos de lamas de cal foram avaliados por Eroglu e colaboradores, verificando que com a adição até 15% de resíduos de lamas de cal existe aumento dos coeficientes de deslizamento, limites de liquidez e plasticidade, diminuindo apenas a capacidade de compressão do solo.

Analisando a tabela 23, é de salientar uma forte concentração de Ca nos resíduos de lamas de cal do autor, mas também da Empresa, constatando mais uma vez, tal como para os grits a disparidade existente na concentração de SiO₂. O elemento de Na é habitualmente associado à dispersão de coloides e de afetar as propriedades físicas do solo, sendo a concentração de Na apresentada pelo autor duas vezes superior aos resíduos de lamas de cal da Empresa.

Em relação à análise granulométrica 79,30% dos grits estudados por Machado e colaboradores apresentam um diâmetro inferior a 74 µm, enquanto os grits da Empresa apresentam maiores dimensões com apenas 42,3% ≤63 µm.

A aplicação dos resíduos alcalinos da indústria papelreira abordados neste trabalho não se focam apenas nos setores agrícola e da construção civil, envolvem outras áreas distintas como as apresentadas de seguida.

7.4. Aplicação de dregs para neutralização de efluentes ácidos

A diluição de dregs para posterior utilização na neutralização de um efluente ácido foi testada por Nurmesniemi e Poykio (Nurmesniemi, H. *et al*, 2007 e Poykio R. *et al*, 2006). Poykio e colaboradores analisaram a constituição dos dregs verificando-se que os nutrientes predominantes são o cálcio, sódio, magnésio, manganês e enxofre, enquanto a presença de metais pesados é representado pela concentração de ferro, crómio, níquel, cobre e zinco (Poykio R. *et al*, 2006). Os dregs da Empresa apresentaram um pH de 11,7 superior ao do artigo com 10,7, mas VN de 91,3% e VR de 67,9% inferiores aos do autor de 98,9% e 98,4% repetivamente, apesar de apresentarem um conteúdo em Ca superior, pelo que terão uma eficácia de neutralização inferior aos dregs utilizados por Poykio e colaboradores. Os dregs apenas podem ser utilizados após diluição, e apresentando os resíduos da Empresa um teor em humidade máximo de 47,4%, valor semelhante ao apresentado no artigo de 45,6%, o procedimento de diluição será semelhante.

Os resultados apresentados por Poykio e colaboradores indicam que as concentrações de metais pesados e nutrientes dos dregs são superiores aos da Empresa, com exceção do sódio que apresenta valores duas vezes inferior.

Na tabela 24 é possível verificar se a emissão do efluente da Stora Enso cumpre a legislação Portuguesa que aborda os VLE, para os efluentes industriais no Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto (Tabela I.1 do anexo I).

Tabela 24 Relação entre as características dos efluentes de Poykio e a legislação portuguesa.

Metais	Efluente (mg.l ⁻¹)		D.L. n.º 236/98, 1 de agosto
	Com dregs	Sem dregs	
Fe	0,6	0,6	2,0
K	48	42	-
Mg	54	45	-
Mn	9	8	2,0
Na	664	632	-
Ca	180	200	-
Zn	0,115	0,053	-
Al	0,639	0,447	10,0
Cd	0,0004	0,0004	0,2
Cr	0,058	0,037	2,0
Ni	0,082	0,036	2,0
Mo	0,002	0,001	-

Adaptado de Poykio, R. *et al*, 2006

Segundo Poykio e colaboradores, os dregs provocaram um aumento de cálcio, crómio e níquel nas lamas da ETAR (tabela 5), enquanto no efluente houve um aumento de sódio, alumínio, crómio e níquel. Em relação ao cumprimento dos VLE, verifica-se a legalidade uma vez que todos os parâmetros que apresentam limites são cumpridos, com exceção de Mn (tabela 24).

Neste contexto e tendo em conta os resultados das análises realizadas ao efluente na empresa da Stora Enso, é possível estabelecer uma comparação subjetiva com o efluente de uma empresa Portuguesa que tenha um efluente ácido suscetível de ser neutralizado. O processo de produção de pasta de papel da Empresa, provoca um efluente ácido e um alcalino, que se neutralizam aquando a mistura para tratamento primário, logo não será possível esta aplicação nas instalações da Empresa.

Além da problemática dos metais pesados, seria necessário averiguar o aumento dos restantes parâmetros químicos apresentados na tabela I.1 do anexo I.

7.5. Reduzir a queda de pH no processo de compostagem

A utilização de dregs entre 5 e 8% segundo Zambrano e colaboradores em pilhas de compostagem para reduzir a queda de pH que existe no início do processo é possível. De forma a estabelecer uma comparação dos dregs utilizados por Zambrano e colaboradores com os dregs da Empresa é apresentada a figura 28 com vários elementos analisados.

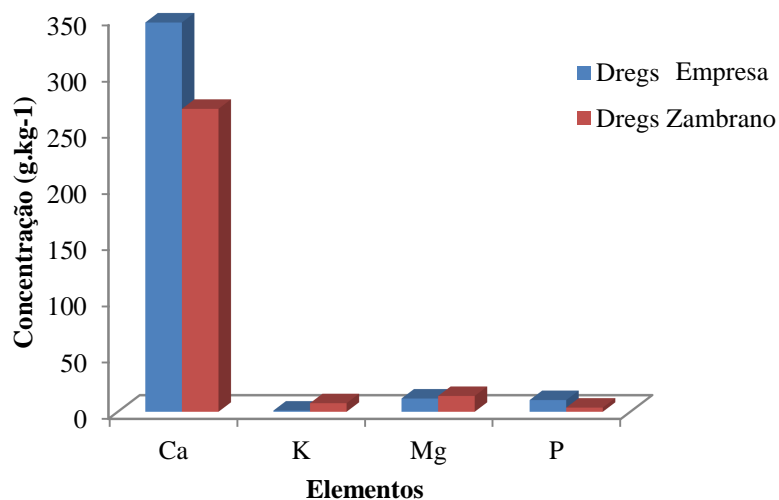


Figura 28_Comparação de nutrientes dos dregs da Empresa e de Zambrano e colaboradores aplicados no processo de compostagem.

O pH de 11,7 dos dregs da Empresa e a concentração de cálcio dos dregs da Empresa é superior ao pH de 10,7 dos dregs apresentados pelo autor, o que pode revelar um maior poder neutralizante. A concentração dos nutrientes expostos na figura 28, indica a semelhante concentração de Mg, existindo diferentes concentrações em K e P. Para o processo de compostagem é importante a relação C/N, sendo o valor ideal 30 (Brito, L.M., 2006), deste modo a relação C/N apresentado pelos dregs da Empresa de cerca de 35 é pouco superior, não sendo tão facilmente consumido durante a degradação da matéria orgânica. Seria importante o autor ter avaliado a presença de metais pesados nos dregs, não o tendo realizado, segundo os VLC estabelecidos no Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 outubro para as lamas de depuração (tabela 18), os dregs não apresentam concentrações de metais pesados superiores aos limites legais.

7.6. Construção de coberturas secas nas minas utilizando dregs para evitar drenagem ácida das rochas

Após o término da exploração mineira, subsistem vazios de escavação que poderiam ser preenchidos por resíduos não inertes segundo o Decreto-Lei n.º 10/2010, de 4 de Fevereiro, no entanto teria que seguir o estipulado no Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto e ser sujeito a licenciamento ambiental. Outra opção segundo Makitalo e colaboradores seria a aplicação de dregs em coberturas de minas para evitar a drenagem ácida das rochas em detrimento da utilização de argilas.

Os dregs da Empresa e os dregs utilizados pela autora são comparados através dos resultados revelados nas tabelas 25 e 26 e pelas figuras 29 e 30. Na tabela 25 está presente a comparação de alguns parâmetros onde se constata o valor superior de pH associado à concentração de Ca, o que pode indicar um maior poder neutralizante da acidez no caso da drenagem das águas. Os dregs devem permitir uma estrutura de suporte com boa capacidade de retenção, no entanto os dregs da Empresa possuem uma baixa capacidade de retenção de água, sendo também a percentagem de humidade inferior em relação aos dregs apresentados pela autora. Os restantes elementos presentes na tabela 25 são sempre inferiores no caso dos dregs da Empresa, pelo que não acrescentam problemas à sua utilização.

Tabela 25_Comparação de parâmetros pertencentes a dregs da Empresa e dregs utilizados por Makitalo e colaboradores.

Parâmetros	Dregs Empresa	Dregs*
pH	11,7	10,0 – 11,0
Humidade 105°C (%)	23,1 – 47,4	48,5 – 64,4
CRA (%)	<2,0	-
Ca (g.kg ⁻¹)	320,0 – 372,0	218,0 - 317,0
Al (g.kg ⁻¹)	1,60	2,71 – 9,86
K (g.kg ⁻¹)	<0,25 – 1,80	1,98 - 3,47
Mg (g.kg ⁻¹)	6,50 – 17,0	38,05 - 72,85
P (g.kg ⁻¹)	2,40 – 3,90	0,92 – 4,02
S (g.kg ⁻¹)	<0,10 – 12,30	8,33 - 18,65
Si (g.kg ⁻¹)	0,33	4,99 – 12,35

*(Makitalo, M. *et al*, 2014).

As dificuldades desta aplicação estão relacionadas com a presença de metais (tabela 26) que possam lixiviar e com resistência da estrutura. A presença de elementos oxidáveis, quer nos dregs relatados por Makitalo e seus colaboradores quer nos dregs da Empresa, podem ser desestabilizadores da estrutura e, sendo Portugal um país caracterizado por alguma pluviosidade, pode existir a dissolução de alguns elementos provocando a destabilização da estrutura.

Tabela 26_Comparação de metais pesados de dregs da Empresa e dregs utilizados por Makitalo e colaboradores.

Metais pesados	Dregs Empresa	Dregs*
As (mg.kg ⁻¹)	<2,50	0,25 – 0,45
Cd (mg.kg ⁻¹)	<5,0	3,62 – 8,47
Co (mg.kg ⁻¹)	<1,0	3,19 – 5,70
Cr (mg.kg ⁻¹)	<200,0	76,05 – 126,50
Cu (mg.kg ⁻¹)	<400,0	105,0 – 213,0
Fe (g.kg ⁻¹)	1,10	3,18 – 8,46
Hg (mg.kg ⁻¹)	<5,0	<0,04 – 0,04
Mn (g.kg ⁻¹)	1,80	8,39 – 17,4
Ni (mg.kg ⁻¹)	<100,0	30,45 – 55,15
Pb (mg.kg ⁻¹)	<20,0	2,42 – 6,01
Zn (g.kg ⁻¹)	<0,4	0,73 – 1,82

*(Mäkitalo, M. *et al*, 2014).

A presença de metais pesados suscetíveis de contaminação de águas subterrâneas não é problemático segundo a autora, e revelando os dregs da Empresa concentrações semelhantes ou com valores inferiores aos dregs utilizados pela autora, podendo-se inferir que não existe risco de contaminação de águas subterrâneas caso o resíduo da Empresa seja aplicado.

A análise granulométrica é necessária para comparar o diâmetro dos grãos presentes nos dregs da Empresa e nos dregs utilizados por Makitalo e colaboradores com os sedimentos argilosos standard usados na construção de coberturas secas em minas. Os dregs da Empresa apresentam uma granulometria superior, com apenas cerca de 3% de grãos com diâmetro inferior a 63 µm, enquanto os sedimentos argilosos standard contêm 50%, tal como se verifica na figura 29.

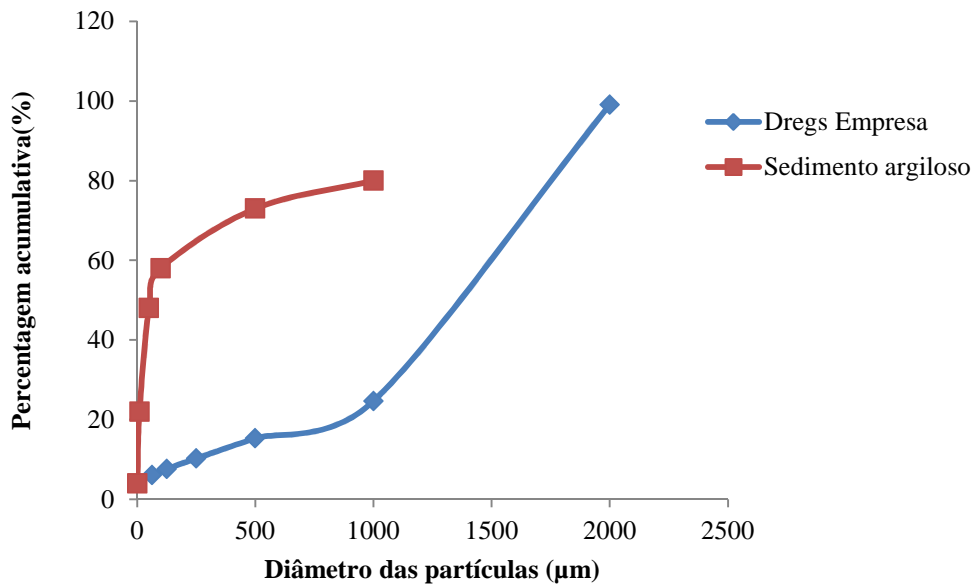


Figura 29_Curva granulométrica dos dregs da Empresa e do sedimento argiloso apresentado por Makitalo e colaboradores.

Os dregs utilizados por Makitalo e colaboradores apresenta a totalidade dos grãos com diâmetro inferior a 63 µm (figura 30), enquanto os Dregs da Empresa contêm 3% com esse diâmetro. Os sedimentos de argila standard contêm características granulométricas intermédias entre os dregs da Empresa e os dregs da autora

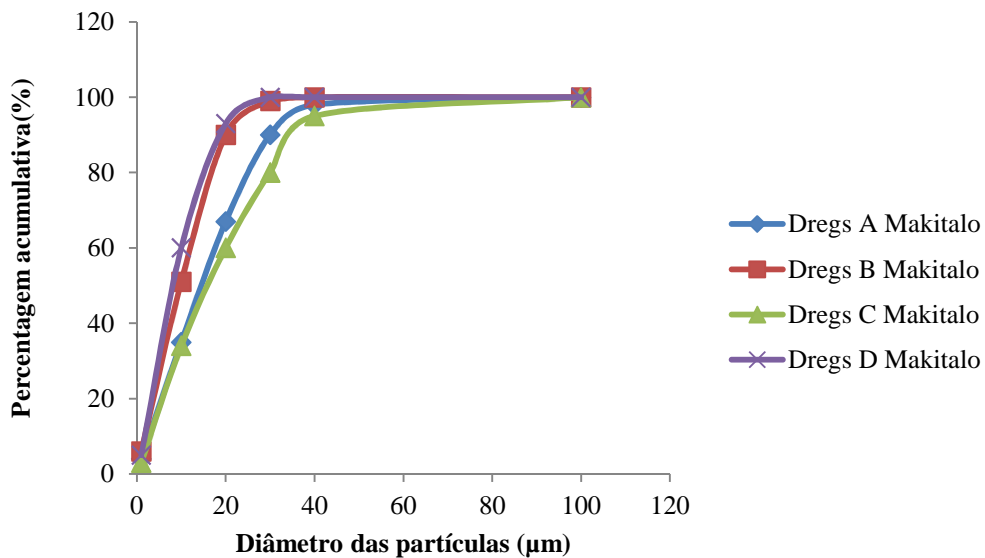


Figura 30_Curva granulométrica de quatro tipos de dregs utilizados por Makitalo e colaboradores na aplicação de coberturas secas de minas.

A comparação estabelecida entre os dregs da Empresa e os dregs utilizados por Makitalo e colaboradores divulga que a autora poderia ter utilizado os dregs da Empresa no seu estudo, no entanto teria que sujeitar estes a um processo mecânico de moagem para redução do diâmetro do seu material.

7.7. Cultura de peixe com resíduo de lamas de cal

A cal hidratada é frequentemente utilizada para neutralizar águas, incluindo as águas para culturas de peixes devido à forte concentração de óxido de cálcio. As lamas de cal são caracterizadas pela presença de carbonato de cálcio na sua constituição e segundo Deka e Yasmin é possível aplicar este resíduo desde que numa quantidade inferior a 15%, salvaguardando a vida e crescimento normal dos peixes.

A caracterização das lamas de cal apresentadas pelos autores indica uma forte concentração de CaCO_3 com 665 g.kg^{-1} , no entanto, as lamas de cal da Empresa revelam um conteúdo superior em cerca de 300 g.kg^{-1} . O pH das lamas de cal da Empresa variam entre 10,0 e 11,9, enquanto as utilizadas pelos autores têm um pH de 10,93, contudo a capacidade de retenção de água é díspar, apresentando a Empresa um valor inferior a 2% e de Deka e Yasmin de 70,43%. As análises destes autores indicam a presença de Ca, K, Na e P mas não indicam a concentração total, apenas a concentração disponível, o que não é comparável com os resultados das lamas de cal da Empresa. Em relação à presença de metais pesados apresentados na figura 31, as análises dos resíduos de lamas de cal encontram-se com valores inferiores ao limite de quantificação utilizados na construção do gráfico, pelo que os resultados serão sempre inferiores.

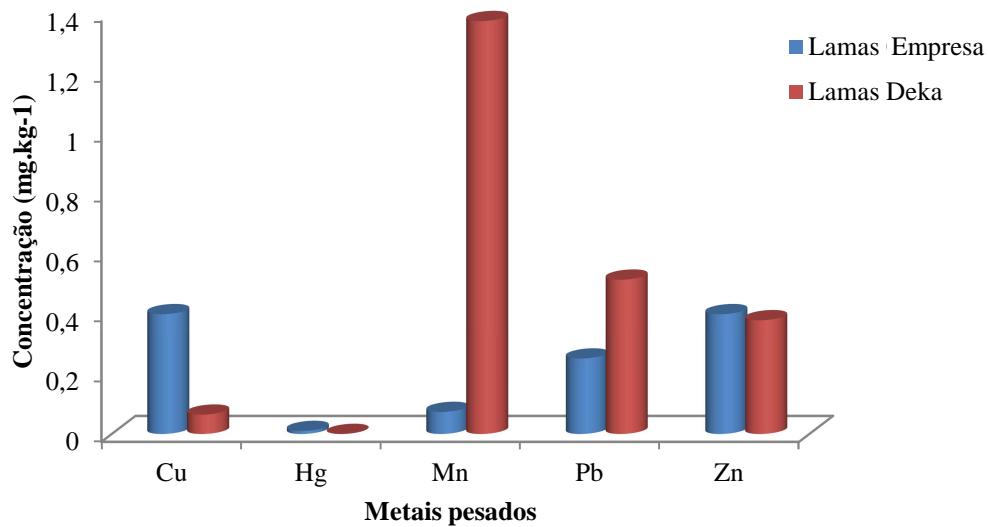


Figura 31 Comparação da concentração de metais pesados presentes nos resíduos de lamas de cal da Empresa e de Deka e Yasmin aplicados em cultura de peixe.

O autor não indica problemas relacionados com a presença de metais pesados e tendo em conta que a figura aborda os valores dos limites de quantificação, os resíduos de lamas de cal da Empresa não implicam novas dificuldades.

As águas utilizadas em culturas de peixe em Portugal são renovadas periodicamente, com o aproveitamento da baixa-mar para escoar as águas com maior tempo de retenção. Sendo assim, os resíduos de lamas de cal não serão necessárias para neutralização das águas utilizadas nas culturas de peixe.

7.8. Crescimento e desenvolvimento de plâncton com resíduo de lama de cal

No seguimento da aplicação de lamas de cal em culturas de peixe, este resíduo, segundo Yasmin e colaboradores, pode ser viável na produção de plâncton. A adição entre 2% e 5% não revela a presença de compostos tóxicos segundo o autor, sendo os resultados idênticos aos apresentados no tema anterior. Mais uma vez se verifica uma presença superior de CaCO_3 por parte das lamas de cal da Empresa, que será representativa do seu valor neutralizante, enquanto a presença de metais pesados (figura 32), nomeadamente Cu, Pb e Zn é semelhante exceto o Mn muito superior nos resíduos de lamas de cal utilizadas pelo autor. Deste modo e indo de encontro com a aplicação em culturas de peixe, desde que o resíduo seja adicionado nas quantidades indicadas pelo autor não afetará o desenvolvimento de plâncton.

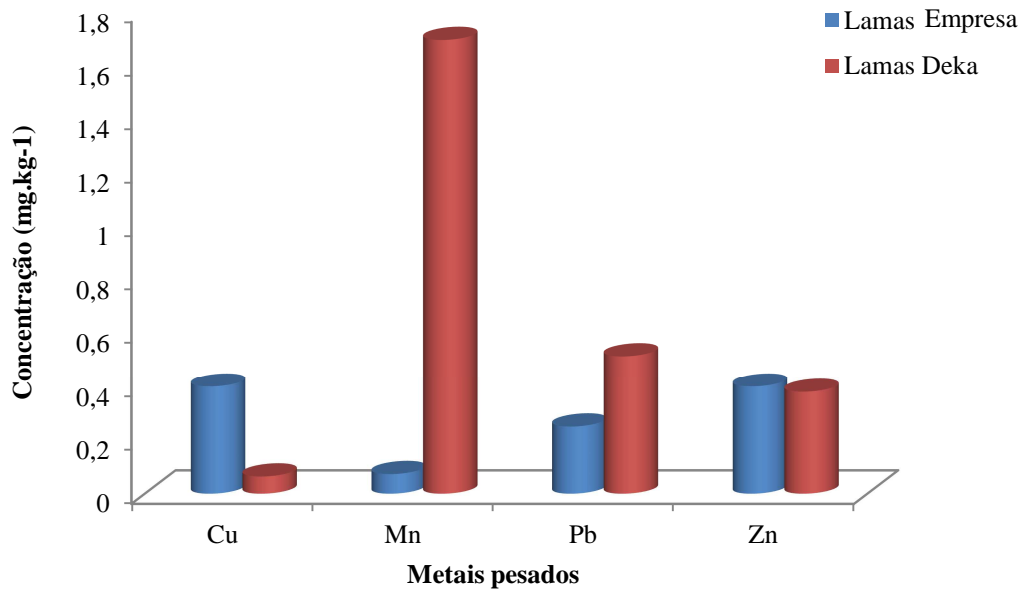


Figura 32 Comparação da concentração de metais pesados presentes nos resíduos de lamas de cal da Empresa e de Yasmin e colaboradores aplicados em crescimento de plâncton.

A produção de Plâncton em Portugal é uma atividade pouco desenvolvida, praticamente sem empresas nesta área, desta forma esta aplicação não teria qualquer escoamento de resíduos de lamas de cal.

7.9. Resíduos de cal

Com a revisão literária apenas se encontrou um artigo revelando a utilização de resíduos de cal, já abordado no ponto 6.2.8., mas sem existirem resultados da caracterização do resíduo que permitam a comparação com os resíduos da Empresa. Uma vez que os resultados obtidos para os resíduos da Empresa demonstram que resíduos de lamas de cal e os resíduos de cal apresentam características físicas e químicas semelhantes (tabelas 10 e 12), poderia avaliar-se a utilização dos resíduos de cal nas mesmas aplicações mencionadas para os resíduos de lamas de cal. Uma vez que para estes resíduos os autores revelam que é vantajoso realizar uma desidratação ou calcinação antes da sua utilização, de forma a remover o excesso de humidade, os resíduos de cal deveriam ser sujeitos a um tratamento semelhante.

7.10. Propostas de valorização

O tratamento e discussão da informação reuniram o enquadramento teórico, a legislação aplicável, a informação relativa a produtos e matérias-primas de forma a poder debater a aplicabilidade dos resíduos produzidos pela Empresa na etapa da caustificação, consoante a sua caracterização e resultados reunidos desde 2009.

No sentido de cumprir os objetivos estabelecidos neste trabalho, serão apresentados os destinos teoricamente mais favoráveis com o intuito de encaminhar os resíduos para a sua valorização, reduzindo custos e cumprindo a legislação Portuguesa.

A aplicação de dregs e resíduos lamas de cal nos solos como corretivos da acidez do solo, pelo seu forte valor neutralizante devido à sua concentração em cálcio é atrativo, apesar de apresentar na sua constituição metais pesados. Segundo vários autores a concentração em metais pesados não é uma desvantagem, tal como verificado pelo Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro relativo à aplicação de lamas de depuração no solo. A introdução destes resíduos na produção de corretivos alcalinizantes do grupo 4 (Decreto-Lei n.º 103/2015, de 15 de junho) seria beneficiar das características com potencial, controlando a concentração de elementos indesejáveis. Os efeitos negativos podem ainda ser atenuados pelo tratamento térmico dos resíduos (Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004) e através da neutralização prévia dos solos (Almeida, H.C. *et al*, 2008).

Existe a viabilidade de aplicação de dregs e resíduos de lamas de cal no solo, no entanto de forma direta pode provocar contaminações ou distúrbios no solo, sendo assim seria essencial a introdução em produtos comerciais, eliminando as desvantagens que estes resíduos apresentam e permitindo o transporte para longas distâncias, quer internamente quer para exportação.

A valorização de lamas de cal para a indústria cimenteira por parte da Empresa já é uma realidade, tal como o envio de dregs pela Mondigroup. Segundo a revisão literária também a utilização de dregs e grits é uma possibilidade (Castro, F. *et al*, 2009), com a introdução de 0,13% e 0,25% respetivamente. Seria essencial avaliar a incorporação de maiores quantidades na produção de clínquer, para um maior escoamento. A constituição dos resíduos, tal como o calcário (matéria-prima do clínquer) tem como elemento predominante o cálcio, no entanto a substituição total não é possível, mas parcialmente sim.

Os dregs segundo Castro e colaboradores representam alguns riscos ambientais pela concentração que contêm de cloretos e enxofre, mas os dregs da Empresa apresentam concentrações muito inferiores destes elementos, pelo que tal como a utilização de grits é viável, e poder-se-ia avaliar a introdução de maiores quantidades.

A inclusão 4% de dregs e 10% de grits em misturas betuminosas substituindo parcialmente o agregado é uma possibilidade, no entanto os resíduos teriam que ser alvo de processos mecânicos para reduzir o tamanho do grão, por apresentarem uma granulometria bastante superior à apresentada por Modolo e colaboradores (Modolo, R. *et al*, 2010).

As argamassas de cimento podem conter até 30% de resíduos de lamas de cal, quer pela sua constituição quer pela sua granulometria com diâmetro muito inferior a dregs e grits, o que seria vantajoso para o escoamento deste resíduo, uma vez que é o produto mais utilizado como aglomerante na construção civil.

A produção de produtos utilizados na construção civil revelou que a aplicação de grits é vantajosa até 50%, a partir dessa quantidade o resíduo diminui a plasticidade para moldar os produtos. Os tijolos solo-cimento, blocos prensados de solo-cimento e elementos de concreto para pavimentos podem conter grits, apesar da granulometria apresentada pela Empresa ser inferior à granulometria dos diversos autores. A inexistência de resultados da caracterização química dos autores não possibilita a comparação dos resíduos, pelo que será necessário uma melhor avaliação para verificar esta possibilidade.

A estabilização de estradas florestais com grits e resíduos de lamas de cal é uma possibilidade, sendo os grits os resíduos que conferem maiores vantagens, nomeadamente quando sujeitos a tratamento térmico. A resistência mecânica evolui satisfatoriamente com o tratamento térmico dos grits e após um período de cura e não existindo inconveniente com a presença de metais pesados nos grits (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro) é um produto aglomerante vantajoso.

No processo de compostagem, é importante a adição de 5 a 8% dregs para reduzir o decréscimo de pH que se verifica, aumentando a taxa de degradação da matéria orgânica.

Tendo em conta a tabela 6, que resume as potenciais aplicações com base em fundamentos teóricos, a discussão da informação e as propostas referenciadas anteriormente são

apresentadas na tabela 27 as melhores propostas de encaminhamento dos resíduos em estudo para o futuro, em função da discussão disponível no âmbito deste trabalho.

Tabela 27_Encaminhamento teórico dos resíduos, para os destinos mais apropriados atualmente

Potencial aplicação	Dregs	Grits	Resíduos de lamas de cal	Resíduos de cal
Correctivo da acidez do solo	++	+	++	++
Matéria-prima de clínquer	+	++	++	++
Inclusão em misturas betuminosas	-	++	AI	AI
Introdução em argamassas de cimento	AI	AI	+	+
Produção de tijolos solo-cimento	AI	+	AI	AI
Produção de blocos prensados solo-cimento	AI	+	AI	AI
Produção de elementos de concreto para pavimentos	AI	+	AI	AI
Produto estabilizante de estradas florestais	AI	+	+	+
Incorporação no processo de compostagem	++	AI	AI	AI

(++ (Elevado potencial de aplicabilidade), + (Potencialmente aplicável, com restrições), - (Impossibilidade de aplicação), AD (Ausência de dados para comparação, aplicação em desenvolvimento), AI (Ausência de informação)).

Perante a apresentação da tabela 27, é possível verificar a viabilidade da aplicação dos resíduos gerados pela Empresa na etapa da caustificação, com base em fundamentos teóricos. Os objetivos propostos para este trabalho foram cumpridos, com exceção da determinação dos custos associados e da determinação da diminuição de quantidades de resíduos depositados em aterro, sendo necessário no futuro proceder a uma avaliação de quantidades e custos inerentes ao encaminhamento dos resíduos para os diferentes destinos, verificando a viabilidade económica e prática.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

8. Conclusões e perspectivas futuras

Com este trabalho foi possível caracterizar os resíduos resultantes do processo de caustificação, concluindo-se que são resíduos alcalinos com uma forte componente em cálcio, elevado poder neutralizante e teor de humidade e que contêm nutrientes e metais pesados.

Na revisão literária efetuou-se um levantamento de todas as aplicações descritas para os resíduos em estudo, expondo as vantagens e desvantagens, e verificando-se que as duas áreas principais são o setor da construção civil e aplicação agrícola, uma vez que são as que permitem escoar maior quantidade de resíduos devido à sua maior atividade. Os resultados obtidos para os resíduos da Empresa foram analisados comparativamente aos resultados apresentados nos diferentes estudos, aos valores da legislação, produtos comerciais e matérias-primas. Com esta comparação foi possível concluir se os resíduos da Empresa teriam viabilidade de aplicação nas diferentes vertentes existentes.

De uma forma geral, para todas as aplicações descritas na literatura, verificou-se que os resíduos apresentam um elevado teor em humidade para serem utilizados diretamente, sendo vantajosa a utilização destes com uma secura superior.

A aplicação de dregs e resíduos de lamas de cal no solo é vantajoso sobretudo pelo forte VN que estes resíduos apresentam, mas não possuem na sua constituição nutrientes com concentração suficiente para serem utilizados como fertilizantes. Estes resíduos cumprem os VLC estabelecidos legalmente, relativamente à aplicação de lamas de depuração, no entanto seria vantajoso a sua inclusão em processos de produção de corretivos alcalinizantes (matérias fertilizantes), para melhor controlar as quantidades aplicadas. Deste modo a aplicação seria controlada, garantindo o escoamento dos resíduos ao nível interno e para exportação, eliminando possíveis contaminações ou distúrbios no solo e águas subterrâneas.

O setor da construção civil é um setor com diferentes produtos, onde podem ser aplicados os resíduos da caustificação da Empresa. O encaminhamento para a indústria cimenteira de resíduos de lamas de cal por parte da Empresa e de dregs pela Mondigroup é uma

realidade, segundo este trabalho também é viável a utilização de dregs e grits para produção de clínquer. A composição de cálcio dos resíduos é semelhante ao calcário (matéria-prima) permitindo a inclusão destes resíduos nesse processo, mas apenas com substituição parcial, uma vez que a restante composição é distinta.

Uma questão a considerar aquando da aplicação dos resíduos é a quantidade utilizada, uma vez que resíduo em excesso pode originar valores tóxicos no solo e nas águas de determinados elementos, ou alterar as propriedades finais do produto, como as características reológicas e mecânicas dos materiais de construção civil. Todas as aplicações estão condicionadas à quantidade de resíduo adicionado, pois a partir de determinados valores os inconvenientes superam os benefícios obtidos com a sua introdução.

A introdução dos resíduos em estudo, em produtos da construção civil como tijolos, blocos prensados, elementos de concreto, blocos de vedação e agregados leves de argila revela-se interessante, apesar da quantidade a incluir nestes processos produtivos serem mínimas, de forma a não prejudicar o desempenho dos produtos na construção. Aplicação de grits em misturas betuminosas, pelas suas características não plásticas é um resíduo interessante por não absorver o betume e não provocar alterações volumétricas. Nas argamassas de cimento podem ser incorporados resíduos de lamas de cal, nomeadamente até 30%, de modo a não prejudicar o produto final.

A extensão de estradas florestais existente em Portugal, poderia integrar a utilização de grits e lamas de cal, essencialmente quando estes são sujeitos a tratamento térmico permitindo uma melhor resistência mecânica após o período de cura, uma vez que estes não representam riscos ambientais.

A compostagem é outra área com crescente exploração, onde poderiam ser integrados dregs para aumentar a atividade microbiana e assim permitir uma maior taxa de degradação da matéria orgânica.

A aplicação dos resíduos em estudo, em efluentes, águas ou outras áreas que pelo seu funcionamento venham a prejudicar cursos de água ou águas subterrâneas, como a sua aplicação em minas, culturas de peixe e plâncton não é socialmente aceitável. A presença de metais pesados cumpre a legislação em vigor, no entanto o uso sucessivo pode ser acumulativo e prejudicar o ambiente aquático.

Uma particularidade associada a estes resíduos está relacionada com a oscilação das suas características, que são dependentes do processo de produção de pasta de papel. Por esta razão seria conveniente a incorporação destes resíduos como matérias-primas noutros processos produtivos, ao invés da sua aplicação direta.

Apesar dos esforços para evitar a eliminação destes resíduos em aterro, a sua valorização é mais dispendiosa, uma vez que os resíduos não são ainda considerados como matérias-primas viáveis. Em termos ambientais, isto é duplamente prejudicial pois ao terminar o ciclo de vida útil do resíduo diminui-se o tempo de vida útil do aterro e esgotam-se matérias-primas provenientes da natureza, quando se podia reutilizar o resíduo gerado. Existe uma vertente social importante a ser incutida, para alterar o paradigma da utilização de resíduos, para que estes sejam valorizados, eliminando preconceitos.

A consulta da legislação Portuguesa abordou diferentes setores, no sentido de comparar os resíduos em estudo com outros produtos ou matérias-primas e verificar o cumprimento dos limites impostos. A viabilidade legal das diversas aplicações deve ser sujeita a parecer das entidades responsáveis, no sentido de averiguar se a utilização destes resíduos noutros setores não provoca distúrbios.

Em termos de perspetivas futuras, o passo seguinte a este trabalho seria avaliar experimentalmente as aplicações que se verificaram ser mais viáveis, realizando ensaios e avaliando as características dos produtos finais. Desta forma será possível também intervir ao nível do processo produtivo da Empresa, para conferir as características desejáveis aos resíduos, para que possam ser introduzidos em outros processos industriais.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Bibliografia

ADP Fertilizantes – Correctivo Agrícola Alcalinizante Calcário Magnesiano, Julho 2014 - <http://www.adp-fertilizantes.pt/templates/template1det.aspx?M=199&F=8&L=9&C=126>

Aubos Deiba - <http://www.aubosdeiba.com/fichas-tecnicas.php>. Starcal, NPK 12-24-12, NPK 8-24-24, NPK 10-10-10.

Albuquerque, J.A., Argenton, J., Fontana, E.C., Costa, F.S., Rech, T.D. (2002). Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol26:1065-1073.

Albuquerque, J.A., Medeiros, J.C., da Costa, A., Rengel, M. (2011). Aplicação de resíduo alcalino na superfície de Cambiossolos, *Bragantia*, Vol70:888-898.

Almeida, H.C., da Silveira, C.B., Ernani, P.R., Campos, M.L., Almeida, D. (2007). Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (Dregs), *Química Nova*, Vol 30:1669-1672.

Almeida, H.C., Ernani, P.R., Albuquerque, J.A., Junior, J.M., Almeida, D. (2008). Influência da adição de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose na lixiviação de cátions em um solo ácido, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol32:1775-1784.

Bellote, A.F.J., da Silva, H.D., Ferreira, C.A., Andrade, G.C. (1998). Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais, *Boletim de Pesquisa Florestal*, Vol37:99-106.

Branco, S.B., da Silveira, C.B., Campos, M.L., Gatiboni, L.C., Miquelluti, D.J. (2013). Atributos químicos do solo e lixiviação de compostos após adição de resíduo sólido alcalino, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Vol 17:543-550.

BREF- Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, December 2001.

Brito, L.M. (2006). Compostagem para a Agricultura Biológica. Manual de Agricultura Biológica – Terras de Bouro.

Cabral, F., Ribeiro, H.M., Hilário, L., Machado, L., Vasconcelos, E. (2008). Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials, *Bioresource Technology*, Vol 99:8294-8298.

Castro, F. Caracterização físico-química de argilas e amostras etnográficas da região de Prado/Vila Verde/Barcelos. TecMinho – Laboratório de Análises Químicas, Campus de Azurém da Universidade do Minho, 4800 Guimarães.

Castro, F., Vilarinho, C., Trancoso, D., Ferreira, P., Nunes, F., Miragaia, A. (2009). Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production, *International Journal of Materials Engineering Innovation*, Vol1:74-90.

CEPI (2004). Discovering the high potential of Pulp and Paper Production Residues. Confederation of European Paper Industries.

CELPA-<http://www.celpa.pt/Default.aspx?PageId=236&MenuId=421> consultado a 15/11/2014.

Corrêa, J.C., Freitag, E.E., Büll, L.T., Crusciol, C.A.C., Fernandes, D.M., Marcelino, R. (2009). Aplicação superficial de calcário e diferentes resíduos em soja cultivada no sistema de plantio direto, *Bragantia*, Vol68:1059-1068.

de Oliveira, I.P., Costa, K.A.P., dos Santos, K.J.G., Moreira, F.P. (2005). Considerações sobre a acidez dos solos de Cerrado, *Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos*, Vol1:01-12.

Deka, S., Yasmin, S. (2006). Utilization of lime sludge waste from paper mills for fish culture, *Current Science*, Vol90:1126-1130.

DGEG - Direcção Geral de Energia e Geologia – Divisão de Apoio Transversal. Concessões Mineiras de 15-09-2014.

Eroglu, H., Acar, H.H., Uçuncu, O., Imamoglu, S. (2006). Soil stabilization of forest roads sub-base using lime mud waste from the chemical recovery process in alkaline pulp mill, *Journal of Applied Sciences*, Vol6:1199-1203.

Eroglu, H., Uçuncu, O., Acar, H.H. (2007). The effect of dry sludge addition supplied from pulp mill on the compressive strength of cement, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol42:169-174.

ESAPL-http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual_Compostagem.htm
consultado a 4/03/2015

Ferreira, A. Caracterização de Portugal Continental -
<http://www.lneg.pt/download/3259/cap2.pdf> consultado a 15/11/2014.

Ferreira, A.M.C., Tanure, R.L.Z., Mymrine, V., Okimoto, M.L.L.R. (2010). Aplicação de resíduos industriais de lodo de papel, cinza de madeira e cal no desenvolvimento de blocos de vedação, VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande-Paraíba-Brasil.

Izidio, L.L., Subtil, G.W., Perim, G.A., de Andrade, M.B., Fraga, W.M., de Andrade, A.A. (2013). Utilização de resíduos sólidos da indústria papeleira como matéria-prima para fabricação de tijolos, VIII EPCC- Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar

Jordan, M., Rodriguez, E. (2004). Effect of solid residues from the cellulose industry on plant growth, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol167:351-356.

LNEG- http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/ind_extractiva/texto
consultado a 13/12/2014.

Luz, M.J.S., Ferreira, G.B., Bezerra, J.R.C. (2002). Adubação e correção do solo: procedimentos a serem adotados em função dos resultados da análise do solo. Circular Técnica, Campina Grande, PB, ISSN 0100-6460.

Machado, C.C., Pereira, R.S., Pires, J.M.M. (2003). Influência do tratamento térmico do resíduo sólido industrial (Grits) na resistência mecânica de um latossolo para pavimentos de estradas florestais, *Revista Árvore*, Vol27:543-550.

Machado, C.C., Pereira, R.S., de Lima, D.C., de Carvalho, C.A.B., Pires, D.M. (2007). Caracterização tecnológica de misturas solo-grits para pavimentos de estradas florestais. Influência do tratamento térmico do grits na resistência mecânica das misturas, *Revista Árvore*, Vol31:487-494.

Magalhães, A.J., Alves, E.C. (2013). Estudo da aplicação do resíduo grits na fabricação de elementos de concreto, *Engenharia Estudo e Pesquisa*, Vol13:12-16.

Mahmoudkhani, M., Richards, T., Theliander, H. (2004). Recycling of solid residues to the forest - Experimental and theoretical study of the release of sodium from lime mud and green liquor dregs aggregates, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol82:230-237.

Mäkitalo, M., Maurice, C., Jia, Y., Öhlander, B. (2014). Characterization of Green Liquor Dregs, Potentially Useful for Prevention of the Formation of Acid Rock Drainage, *Minerals*, Vol4:330-344.

Malavolta, E. ABC da adubação. São Paulo 4ª edição. Agronômica Ceres, 1979, 255p.

Manskinen, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R. (2011). Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill, *Chemical Engineering Journal*, Vol166:954-961.

Martins, F.M., Martins, J.M., Ferracin, L.C., da Cunha, C.J. (2007). Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. *Journal of Hazardous Materials*, Vol147:610-617.

Medeiros, J.C., Albuquerque, J.A., Mafra, A.L., Rosa, J.D., Gatiboni, L.C. (2008). Relação cálcio:magnésio do corretivo da acidez do solo na nutrição e no desenvolvimento inicial de plantas de milho em um Cambiossolo Húmico Álico, *Semina: Ciência Agrárias, Londrina*, Vol29:799-806.

Medeiros, J.C., Albuquerque, J.A., Mafra, A.L., Batistella, F., Grah, J. (2009). Calagem superficial com resíduo alcalino da indústria de papel e celulose em um solo altamente tamponado, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol33:1657-1665.

Medhi, U.J., Talukdar, A.K., Deka, S. (2005). Physicochemical characteristics of lime sludge waste of paper mill and its impact on growth and production of rice, *Journal of Industrial Pollution Control*, Vol21:51-58.

Miranda, L.A., Alvarenga, R.C.S.S., Junior, P.C.M.P., Júnior, E.D.P., de Carvalho, C.A.B., Fassoni, D.P., Couto, L.G. (2011). Avaliação do potencial do Grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento, *Revista Árvore*, Vol35:1335-1340.

Modolo, R., Benta, A., Ferreira, V.M., Machado, L.M. (2010). Pulp and paper wastes valorisation in bituminous mixes, *Waste Management*, Vol30:685-696.

Modolo, R., Senff, L., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A., Tarelho, L.A. (2011). Use of lime-mud from pulp mill plant in cement-mortars, *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 1stInternational Conference.

Modolo, R.C.E., Senff, L., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., Tarelho, L.A.C. (2014). Lime mud from cellulose industry as raw material in cement mortars, *Materiales de Construcción*, Vol64:e033.

Mondigroup,2014-http://www.mondigroup.com/desktopdefault.aspx/tabid-2397/524_read-393

Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Keiski, R.L. (2007). A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto mills, *Waste Management*, Vol27:1939-1948.

Pereira, R.S., Machado, C.C., de Lima, D.C., de Carvalho, C.A.B., Pires, D.G.M. (2006). Uso do resíduo industrial grits em pavimentos de estradas florestais: influência do período de cura na resistência mecânica e expansão de misturas solo-grits compactadas, *Revista Árvore*, Vol30:795-802.

Pinheiro, M.L., Alvarenga, R.C.S.S., Ribeiro, B.C., Júnior, P.R.S., Sarmet, M.S., Fassoni, D.P. (2013). Avaliação experimental de blocos prensados de solo-cimento com adição de grits, *Ambiente Construído*, Vol13:29-46.

Pértile, P., Albuquerque, J.A., Gatiboni, L.C.I., da Costa, A., Warmling, M.I. (2012). Application of alkaline waste from pulp industry to acid soil with pine, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol36:939-950.

Poykio, R., Nurmesniemi, H., Kuokkanen, T., Peramaki, P. (2006). Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill, *Environmental Chemistry Letters*, Vol 4:37-40.

Prochnow, L.I. (2008): Otimização do uso de nutrientes em solos de baixa fertilidade da Luz MJS região tropical. *Informações Agronômicas*, Vol123:5-7.

- Seyyedalipour, S.F., Kebria, D.Y., Malidarreh, N.R., Norouznejad, G. (2014). Study of utilization of pulp and paper industry wastes in production of concrete, *International Journal of Engineering Research and Applications*, Vol4:115-122.
- Sfredo, G.J. (2008). Soja No Brasil: calagem, adubação e nutrição mineral, Embrapa Soja, 1ª edição, 148p.
- Simonete, M.A., Chaves, D.M., Teixeira, C.F.A., Moro, L., Neves, C.U. (2013). Fornecimento de cálcio para plantas de *Eucalyptus saligna* por meio de aplicação de resíduo industrial lama de cal, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Vol37:1343-1351.
- Singh, M., Garg, M. (2008). Utilization of waste lime sludge as building materials, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol67:161-166.
- Stappe, J.L., Balloni, E.A. (1988). O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal, *Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais*, Vol40:33-37.
- Suguio, K. (1975). Composição química e isotópica dos calcários e ambiente de sedimentação da formação bauru, *Boletim IG. Instituto de Geociências, USP*, Vol6:55-75.
- Taylor, H.F.W. (1997). *Cement chemistry*, London: Thomas Telford Publishing
- Veloso, C.A.C., Borges, A.L., Muniz, A.S., Veigas, J.M. (2002). Efeito de diferentes materiais no pH do solo, *Scientia Agricola*, Vol49:123-128.
- Vilarinho, C., Castro, F., Mendonça, B., Coelho, C. (2009). Incorporation of Wastes in Lightweight aggregate of expanded clay for construction applications.
- Wolter, A. (1985) Influence of the kiln system on the clinker properties. Zement-Kalk-Gips. Wiesbaden.
- Yasmin, S., Bordoloi, A., Deka, S. (2005). Impact of lime sludge waste of Jagiroad paper mill on growth and development of planktons, *Ecology, Environment and Conservation*, Vol11:201-206.
- Zambrano, M., Pichún, C., Alvear, M., Villarroel, M., Velásquez, I., Baeza, J., Vidal, G. (2010). Green liquor dregs effect on kraft mill secondary sludge composting, *Bioresource Technology*, Vol101:1028-1035.

Zanella, B.P., Sá, E.B., Acorinti, N.O., Trannin, I.C.B., Simões, S.J.C. (2014). Durability of mixed mortar lining containing dregs-grits, *American Journal of Environmental Sciences*, Vol10:44-47.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Anexos

Anexo I - Legislação

Tabela I.1_ VLE das águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto)

Tabela I.1_ VLE das águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto)

Parâmetros	VLE
pH	6,0-9,0
Temperatura (°C)	Aumento de 3 °C
CBO ₅ (20°C) (mg O ₂ .l ⁻¹)	40,0
CQO (mg O ₂ .l ⁻¹)	150,0
SST (mg .l ⁻¹)	60,0
Alumínio (mg Al.l ⁻¹)	10,0
Ferro Total (mg Fe.l ⁻¹)	2,0
Manganês Total (mg Mn.l ⁻¹)	2,0
Cheiro	Não detetável na diluição 1:20
Cor	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual livre (mg Cl ₂ .l ⁻¹)	0,5
Cloro residual total (mg Cl ₂ .l ⁻¹)	1,0
Fenóis (mg C ₆ H ₅ OH.l ⁻¹)	0,50
Óleos e gorduras (mg.l ⁻¹)	15,0
Sulfuretos (mg S.l ⁻¹)	1,0
Sulfitos (mg SO ₃ .l ⁻¹)	1,0
Sulfatos (mg SO ₄ .l ⁻¹)	2000,0
Fósforo total (mg P.l ⁻¹)	10,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .l ⁻¹)	10,0
Azoto total (mg N.l ⁻¹)	15,0
Nitratos (mg NO ₃ .l ⁻¹)	50,0
Aldeídos (mg.l ⁻¹)	1,0
Arsénio total (mg As.l ⁻¹)	1,0
Chumbo total (mg Pb.l ⁻¹)	1,0
Cádmio total (mg Cd.l ⁻¹)	0,20
Crómio total (mg Cr.l ⁻¹)	2,0
Crómio hexavalente (mg Cr (VI).l ⁻¹)	0,10
Cobre total (mg Cu.l ⁻¹)	1,0
Níquel total (mg Ni.l ⁻¹)	2,0
Merúrio total (mg Hg.l ⁻¹)	0,05
Cianetos totais (mg CN.l ⁻¹)	0,50
Sulfuretos (mg S.l ⁻¹)	1,0
Óleos minerais (mg.l ⁻¹)	15,0
Detergentes (sulfato de laurel e sódio) (mg.l ⁻¹)	2,0

Anexo II – Vantagens e desvantagens das diversas aplicações referenciadas na revisão literária

Tabela II.1_Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Tabela II.2_Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do apagador “grits”

Tabela II.3_Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de lamas de cal

Tabela II.4_Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de cal

Tabela II.1_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Neutralização de efluentes ácidos (D1)	<ul style="list-style-type: none"> - Menor quantidade de resíduos a depositar em aterro; - Menos custos de transporte de resíduos - Eliminação de alguns elementos não processuais 	<ul style="list-style-type: none"> - Maiores concentrações de metais pesados nas lamas e no efluente 	(Nurmesniemi, H. <i>et al</i> , 2007)
Neutralização de efluentes ácidos (D2)	<ul style="list-style-type: none"> - Menor quantidade de resíduos a depositar em aterro; - Forte efeito de neutralização - Efeito e reação rápida 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento da concentração de nutrientes e metais pesados nas lamas e efluentes - Baixo teor de matéria seca 	(Poykio, R. <i>et al</i> , 2006)
Aperfeiçoamento do processo de compostagem (D3)	<ul style="list-style-type: none"> - Redução da queda do pH - Maiores taxas de decomposição 	<ul style="list-style-type: none"> - Afetação do processo biológico com doses elevadas de Dregs - Baixo rácio C:N 	(Zambrano, M. <i>et al</i> , 2010)
Corretivo de acidez do solo (D4)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do pH dos solos - Fornecimento de macro e micro nutrientes - Presença de carbonatos e hidroxilos aumentam poder de neutralização 	<ul style="list-style-type: none"> - Fonte de metais pesados - Elevada relação Ca:Mg - Perda de catiões por lixiviação devido à presença de sulfatos - Concentração de sódio 	(Almeida, H.C. <i>et al</i> , 2007)
Favorecimento das propriedades químicas de um solo para plantação de Pinus (D5)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do pH do solo - Favorecimento das propriedades químicas - Não prejudicaram as propriedades físicas do solo - Aumento das trocas de Ca e Mg - Redução do alumínio - Não afeta o diâmetro dos pinheiros 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do rácio Ca:Mg - Influência apenas em zonas mais próximas da superfície - Redução do grau de floculação da argila 	(Pétille, P. <i>et al</i> , 2012)

Tabela II.1_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Corretivo da acidez do solo e caracterização da lixiviação (D6)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do pH do solo - Fornecimento de micronutrientes - Fonte de cálcio - Elevada quantidade de carbonatos e hidróxidos - Aumento de K, Ca e Mg - Diminuição do teor em alumínio 	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicação sucessiva provoca desequilíbrio nutricional - Diminuição da matéria orgânica - Contaminação de águas subterrâneas - Incremento de compostos fenólicos - Elevada concentração de sódio - Presença de metais pesados 	(Branco, S.B. <i>et al</i> , 2013)
Substituição de um produto comercial pelo resíduo para aplicação no solo (D7)	<ul style="list-style-type: none"> - Correção da acidez do solo - Existência de magnésio disponível - Sódio não afeta as características físicas do solo - Redução de custos com produtos comerciais - Acentuada presença de carbonato de cálcio equivalente - Aumento da troca catiónica de cálcio - Melhor relação Ca:Mg - Maior disponibilidade de nutrientes - Não existiu um aumento significativo dos metais pesados 	<ul style="list-style-type: none"> - Presença acentuada de níquel - Redução de Mg permutável 	(Cabral, F. <i>et al</i> , 2008)
Crescimento de eucalipto – Mistura de resíduos orgânicos e inorgânicos (D8)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de pH do solo - Saturação de bases no solo - Redução do teor em alumínio - Aumento do teor em K, Ca, Mg e P - Maior fertilidade do solo e aumento da matéria orgânica - Maior disponibilidade de nutrientes - Aumento da capacidade de retenção de água - Aumento da produtividade e volume da madeira 	<ul style="list-style-type: none"> - Efeitos a pouca profundidade - Aumento da concentração excessiva de sódio 	(Bellote, A.F.J. <i>et al</i> , 1998)

Tabela II.1_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Aplicação de dregs no solo (D9)	<ul style="list-style-type: none"> - Pouca lixiviação de Ca, Mg e K - Menor lixiviação de Na com aumento de pH - Menor custo que calcário comercial - Fornecimento de nutrientes essenciais 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada concentração de sódio e sua lixiviação - Dispersão de argila e dos coloides orgânicos - Redução da macroporosidade - Baixa mobilidade vertical dos cátions 	(Almeida, H.C. <i>et al</i> , 2008)
Corretivo de acidez de um solo e produção de trigo (D10)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de pH - Maior solubilidade - Aumento da concentração de Ca e K - Maior solubilidade de carbonato - Maior eficácia que o produto comercial em zonas superficiais - Incremento de nutrientes - Melhora as condições químicas dos solos - Maior produtividade de trigo 	<ul style="list-style-type: none"> - Teor em Mg não é distribuído uniformemente pelas diferentes profundidades - Aumento da concentração de Na, diminui a permeabilidade e altera os atributos físicos do solo como a grau de flocculação - Aumento de pH depende da profundidade - Destabilização dos agregados - Aumento da relação de Ca:Mg 	(Medeiros, J.C. <i>et al</i> , 2009)
Corretivo de acidez do solo e influência nos atributos do solo (D11)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do teor em sódio trocável - Aumento do teor em nutrientes como Ca, K e Mg - Redução do teor em alumínio - Aumento do pH no solo - Maior produtividade de milho - Adição de cátions básicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor troca de Na nas camadas mais profundas - Redução do grau de flocculação da argila - Diminuição da infiltração da água devido ao sódio - Acumulação de massa seca na raiz e parte aérea do milho - Aumento da relação Ca:Mg - Inibição da absorção de Mg e K 	(Albuquerque, J.A. <i>et al</i> , 2011)

Tabela II.1_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Corretivo de acidez do solo (D12)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de pH - Redução do teor de saturação de alumínio - Estabilidade dos agregados inalterada - Aumento de teores de Ca, Mg e K - Aumento da capacidade de troca catiónica 	<ul style="list-style-type: none"> - Redução do grau de flocculação da argila e da infiltração de água - Aumento da concentração de sódio - Maior dispersão de argila - Redução da estabilidade de agregados 	(Albuquerque, J.A. <i>et al</i> , 2002)
Substituição de calcário comercial para aplicação no solo (D13)	<ul style="list-style-type: none"> - Valor de neutralização e reatividade - Fornecimento de nutrientes - Baixa concentração de metais pesados 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevadas concentrações de Na e S - Elevada concentração de cobalto e níquel 	(Manskinen, K. <i>et al</i> , 2010)
Aplicação no solo sob a forma granular (D14)	<ul style="list-style-type: none"> - Facilidade de manuseamento e transporte - Controlo da qualidade do produto - Eliminação de metais pesados - Manutenção dos nutrientes no resíduo - Controlo da taxa de lixiviação 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumos elevados de energia - Custos económicos de transformação do resíduo - Menor aumento de pH no solo - Atmosfera controlada 	(Mahmoudkhani, M. <i>et al</i> , 2004)
Substituição de areia por uma mistura de dregs-grits (D15)	<ul style="list-style-type: none"> - Perda de massa semelhante à argamassa com areia - Durabilidade semelhante à argamassa com areia - Degradabilidade térmica, termogravimétrica e radiação ultravioleta semelhante à argamassa com areia 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor durabilidade em ambientes salinos 	(Zanella, B.E. <i>et al</i> , 2014)
Produção de tijolos comparativamente ao uso único de argila (D16)	<ul style="list-style-type: none"> - Maior resistência mecânica - Maior tensão de rutura - Menor absorção de água 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior perda ao fogo - Maior retração linear - Menor densidade aparente 	(Izidio, L.L. <i>et al</i> , 2013)

Tabela II.1_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do licor verde “dregs”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Betuminosa mista para pavimentos (D17)	<ul style="list-style-type: none"> - Metais com valores inferiores aos da legislação - Obteve-se a estabilidade de Marshall - Parâmetro de sólidos suspensos voláteis com qualidade para agregação 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto teor de humidade - Alto teor em sais solúveis - Elevada percentagem de porosidade - Maior poder de absorção - Sensibilidade à água - Alto teor de material fino - Apresenta plasticidade e alteração volumétrica - Inaceitável valor de azul-de-metileno 	(Modolo, R. <i>et al</i> , 2010)
Produção de clínquer (D18)	<ul style="list-style-type: none"> - Composição e tamanho das partículas - Cumprimento dos limites das emissões 	<ul style="list-style-type: none"> - Humidade e transporte - Emissão de dióxido de enxofre - Elevação de AOX, TOC e cloretos no lixiviado do clínquer 	(Castro, F. <i>et al</i> , 2009)
Produção de clínquer para cimento (D19)	<ul style="list-style-type: none"> - Menor deposição em aterro 	<ul style="list-style-type: none"> - Matéria-prima a melhor preço para a cimenteira 	(www.mondigroup.com, 2014)
Incorporação em agregados leves de argila (D20)	<ul style="list-style-type: none"> - Inexistência de contaminação - Menor quantidade de matéria-prima - Dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de magnésio e óxido de potássio são também compostos da argila 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior perda por ignição 	(Vilarinho, C. <i>et al</i> , 2009)
Construção de coberturas secas nas minas para evitar drenagem ácida das rochas (D21)	<ul style="list-style-type: none"> - Condutividade hidráulica baixa, boa capacidade de retenção de água e um pequeno tamanho de partícula - Agente alcalinizante 	<ul style="list-style-type: none"> - Material pegajoso e de resistência ao cisalhamento - Alto teor de zinco e de enxofre - Perda da camada em climas com elevada precipitação 	(Mäkitalo, M. <i>et al</i> , 2014)

Tabela II.2 Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do apagador “grits”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Substituição de um produto comercial pelo resíduo para aplicação no solo (G1)	<ul style="list-style-type: none"> - Correção da acidez do solo - Existência de magnésio disponível - Sódio não afeta as características físicas do solo - Redução de custos com produtos comerciais - Acentuada presença de carbonato de cálcio equivalente - Aumento da troca catiónica de cálcio - Maior disponibilidade de nutrientes - Não existiu um aumento significativo dos metais pesados 	<ul style="list-style-type: none"> - Presença acentuada de níquel - Redução de Mg permutável - Aumento da relação Ca:Mg 	(Cabral, F. <i>et al</i> , 2008)
Crescimento de diversos tipos de plantas (G2)	<ul style="list-style-type: none"> - Não prejudica o crescimento normal das plantas - Não existe aumento significativo de metais pesados nas espécies aplicadas 	<ul style="list-style-type: none"> - Variação de crescimento entre espécies - Aplicação apenas de uma determinada quantidade - Quantidades diferenciadas para as diferentes espécies 	(Jordan, M. e Rodriguez, E., 2004)
Crescimento de eucalipto (G3)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de pH do solo - Saturação de bases no solo - Redução do teor em alumínio - Aumento do teor em K, Ca, Mg e P - Maior fertilidade do solo e aumento da matéria orgânica - Maior disponibilidade de nutrientes - Aumento da capacidade de retenção de água - Aumento da produtividade e volume da madeira 	<ul style="list-style-type: none"> - Efeitos a pouca profundidade - Aumento da concentração excessiva de sódio 	(Bellote, A.F.J. <i>et al</i> , 1998)
Substituição de areia por uma mistura de dregs-grits (G4)	<ul style="list-style-type: none"> - Perda de massa semelhante à argamassa com areia - Durabilidade semelhante à argamassa com areia - Degradabilidade térmica, termogravimétrica e radiação ultravioleta semelhante à argamassa com areia 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor durabilidade em ambientes salinos 	(Zanella, B.E. <i>et al</i> , 2014)

Tabela II.2_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do apagador “grits”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Aplicação de grits nas estradas florestais melhorando a resistência e expansão (G5)	<ul style="list-style-type: none"> - Introdução de maior resistência mecânica e de expansão - Forte campo de aplicação e área de deposição em Portugal 	<ul style="list-style-type: none"> - Tempo de cura não favorece a resistência mecânica e a expansão - Ação do sódio na dispersão das partículas de argila - Depende do tipo de solo 	(Pereira, R.S. <i>et al</i> , 2006)
Aplicação de grits nas estradas florestais com tratamento térmico do resíduo grits (G6)	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamento térmico favorece a resistência mecânica - Maior reatividade para a estabilização - Período de cura favorece características mecânicas desde que os grits sejam tratados termicamente 	<ul style="list-style-type: none"> - Gasto de energia no tratamento térmico - Investimento em infraestruturas para o tratamento térmico - Depende do tipo de solo - Não pode exceder os 900 °C 	(Machado, C.C. <i>et al</i> , 2007)
Aplicação de grits num latossolo florestal com tratamento térmico do resíduo grits (G7)	<ul style="list-style-type: none"> - Decréscimo do teor em humidade - Acréscimo de massa específica seca - Tratamento térmico favorece a resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - Períodos de cura 	(Machado, C.C. <i>et al</i> , 2003)
Produção de tijolos solo-cimento (G8)	<ul style="list-style-type: none"> - Alto teor de cálcio - Confere maior resistência mecânica - Bons resultados de granulometria - Redução do limite de liquidez 	<ul style="list-style-type: none"> - Incorporação até 50% - Perda de plasticidade - Grits é um material não plástico - Redução do peso específico de matéria seca - Dificuldade na moldagem dos tijolos 	(Miranda, L.A., 2011)
Produção de blocos prensados de solo-cimento (G9)	<ul style="list-style-type: none"> - Características de granulometria - Sem alterações no limite de plasticidade - Resistência à compressão e absorção de água 	<ul style="list-style-type: none"> - Redução do limite de liquidez - Redução do índice de plasticidade - Elevada contribuição arenosa - Elevados teores de metais para a potabilidade da água - Incorporação até 50% 	(Pinheiro, M.L. <i>et al</i> , 2013)

Tabela II.2_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos do apagador “grits”

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Produção de elementos de concreto para pavimentos (G10)	<ul style="list-style-type: none"> - Substituição até 50% de areia e cimento - Granulometria dentro dos parâmetros - Resistência que cumpre os parâmetros estabelecidos 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor resistência - Depende da quantidade de grits introduzida 	(Magalhães, A.J. e Alves, E.C., 2013)
Betuminosa mista para pavimentos (G11)	<ul style="list-style-type: none"> - Constituído essencialmente por carbonato de cálcio - Parâmetro de sólidos suspensos voláteis com qualidade para agregação - Metais abaixo da legislação - Resultados de granulometria e equivalente de areia semelhante à brita - Aceitável valor de azul de metileno - Boa estabilidade de Marshall 	<ul style="list-style-type: none"> - Grits é um material não plástico 	(Modolo, R. <i>et al</i> , 2010)
Produção de clínquer (G12)	<ul style="list-style-type: none"> - Composição e tamanho das partículas - Cumprimento dos limites das emissões 	<ul style="list-style-type: none"> - Humidade e transporte 	(Castro, F. <i>et al</i> , 2009)
Incorporação em agregados leves de argila (G13)	<ul style="list-style-type: none"> - Inexistência de contaminação - Menor quantidade de matéria-prima - Dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de magnésio e óxido de potássio são também compostos da argila 	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonato de cálcio fragiliza a estrutura 	(Vilarinho, C. <i>et al</i> , 2009)

Tabela II.3_Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de lamas de cal

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Enriquecimento do solo (L1)	- Menor quantidade de resíduos depositados em aterro	- Riscos de contaminação dos solos	(Nurmesniemi, H. <i>et al</i> ,2007)
Aplicação no solo para Cultivo de soja (L2)	- Correção da acidez do solo - Deslocamento de cálcio - Aumento da saturação por bases - Redução de alumínio - Melhoria dos atributos químicos do solo - Aumento da produtividade de soja	- Presença de metais pesados - Correção da acidez apenas em zonas pouco profundas	(Corrêa, J.C. <i>et al</i> , 2009)
Aplicação no solo para produção de eucaliptos (L3)	- Fertilização de solos - Intercâmbio de matéria-prima - Minimização de custos pela aplicação de produtos comerciais - Ativação da matéria orgânica - Maior disponibilidade de nutrientes - Promoção de acréscimos volumétricos	- Aplicação de dosagem correta - Elevação da concentração excessiva de cálcio	(Stappe, J.L. e Balloni, E.A., 1988)
Favorecimento das propriedades químicas de um solo para plantação de Pinus (L4)	- Aumento do pH do solo - Favorecimento das propriedades químicas - Não prejudicaram as propriedades físicas do solo - Aumento das trocas de Ca e Mg - Não afeta o diâmetro dos pinheiros - Redução do alumínio	- Aumento do rácio Ca:Mg - Diminuição do grau de flocculação da argila - Influência em zonas mais profundas	(Pétille, P. <i>et al</i> , 2012)
Crescimento de eucalipto (L5)	- Aumento de pH do solo - Saturação de bases no solo - Redução do teor em alumínio - Aumento do teor em K, Ca, Mg e P - Maior fertilidade do solo e aumento da matéria orgânica - Maior disponibilidade de nutrientes - Aumento da capacidade de retenção de água - Aumento da produtividade e volume da madeira	- Efeitos a pouca profundidade - Aumento da concentração excessiva de sódio	(Bellote, A.F.J. <i>et al</i> , 1998)

Tabela II.3_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de lamas de cal

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Produção e crescimento de arroz (L6)	<ul style="list-style-type: none"> - Crescimento e produção até 30% - Alteração do pH - Contribuição de Na, K, P, Ca e Mg 	<ul style="list-style-type: none"> - Decréscimo a partir de 30% - Alteração do solo após colheita - Presença de metais pesados 	(Medhi, U.J. <i>et al</i> , 2005)
Fornecimento de cálcio para eucalyptus (L7)	<ul style="list-style-type: none"> - Redução de alumínio - Aumento de pH - Aumento de Ca 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do teor em Na - Não incrementação de Mg 	(Simonete, M.A. <i>et al</i> , 2013)
Aplicação no solo sob a forma granular (L8)	<ul style="list-style-type: none"> - Facilidade de manuseamento e transporte - Controlo da qualidade do produto - Eliminação de metais pesados - Manutenção dos nutrientes no resíduo - Controlo da taxa de lixiviação 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumos elevados de energia - Custos económicos de transformação do resíduo - Menor aumento de pH no solo - Atmosfera controlada 	(Mahmoudkhani, M. <i>et al</i> , 2004)
Estabilização de estradas florestais (L9)	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento dos limites de liquidez e plasticidade do solo - Aumento do coeficiente de deslizamento - Adaptabilidade a cargas e condições florestais 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada humidade do resíduo - Dependente do tipo de solo 	(Eroglu, H. <i>et al</i> , 2006)
Produção de tijolos (L10)	<ul style="list-style-type: none"> - Maior resistência mecânica - Maior tensão de rutura - Menor absorção de água 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior perda ao fogo - Maior retração linear - Menor densidade aparente 	(Izidio, L.L. <i>et al</i> , 2013)
Aplicação em argamassas de cimento (L11)	<ul style="list-style-type: none"> - Alto teor de carbonato de cálcio - Normal viscosidade plástica - Elevado grau de tensão - Maior resistência à compressão 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado teor em humidade - Densidade mais baixa - Concentração de cloretos acelera processo - Menor tamanho de partículas - Quantidade reduzida 	(Modolo, R.C.E. <i>et al</i> , 2014)

Tabela II.3_Continuação_ Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de lamas de cal

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Aplicação em argamassas de cimento (L12)	<ul style="list-style-type: none"> - Alto teor de carbonato de cálcio - Melhor coesão entre as partículas 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor tamanho de partículas - Elevado teor em humidade - Menos fluidez - Maior remoção de água - Redução da viscosidade plástica - Afetação da reologia 	(Modolo, R. <i>et al</i> , 2011)
Estabilização de cimento (L13)	<ul style="list-style-type: none"> - Resistência manteve-se ao longo do tempo - Quantidade ideal elimina todas as desvantagens 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor resistência à compressão - Menor finura de Blain - Menor solidez de Le Canteller - Menor densidade específica - Maior teor de água 	(Eroglu, H. <i>et al</i> , 2007)
Produção de cimento, argamassa, telhas (L14)	<ul style="list-style-type: none"> - Maior resistência à compressão e flexão - Melhor acabamento da argamassa - Melhor compactação e coesividade - Substituto de areia - Bons níveis de retenção de água 	<ul style="list-style-type: none"> - Tempo de ajuste inicial no cimento de alvenaria - Calcinação das lamas e sua hidratação 	(Singh, M. e Garg, M., 2008)
Cultura de peixe (L15)	<ul style="list-style-type: none"> - Neutralização das águas - Gama desejável de CO₂ livre - Gama de cloretos desejável - Inexistência de toxicidade para os peixes - Gama de oxigénio dissolvido ótima - Crescimento de plancton 	<ul style="list-style-type: none"> - Alguns valores elevados de cloretos - Alcalinidade total que apresenta alguns valores elevados - Dosagem acertada 	(Deka, S. e Yasmin, S., 2005)
Crescimento e desenvolvimento de plâncton (L16)	<ul style="list-style-type: none"> - Não existem substâncias tóxicas - Aumento do pH, dureza e crescimento de plâncton - Quantidade adicionada entre 2 e 5% 	<ul style="list-style-type: none"> - Percentagem inferior a 5% - Aumento de cloretos e alcalinidade total para uma dose superior 	(Yasmin, S. <i>et al</i> , 2005)

Tabela II.4 Revisão da literatura sobre a aplicabilidade dos resíduos de cal

Aplicações	Vantagens	Desvantagens	Referência
Fabrico de elementos de vedação (C1)	<ul style="list-style-type: none"> - Evita processo de queima - Menores impactes ambientais - Menos microfissuras - Menores quantidades de minérios extraídos - Menores quantidades de resíduos depositados em aterro - Capacidade de ligação e de trabalho com produtos inorgânicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilização de resíduo de cal até 10% - Maiores quantidades de cal no produto afetam a resistência e a compressão 	(Ferreira, A.M.C. <i>et al</i> , 2010)
Produção de cimento, argamassa, telhas, azulejos (C2)	<ul style="list-style-type: none"> - Resistência à compressão e flexão - Multi-aplicabilidade de cal em produtos para a construção - Melhora acabamento da argamassa - Utilização de quantidades substanciais 	<ul style="list-style-type: none"> - Hidratação das lamas de cal - Tempo de ajuste inicial do cimento de argamassa 	(Singh, M. e Garg, M., 2008)
Tratamento de efluentes (C3)	<ul style="list-style-type: none"> - Precipita metais tóxicos - Remove nutrientes - Elimina agentes patogénicos - Reduz CBO - Elimina odores - Remove a matéria orgânica 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do teor de sólidos - Aumento da temperatura - Maior teor em fósforo 	(Andreadakis)

Anexo III – Resultados dos resíduos apresentados pelos autores segundo a revisão literária

Tabela III.1_Resultados de dregs segundo a revisão literária

Tabela III.2_Resultados de análises de compostos de dregs segundo a revisão literária

Tabela III.3_Resultados de análises de elementos de dregs segundo a revisão literária

Tabela III.4_Resultados de grits segundo a revisão literária

Tabela III.5_Resultados de análises de compostos de grits segundo a revisão literária

Tabela III.6_Resultados de análises de elementos de grits segundo a revisão literária

Tabela III.7_Resultados de lamas de cal segundo a revisão literária

Tabela III.8_Resultados de análises de compostos de lamas de cal segundo a revisão literária

Tabela III.9_Resultados de análises de elementos de lamas de cal segundo a revisão literária

Tabela III.1_Resultados de dregs segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência															
	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D17	D18	D21 Lix.	D21
pH (H ₂ O)	10,7	10,0	10,7	10,7	12,0	12,2	10,7	10,7	10,7	9,8	11,7	-	12,7	-	-	10,0-11,0
CE(mS.cm ⁻¹)	16,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,7	-	-	-	-	-
Humidade (105°C) (%)	45,6	-	-	22,0	50,0	-	-	-	-	-	19,2	3,2	49,4	78,0	46,0	48,5-64,4
Densidade (g.cm ⁻³)	-	-	-	-	1,149	-	-	-	-	-	-	-	2,670	-	-	2,47-2,60
PI (550°C) (%)	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,5	27,4	-	-	-	-
PI (1000°C) (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,0-43,1
VN (% CaCO ₃)	98,9	-	80,3	80,0	-	-	80,0	-	80,0	-	85,4	-	-	-	-	-
VR (% CaCO ₃)	98,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81,6	-	-	-	-	-
STF 525 °C (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83,2	-	-	-
STV 525 °C (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,8	-	-	-
COT (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,5	-	-	-	-	-
AE (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	-	-	-
AM (g/100g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,14	-	-	-
LL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56	-	-	-
LP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38	-	-	-
IP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	-	-	-
CCE (%)	-	-	-	-	-	80,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PNRT (%)	-	-	-	-	-	-	-	80,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenóis (mg.l ⁻¹)	-	-	-	-	2,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AOX (mg.l ⁻¹)	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela III.2 Resultados de análises de compostos de dregs segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência															
	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D17	D18	D21 Lix.	D21
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,2	-	11,0	-	-
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	221,0	-	-
CaO (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	123,0	-	123,8	-	305,0-443,0
CO ₃ ²⁻ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,7	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	39,0	-	-
K ₂ O (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,7	-	25,0	-	-
MgO (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	191	-	64,0	-	-
MnO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51,1	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃ H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	164,0	-	-
Na ₂ O(g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	118,0	-	82,0	-	-
P ₂ O ₅ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	2,3	-	-
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,1	3,2	1,5	-	-
SO ₄ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,0	-	-
TiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-

D2 – Poykio, R. *et al*, 2006; D3 - Zambrano, M. *et al*, 2010; D4 – Almeida, H.C. *et al*, 2007; D5 – Pértile, P. *et al*, 2012; D6 – Branco, S.B, *et al*, 2013; D7 – Cabral, F. *et al*, 2008; D9 – Almeida, H.C. *et al*, 2008; D10 – Medeiros, J.C. *et al*, 2009; D11 – Albuquerque, J.A. *et al*, 2011; D12 – Albuquerque, J.A. *et al*, 2002; D13 - Manskinen, K. *et al*, 2010; D14 - Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004; D17 - Modolo, R. *et al*, 2010; D18 – Castro, F. *et al*, 2009; D21 – Mäkitalo, M. *et al*, 2014

Tabela III.3 Resultados de análises de elementos de dregs segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência															
	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D17	D18	D21 Lix.	D21
Al (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	0	820	7517	4100	5823	0,34	2710-9855
As (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<3,0	12,2	-	-	0,002	0,25-0,45
Ba (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	910,0	737,0	-	<200,0	-	-
Be (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1,0	-	-	-	-	-
Ca (g.kg ⁻¹)	84,5	270,0	354,1	300,0	230,0	249,5	354,0	321,0	354,0	102,60	-	87,9	119,0	88,5	0,029	218-317
Cd (mg.kg ⁻¹)	<10,0	-	6,0	-	0,5	5,2	-	-	6,0	-	3,8	39,0	1,5	-	0,0003	3,62-8,47
Cl (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0	6,0	-	-
Co (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	22,1	-	-	-	-	8,0	12,6	7,0	-	0,0006	3,19-5,70
Cr (mg.kg ⁻¹)	300,0	-	-	-	1800,0	56,0	-	-	-	-	14,0	332,0	102,0	300,0	0,44	76,05-126,50
Cu (mg.kg ⁻¹)	110,0	-	54,0	-	123,0	80,9	-	-	54,0	-	61,0	266,0	175,0	1100,0	0,045	105-213
F (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<20,0	-	-	-	-	-
Fe (g.kg ⁻¹)	4,5	-	3,0	-	-	4,10	-	-	3,0	-	0,6	6,99	4,3	27,3	0,00023	3,18-8,46
Hg (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,04	0,08	0,3	-	0,22	<0,04 - 0,04
K (g.kg ⁻¹)	1,7	7,6	1,2	-	6,4	3,10	-	-	1,2	3,91	-	14,7	7,7	20,8	1,43	1,98-3,47
Mg (g.kg ⁻¹)	29,2	14,0	-	10,0	13,0	35,4	9,2	31	9,2	14,59	-	115,0	25,0	38,6	0,0083	38,05-72,85
Mn (g.kg ⁻¹)	10,3	-	4,8	-	-	4,72	-	-	4,8	-	4,15	32,3	5,1	26,0	0,00097	8,39-17,4
Mo (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1,0	-	-	-	-	-
N (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	100,0	70,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na (g.kg ⁻¹)	26,1	-	10,2	34,0	67,0	70,8	10,2	12	10,2	39,31	-	87,6	154,0	60,8	-	-
Ni (mg.kg ⁻¹)	200,0	-	-	-	-	189,0	-	-	-	-	14,0	-	157,0	1100,0	7,0	30,45-55,15
P (mg.kg ⁻¹)	10,0	3700,0	-	-	-	1600,0	-	-	-	-	-	261,9	-	1004,0	3,1	916,5-4015
Pb (mg.kg ⁻¹)	-	-	63,0	-	<2,0	47,0	-	-	63,0	-	13,0	60,0	21,0	<200,0	1,89	2,42-6,01
Rb (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300,0	-	-
S (g.kg ⁻¹)	10,6	-	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	0,051	-	42,7	0,008	8,33-18,65
Sb (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<4,0	-	-	-	-	-
Se (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<4,0	-	-	-	-	-
Si (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	270,0	22014,0	1495,7	701,0	3,0	4990-12350
Sr (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	470,0	-	600,0	-	-
V (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<50,0	-	-	<200,0	-	-
Zn (mg.kg ⁻¹)	1200,0	-	240,0	-	256,0	160,0	-	-	240,0	-	1320,0	-	246,0	4700,0	0,088	732,5-1820,0
Zr (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<200,0	-	-

Tabela III.4_Resultados de grits segundo a revisão literária

Parâmetros	G1	G6	G7	G9	G10	G11	G12
pH (H ₂ O)	12,6	-	-	-	-	13,1	-
CE (mS.cm ⁻¹)	-	-	-	-	-	20,8	-
Humidade (%)	-	-	-	-	-	15,7	16,0
STF 525 °C (%)	-	-	-	-	-	97,6	-
STV 525 °C (%)	-	-	-	-	-	2,4	-
CCE (%)	85,0	-	-	-	-	-	-
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	4,0	5,5
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	601,0	-
AOX (mg.L ⁻¹)	0	-	-	-	-	-	-
Finura	-	-	-	-	3,351	-	-
Massa específica (g.cm ⁻³)	-	-	-	2,76	2,585	2,73	-

Tabela III.5_Resultados de análises de compostos de grits segundo a revisão literária

Parâmetros	G1	G6	G7	G9	G10	G11	G12
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	0,8
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	921,0
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	2,9
K ₂ O (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	0,6
MgO (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	3,6
Na ₂ CO ₃ H ₂ O	-	-	-	-	-	-	15,0
P ₂ O ₅ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	23,0
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	790,0	-	-	2,0	0,6
TiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	0,5

Tabela III.6 Resultados de análises de elementos de grits segundo a revisão literária

Parâmetros	G1	G6	G7	G9*	G10	G11	G12
Al (g.kg ⁻¹)	1,70	0,9	ND	-	-	0,4	0,42
As (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-
Ba (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	400,0
Ca (g.kg ⁻¹)	417,2	535,0	200,0	26,15	-	380,1	368,9
Cd (mg.kg ⁻¹)	4,8	-	ND	11,0	-	4,8	-
Cl (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	1,0	<0,2
Co (mg.kg ⁻¹)	21,0	-	-	-	-	21,0	-
Cr (mg.kg ⁻¹)	12,0	-	ND	-	-	11,0	<200,0
Cu (mg.kg ⁻¹)	5,0	-	ND	0,54	-	6,4	<200,0
Fe (g.kg ⁻¹)	2,20	-	0,43	0,64	-	2,7	2,02
Hg (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,1	-
K (g.kg ⁻¹)	0,80	1,2	-	-	-	0,9	0,49
Mg (g.kg ⁻¹)	3,60	6,0	ND	0,087	-	2,0	2,17
Mn (mg.kg ⁻¹)	150,0	-	ND	69,0	-	100,0	<200,0
N (g.kg ⁻¹)	0,05	-	-	-	-	-	-
Na (g.kg ⁻¹)	10,4	7,0	-	671,0	-	16,1	5,56
Ni (mg.kg ⁻¹)	25,0	-	10,0	14,0	-	14,0	<200,0
P (g.kg ⁻¹)	1,70	2,6	-	-	-	-	10,04
Pb (mg.kg ⁻¹)	34,0	-	ND	70,0	-	36,0	200,0
Rb (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	<0,2
S (g.kg ⁻¹)	-	1,8	-	-	-	-	1,8
Se (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-
Sr (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	0,5
V (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	<0,2
Zn (mg.kg ⁻¹)	15,0	-	50,0	118,0	-	14,0	200,0
Zr (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	<0,2

“-“ - Não realizado; ND – Menor que limite de detecção; Grits 1 – Cabral, F. *et al*, 2008; Grits 6 – Machado, C.C. *et al*, 2007; Grits 7 – Machado, C.C. *et al*, 2003; Grits 9 – Pinheiro, M.L. *et al*, 2013; Grits 10 – Magalhães, A.J. e Alves, E.C., 2013; Grits 11 – Modolo, R. *et al*, 2010; Grits 12 – Castro, F. *et al*, 2009. “G9*” resíduo sujeito a digestão atômica

Tabela III.7 Resultados de lamaz de cal segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência										
	L2	L3	L6	L8	L9	L11	L12	L13	L14	L15	L16
pH (CaCl ₂)	-	8,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH (H ₂ O)	-	-	10,35	-	-	-	-	10,50	-	10,93	10,98
CE (mS.cm ⁻¹)	-	-	0,0003	-	-	-	-	-	-	2,86	2,86
Humidade (%)	19	30,61	-	0,6	28,00	34	-	28,00	-	-	-
CRA (%)	-	-	70,4	-	-	-	-	-	-	70,43	70,43
CO (g.kg ⁻¹)	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	0,12	0,12
MO (g.kg ⁻¹)	-	24,1	-	-	-	-	-	-	6,0	-	-
PI (%)	-	-	-	41,6	47,00	43,7	43,7	47,00	44,50	-	-
RM	-	66,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VN (% CaCO ₃)	99,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PNRT (% CaCO ₃)	98,98	72,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RE (% CaCO ₃)	99,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,5	-	0,2	-	-	-
Sulfitos (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	9,8	-	-
Finura Blaine (cm ² .g ⁻¹)	-	-	-	-	4664	4700	-	4664	-	-	-
Densidade (g.cm ⁻³)	-	-	-	-	2,43	2,83	-	2,43	-	-	-
Área específica (m ² .g ⁻¹)	-	-	-	-	-	5,17	-	-	-	-	-
Finura (90/200 µm) (%)	-	-	-	-	40/80	-	-	39,8/80,6	-	-	-

Tabela III.8 Resultados de análises de compostos de lamas de cal segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência										
	L2	L3	L6	L8	L9	L11	L12	L13	L14	L15	L16
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	0,67	1,0	2,0	2,0	1,0	-	-	-
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	656,2	-	-	-	-	-	875,0	665,0	665,0
CaO (g.kg ⁻¹)	-	-	18,0	541,0	400,9	518,0	518,0	400,9	505,0	-	-
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	1,54	-	0,3	0,3	0,7	-	-	-
K ₂ O (g.kg ⁻¹)	1,0	0,6	-	0,6	-	1,0	0,6	1,9	-	-	-
MgO (g.kg ⁻¹)	-	-	-	8,61	1,5	4,8	4,8	1,5	6,4	-	-
MnO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O (g.kg ⁻¹)	-	-	-	9,12	30,1	19,0	18,5	30,1	0,3	-	-
P ₂ O ₅ (g.kg ⁻¹)	2,0	2,2	-	9,65	-	9,0	-	-	20,1	**7,8E ⁻⁵	**7,8E ⁻⁵
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	-	-	137,0	3,41	91,9	2,9	2,9	91,9	15,0	-	-

**Elementos disponíveis

Tabela III.9 Resultados de análises de elementos de lamas de cal segundo a revisão literária

Parâmetros	Referência										
	L2	L3	L6 (mg.l ⁻¹)	L8	L9	L11	L12	L13	L14	L15	L16
As (mg.kg ⁻¹)	0,0144	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Ba (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	347,0	-	-	-	-	-	-	-
Ca (g.kg ⁻¹)	370,0	233,1	7433	386,71	-	-	-	-	-	**0,494	-
Cd (g.kg ⁻¹)	-	-	-	0,0009	-	-	-	-	-	-	-
Cl (g.kg ⁻¹)	-	-	5,9	-	-	0,8	-	-	-	0,56	0,56
Co (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	3,2	-	-	-	-	-	-	-
Cr (mg.kg ⁻¹)	0,0927	-	-	17,0	-	-	-	-	-	-	-
Cu (mg.kg ⁻¹)	-	-	0,064	0,7	-	-	-	-	-	0,064	0,064
F (g.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-
Hg (mg.kg ⁻¹)	-	-	-	<0,04	-	-	-	-	-	ND	-
K (mg.kg ⁻¹)	830,2	498,1	161	498,1	-	830,2	498,1	1577,4	-	**3,7	-
Mg (g.kg ⁻¹)	6,0	5,5	400	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn (mg.kg ⁻¹)	-	-	1,64	-	-	-	-	-	-	1,375	1,695
N (g.kg ⁻¹)	4,0	0,6	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Na (g.kg ⁻¹)	-	10,7	211	-	-	-	-	-	-	**0,030	-
Ni (mg.kg ⁻¹)	1,2	-	0,068	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb (mg.kg ⁻¹)	2,6	-	0,162	6,8	-	-	-	-	-	0,514	0,514
S (g.kg ⁻¹)	-	0,9	-	<0,008	-	-	-	-	-	-	-
Sr (g.kg ⁻¹)	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-
Zn (mg.kg ⁻¹)	-	-	0,463	-	-	-	-	-	-	0,38	0,38

L2 – Corrêa, J.C. *et al*, 2009; L3 – Stappe, J.L. e Balloni, E.A., 1988; L6 – Medhi, U.J. *et al*, 2005; L8 - Mahmoudkhani, M. *et al*, 2004; L9 - (Eroglu, H. *et al*, 2006); L11 - Modolo, R.C.E. *et al*, 2014; L12- Modolo, R. *et al*, 2011; L13 – Eroglu, H. *et al*, 2007; L14 – Singh, M. e Garg, M., 2008; L15 – Deka, S. e Yasmin, S., 2006; L16 – Yasmin, S. *et al*, 2005. **Elementos disponíveis. ND – Não detetável

Anexo IV - Resultados dos resíduos industriais e eluatos da Empresa

Tabela IV.1_Resultados dos resíduos industriais do licor verde (dregs) da Empresa

Tabela IV.2_Resultados dos eluatos dos resíduos licor verde (dregs) da Empresa

Tabela IV.3_Resultados dos resíduos industriais do apagador (grits) da Empresa

Tabela IV.4_Resultados dos eluatos dos resíduos do apagador (grits) da Empresa

Tabela IV.5_Resultados dos resíduos industriais das lamas de cal da Empresa

Tabela IV.6_Resultados dos eluatos dos resíduos das lamas de cal da Empresa

Tabela IV.7_Resultados dos resíduos industriais de cal da Empresa

Tabela IV.8_Resultados dos eluatos dos resíduos de cal da Empresa

Tabela IV.1 Resultados dos resíduos industriais do licor verde (dregs) da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2012	2013	2015
Capacidade de retenção de água (%)	-	-	-	-	<2,0
Carbonato de cálcio equivalente (% CaCO ₃)	-	-	-	-	91,30
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	339,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	-	-	-	-	6,60
Condutibilidade elétrica (mS.cm ⁻¹ (20°C))	-	-	2,432	-	-
Humidade a 105 °C (%)	47,40	-	23,10	-	35,30
Massa específica (g.cm ⁻³)	-	-	-	-	1,127
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	-	-	17,0	-	25,0
Perda por ignição a 550 °C (%)	-	-	-	-	37,30
Perda por ignição a 1000 °C (%)	-	-	-	-	61,50
pH	-	-	11,7 a 17 °C	-	-
Poder relativo de neutralização (%)	-	-	-	-	62,0
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	<8,20
Teor em sólidos (g.kg ⁻¹)	-	-	769,0	-	-
Valor de reatividade (%)	-	-	-	-	67,90
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	-	-	-	-	91,30
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,60
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	2,90
Arsénio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	-	-	-	-
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	-	-	10,51	-	<1,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-	-
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	-	-	372,0	-	320,0
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	-	-	520,0	-	448,0
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	929,0	-	799,0
Carbono (g C.kg ⁻¹)	-	-	95,8	-	-
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	-	-	-	-

Tabela IV.1_Continuação_ Resultados dos resíduos industriais do licor verde (dregs) da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2012	2013	2015
Cloreto (g Cl.kg ⁻¹)	-	0,33	-	-	1,10
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	-	-	-	-	<0,001
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-	-
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	-	-	-	-
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	-	3,84	<0,10	3,66	12,30
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	9,58	<0,25	9,14	30,70
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,10
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,50
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	-	-	3,90	-	2,40
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	-	-	8,90	-	5,40
Hidrogênio (g H.kg ⁻¹)	-	-	9,60	-	-
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	-	-	6,50	-	17,0
Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	-	-	10,80	-	29,0
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	22,54	-	58,95
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,80
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-	-
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	-	-	-	-
Oxigênio (g O.kg ⁻¹)	-	-	157,70	-	-
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	0,60	<0,25	1,10	1,80
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	0,70	<0,30	1,30	2,20
Silício (g Si.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,33
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,70
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	17,50	12,80	24,60	56,80
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	-	23,59	17,25	33,15	76,55
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	40,30	29,50	56,70	131,0
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	<0,17
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-	-

Tabela IV.2 Resultados dos eluatos dos resíduos licor verde (dregs) da Empresa

Parâmetros	2009	2009	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
AOX (mg Cl.kg ⁻¹)	-	0,70	-	-	-	-	-	-	19,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	44,0	-	-	-	-	-	-	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	104,0	-	39,0	95,0	-	77,0	92,0	85,0	8,60
Condutibilidade elétrica (mS.cm ⁻¹ (20°C))	-	27	-	-	-	-	-	-	17,20
Fenóis (índice fenólico) (mg C ₆ H ₅ OH.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	0,39
pH	11,4 a 20,0 °C	11,4 a 24,0 °C	11,6 a 20,0 °C	11,5 a 18,0 °C	-	11,2 a 14,0 °C	11,6 a 19,0 °C	10,8 a 24,0 °C	11,1 a 20,0 °C
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	168,60	-	35,80	28,0	-	33,6	53,6	23,6	129,0
Sulfato (g SO ₄ .kg ⁻¹)	0,64	0,72	2,28	<0,40	-	0,61	0,83	0,46	1,90
Antimônio (mg Sb.kg ⁻¹)	<0,05	-	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	0,02
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	-	<0,1	<0,10	<0,10	0,04
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	<1,20	-	<5,0	<5,0	-	<5,0	<5,0	<5,0	0,01
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,013	<0,013	-	<0,013	<0,013	<0,013	<0,01
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,02
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	534,0	60,0	<400,0	<400,0	-	<400,0	<400,0	1110,0	1100,0
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	0,05
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,50	<0,50	<0,20	<0,20	-	<0,20	<0,20	<0,20	0,08
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	-	-	-	-	3,91	-	-	-	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	9,76	-	-	-	-
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	3,80	4,30	<2,50	<2,50	-	<2,50	<2,50	<2,50	<2,0
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	0,01	0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	0,50	-	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	1,20
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	0,01
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,59	0,92	0,34	-

Tabela IV.2_Continuação_ Resultados dos eluatos dos resíduos licor verde (dregs) da Empresa

Parâmetros	2009	2009	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,71	1,11	0,41	-
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	<0,10	-	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	0,04
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	-	-	-	17,05	-	-	-	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	39,28	-	-	-	-
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,10

Tabela IV.3_ Resultados dos resíduos industriais do apagador (grits) da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2013	2015
Capacidade de retenção de água (%)	-	-	-	<2,0
Carbonato de cálcio equivalente (% CaCO ₃)	-	-	-	81,30
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	541,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	-	-	-	<0,10
Humidade a 105 °C	26,80	-	-	5,50
Massa específica (g.cm ⁻³)	-	-	-	1,694
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	-	-	-	5,40
Perda por ignição a 550 °C (%)	-	-	-	3,60
Perda por ignição a 1000 °C (%)	-	-	-	43,10
Poder relativo de neutralização (%)	-	-	-	14,30
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	<8,20
Valor de reatividade (%)	-	-	-	14,10
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	-	-	-	105,50
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	-	-	-	1,10
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	2,0
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	-	-	-
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	-	-	-	<1,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-

Tabela IV.3_Continuação_Resultados dos resíduos industriais do apagador (grits) da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2013	2015
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	-	-	-	373,0
Cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	931,0
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	-	-	-
Cloreto (g Cl.kg ⁻¹)	-	0,384	0,297	0,011
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	-	-	-	<0,001
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	-	-	-
Enxofre (g S.kg ⁻¹)	-	2,70	2,40	3,97
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	6,80	5,90	9,90
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	-	-	-	0,57
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	0,81
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	-	-	-	0,50
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	-	-	-	1,10
Magnésio (mg Mg.kg ⁻¹)	-	-	-	<4,8
Óxido de magnésio (mg MgO.kg ⁻¹)	-	-	-	<8,0
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	16,65
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	-	-	-	0,022
Merúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	-	-	-
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	0,71	0,47	0,10
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	0,86	0,57	0,12
Silício (g Si.kg ⁻¹)	-	-	-	0,35
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	0,75
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	15,80	10,60	1,87
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	-	21,29	14,29	2,52
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	36,40	24,30	4,30
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	<0,17
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-

Tabela IV.4 Resultados dos eluatos dos resíduos do apagador (grits) da Empresa

Parâmetros	2009	2009	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
AOX (mg Cl.kg ⁻¹)	-	<0,30	-	<0,30	-	0,90	<0,30	-	<10,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	57	-	-	-	-	-	-	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	176,0	-	37,0	48,0	-	43,0	42,0	39,0	12,0
Condutibilidade elétrica a 25°C (mS.cm ⁻¹)	-	32	-	-	-	-	-	-	0,343
pH	12,3 a 20,0 °C	12,3 a 24,0 °C	12,4 a 19,0 °C	11,5 a 18,0 °C	-	12,0 a 14,0 °C	11,5 a 18,0 °C	11,9 a 24,0 °C	10,4 a 20,0 °C
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	89,60	-	33,0	11,50	-	26,40	28,10	31,60	1,68
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	4,64	4,77	1,81	0,41	-	1,22	1,33	1,51	0,32
Arsénio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	0,01
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	<1,20	-	<5,0	<5,0	-	<5,0	<5,0	<5,0	0,01
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,013	<0,013	-	<0,013	<0,013	0,028	<0,01
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,02
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	2014,0	2070,0	<400,0	<400,0	-	<400,0	408,0	940,0	11,0
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	0,01
Crómio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,50	<0,50	<0,20	<0,20	-	<0,20	<0,20	<0,20	0,01
Crómio hexavalente (mg Cr (VI).kg ⁻¹)	-	<0,12	-	-	-	-	-	-	-
Enxofre (g S.kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,10	-	-	-	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	2,80	-	-	-	-
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Molibdénio (mg Mo.kg ⁻¹)	<0,50	-	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	0,50	0,02
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,01
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,43	0,42	0,43	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,52	0,51	0,52	-
Selénio (mg Se.kg ⁻¹)	<0,10	-	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	-	-	-	5,90	-	-	-	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	13,50	-	-	-	-
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,10

Tabela IV.5 Resultados dos resíduos industriais das lamas de cal da Empresa

Parâmetros	2011	2012	2012	2013	2015
Capacidade de retenção de água (%)	-	-	-	-	<2,0
Carbonato de cálcio equivalente (%CaCO ₃)	-	-	-	-	95,70
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	435,0
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	31,0	-	-	-	-
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,19
Condutibilidade elétrica (mS.cm ⁻¹ (20°C))	-	-	1,43	-	-
Humidade a 105 °C (%)	-	-	20,0	-	23,5
Massa específica (g.cm ⁻³)	-	-	-	-	1,088
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	-	-	8,0	-	10,0
Perda por ignição a 550 °C (%)	-	-	-	-	24,60
Perda por ignição a 1000 °C (%)	-	-	-	-	58,40
pH	10,0 a 18,0 °C	-	11,9 a 20,0 °C	-	-
Poder relativo de neutralização (%)	-	-	-	-	94,30
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	3,2	-	-	-	-
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	<8,20
Teor em sólidos (g.kg ⁻¹)	-	-	800,0	-	-
Valor de reatividade (%)	-	-	-	-	97,90
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	-	-	-	-	96,30
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,65
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	1,20
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	-	-	-	-
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	-	-	8,0	-	<1,0
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-	-
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,013	-	-	-	-
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	-	-	398,70	-	367,0
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	-	-	557,80	-	513,40
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	995,40	-	916,0

Tabela IV.5_Continuação_ Resultados dos resíduos industriais das lamas de cal da Empresa

Parâmetros	2011	2012	2012	2013	2015	Parâmetros	2011	2012	2012	2013	2015
Carbono (g C.kg ⁻¹)	-	-	108,40	-	-	Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	-	-	3,90	-	18,0
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	-	-	-	-	Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	8,10	-	38,20
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	<400,0	62,0	-	100,0	44,0	Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,073
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	-	-	-	-	<0,001	Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<0,010	-	-	-	-
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<0,40	-	-	-	-	Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	-	-	-	-
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,20	-	-	-	-	Oxigênio (g O.kg ⁻¹)	-	-	191,50	-	-
Enxofre Total (g S.kg ⁻¹)	-	0,47	-	0,61	3,89	Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	<0,25	<0,25	<0,25	0,10
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	1,17	-	1,52	9,70	Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	<0,30	<0,30	<0,30	0,12
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,22	Silício (g Si.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,41
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,31	Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,87
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	<2,50	-	-	-	-	Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	9,50	9,60	4,30	7,40
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	-	-	2,80	-	2,40	Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	-	12,80	12,94	5,80	9,97
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	-	-	6,40	-	5,50	Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	21,90	22,10	9,90	17,0
Hidrogênio (g H.kg ⁻¹)	-	-	4,74	-	-	Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	<0,17
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	-	-	2,34	-	11	Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<0,40	-	-	-	-

Tabela IV.6 Resultados dos eluatos dos resíduos das lamas de cal da Empresa

Parâmetros	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	88,0	-	42,0	62,0	70,0	182,0	30,0
pH	11,0 a 24,0 °C	-	8,6 a 19,0 °C	10,3 a 14,0 °C	12,7 a 22,0 °C	12,5 a 24,0 °C	10,7 a 20,0 °C
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	16,80	-	1,26	7,60	43,5	37,0	5,60
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	1,53	-	<0,40	<0,40	0,86	<0,40	0,55
Antimônio (mg Sb.kg ⁻¹)	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,02
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	<5,0	-	<5,0	<5,0	<5,0	6,60	0,01
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,013	-	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,01
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,02
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	<400,0	-	<400,0	<400,0	<400,0	<400,0	40,0
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	0,03
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,20	-	<0,20	<0,20	0,37	<0,20	0,04
Enxofre Total (g S.kg ⁻¹)	-	<0,10	-	-	-	-	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	<0,25	-	-	-	-	-
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	<2,5	-	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,0
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<0,010	-	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,04
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,01
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	-	-	0,091	0,12	0,054	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	-	-	0,11	0,14	0,065	-
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,01
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	7,16	-	-	-	-	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	16,50	-	-	-	-	-
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,1

Tabela IV.7 Resultados dos resíduos industriais de cal da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2013	2015
Capacidade de retenção de água (%)	-	-	-	<2,0
Carbonato de cálcio equivalente (%CaCO ₃)	-	-	-	85,90
Carbonatos (g CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	174,0
Cloretos solúveis em água (g Cl.kg ⁻¹)	-	-	-	<0,10
Humidade a 105 °C (%)	<0,20	0,10	-	4,70
Massa específica (g.cm ⁻³)	-	-	-	0,931
Matéria orgânica (g.kg ⁻¹)	-	-	-	15,90
Perda por ignição a 550 °C (%)	-	-	-	18,10
Perda por ignição a 1000 °C (%)	-	-	-	31,10
Ponto inflamação (°C)	>200,0	-	-	-
Poder relativo de neutralização (%)	-	-	-	55,30
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	-	-	-	<8,20
Valor de reatividade (%)	-	-	-	56,40
Valor neutralizante (%CaCO ₃)	-	-	-	98,10
Alumínio (g Al.kg ⁻¹)	-	-	-	0,30
Óxido de alumínio (g Al ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	0,58
Arsénio (mg As.kg ⁻¹)	<2,50	-	-	-
Azoto total (g N.kg ⁻¹)	-	-	-	<1,0
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-
Cálcio (g Ca.kg ⁻¹)	-	-	-	474,0
Óxido de cálcio (g CaO.kg ⁻¹)	-	-	-	663,11
Carbonato de cálcio (g CaCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	1184,0
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<20,0	-	-	-
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	-	68,0	70,0	23,0
Cobalto (g Co.kg ⁻¹)	-	-	-	<0,001
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-
Crómio (mg Cr.kg ⁻¹)	<200,0	-	-	-

Tabela IV.7_Continuação_Resultados dos resíduos industriais de cal da Empresa

Parâmetros	2009	2012	2013	2015
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	-	0,15	0,49	3,66
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	0,37	1,22	9,14
Ferro (g Fe.kg ⁻¹)	-	-	-	0,13
Óxido de ferro (g Fe ₂ O ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	0,19
Fósforo (g P.kg ⁻¹)	-	-	-	5,0
Pentóxido de fósforo (g P ₂ O ₅ .kg ⁻¹)	-	-	-	11,0
Magnésio (g Mg.kg ⁻¹)	-	-	-	8,90
Óxido de magnésio (g MgO.kg ⁻¹)	-	-	-	14,80
Carbonato de magnésio (g MgCO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	30,86
Manganês (g Mn.kg ⁻¹)	-	-	-	0,070
Mercúrio (mg Hg.kg ⁻¹)	<5,0	-	-	-
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<100,0	-	-	-
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	<0,25	<0,25	0,091
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	<0,30	<0,30	0,11
Silício (g Si.kg ⁻¹)	-	-	-	0,75
Dióxido de silício (g SiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	1,60
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	9,10	2,02	8,24
Óxido de sódio (g Na ₂ O.kg ⁻¹)	-	12,26	2,72	11,11
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	21,0	4,66	19,0
Dióxido de titânio (g TiO ₂ .kg ⁻¹)	-	-	-	0,17
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<400,0	-	-	-

Tabela IV.8 Resultados dos eluatos dos resíduos de cal da Empresa

Parâmetros	2009	2009	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
Azoto amoniacal (mg NH ₄ .kg ⁻¹)	-	<15,0	-	-	-	-	-	-	-
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C.kg ⁻¹)	74,0	-	90,0	88,0	-	144,0	73,0	32,0	23,0
Condutibilidade elétrica a 25°C (mS.cm ⁻¹)	-	200,0	-	-	-	-	-	-	10,80
Fenóis (índice fenólico) (mg C ₆ H ₅ OH.kg ⁻¹)	0,26	0,30	<0,25	<0,25	-	0,32	<0,25	<0,25	<0,10
pH	12,7 a 20,0 °C	12,7 a 23,0 °C	12,8 a 19,0 °C	12,9 a 18,0 °C	-	12,9 a 13,0 °C	12,7 a 19,0 °C	10,0 a 24,0 °C	12,5 a 20,0 °C
Humidade a 105 °C (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	9,1
Sólidos Dissolvidos Totais (g.kg ⁻¹)	44,10	-	48,0	47,0	-	47,10	39,10	16,20	23,60
Sulfatos (g SO ₄ .kg ⁻¹)	<0,40	<0,40	<0,40	0,82	-	<0,40	<0,400	4,49	0,53
Antimônio (mg Sb.kg ⁻¹)	<0,05	-	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01
Arsênio (mg As.kg ⁻¹)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01
Bário (mg Ba.kg ⁻¹)	46,0	-	5,30	26,70	-	15,0	28,0	<5,0	9,20
Cádmio (mg Cd.kg ⁻¹)	<0,02	<0,02	<0,013	<0,013	-	<0,013	<0,013	<0,013	<0,01
Chumbo (mg Pb.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	3,9	-	0,55	<0,25	<0,25	<0,02
Cloreto (mg Cl.kg ⁻¹)	<400,0	<400,0	<400,0	<400,0	-	<400,0	<400,0	<400,0	39,0
Cobre (mg Cu.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	0,01
Crômio (mg Cr.kg ⁻¹)	<0,5	<0,5	<0,20	0,73	-	0,31	<0,20	<0,20	0,13
Crômio hexavalente (mg Cr(VI).kg ⁻¹)	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-
Enxofre total (g S.kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,38	-	-	-	-
Óxido sulfúrico (g SO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	0,94	-	-	-	-
Fluoreto (mg F.kg ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	-	<2,5	<2,5	<2,5	<2,0
Mercurio (mg Hg.kg ⁻¹)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela IV.8_Continuação_ Resultados dos eluatos dos resíduos de cal da Empresa

Parâmetros	2009	2009	2010	2011	2011	2012	2013	2014	2015
Molibdênio (mg Mo.kg ⁻¹)	2,50	-	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,01
Níquel (mg Ni.kg ⁻¹)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,01
Potássio (g K.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,083	0,025	0,279	-
Óxido de potássio (g K ₂ O.kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	0,099	0,030	0,340	-
Selênio (mg Se.kg ⁻¹)	<0,10	-	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,01
Sódio (g Na.kg ⁻¹)	-	-	-	-	25,50	-	-	-	-
Carbonato de sódio (g Na ₂ CO ₃ .kg ⁻¹)	-	-	-	-	58,80	-	-	-	-
Zinco (mg Zn.kg ⁻¹)	<1,0	<1,0	<0,40	<0,40	-	<0,40	<0,40	<0,40	<0,10